

# ESTUDO DE IMPREGNAÇÃO DE CATALISADOR E SUPORTE PARA USO EM MICROREACTORES PARA REAÇÕES DE REFORMA CATALÍTICA

**Palavras-Chave:** Impregnação, Catalisadores de níquel, Microreator

**Autores(as):**

**Verena Soares Bombonatti, FEQ – UNICAMP**

**Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, FEQ – UNICAMP**

**Letícia Maria Sampaio Barros, FEQ – UNICAMP**

**Bruna Gava Floriam, FEQ – UNICAMP**

**Aulus Roberto Romão Bineli, FEQ – UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

Atualmente, a sociedade está vivenciando um período de transição energética, com foco na utilização de fontes de energia renováveis. É nesse contexto, buscando reduzir emissões de carbono, que se destaca a importância do hidrogênio ( $H_2$ ) na matriz energética, com sua altíssima densidade de energia de 120 MJ/kg, podendo ser utilizado juntamente às células combustíveis para conversão de eletricidade (KOVAC, A; PARANOS, M; MARCIUS, D; 2021).

Apesar de o  $H_2$  cumprir com seu objetivo, existem questões de segurança atreladas à sua alta inflamabilidade e à corrosão de tanques de armazenamento (KAKAVAND, A. et al., 2023), tornando a geração de  $H_2$  local e descentralizada, a partir da reforma de uma molécula rica em  $H_2$ , uma alternativa bastante promissora. Nesse sentido, a amônia ( $NH_3$ ) representa um potencial carreador de hidrogênio, assim como o etanol e o metano. No caso da amônia, ela se destaca pela ausência de carbono em sua molécula, evitando a formação de  $CO_2$  ao ser craqueada. Além disso, o uso do  $NH_3$  em solução aquosa, formando o hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), facilita sua manipulação e reduz sua toxicidade.

Na reação de reforma, o uso microreatores é uma solução interessante para processos intensificados, que são bem atraentes devido à alta conversão de reagente e rendimento de  $H_2$  para geração em menor escala. Porém, essa área é muito nova e necessita de maiores estudos, inclusive no método de impregnação catalítica, onde é preciso selecionar o tipo de catalisador e suporte a serem utilizados, bem como otimizar a quantidade de material impregnado. Dessa forma, esse trabalho buscou estudar o processo de impregnações de catalisadores de níquel suportados em  $\gamma-Al_2O_3$ , os quais são bem comuns para as reações de reforma, buscando definir o método de impregnação e a carga catalítica depositada. Nesse estudo, as impregnações foram realizadas em placas de microcanais, considerando-se que os microreatores serão utilizados posteriormente para as reações de reforma de  $NH_4OH$ .

## METODOLOGIA:

Inicialmente, foram avaliadas as propriedades do material utilizado como suporte,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o qual precisa de boa estabilidade térmica para as reações de reforma em altas temperaturas, e de alta distribuição de poros, que é importante para a impregnação do catalisador. Nesse sentido, para a avaliação da estabilidade térmica do  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ele foi caracterizado por análises termogravimétricas junto com calorimetria de varredura diferencial (TGA/DSC, equipamento Mettler, LRAC/Unicamp) em atmosferas de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ . Já para a avaliação de área superficial e distribuição de poros do  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , foram feitas medidas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , utilizando o equipamento ASAP 2020 Plus da Micromeritics, LRAC/Unicamp pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Foi realizado o estudo com dois métodos diferentes de preparação da placa: impregnando o Ni e o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  simultaneamente (caso 1) ou realizando a suspensão da alumina como suporte e só depois, a impregnação do Ni (caso 2). Esses estudos são importantes para verificar a estabilidade e qualidade das deposições realizadas nas placas do microreator, as quais serão posteriormente testadas nas reações catalíticas, buscando otimizar os parâmetros operacionais de cada processo e determinar qual é mais eficiente em termos de produtividade de  $\text{H}_2$  e conversão do  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Os reatores de microcanais foram obtidos por tecnologia de impressão 3D, utilizando o método de impressão já desenvolvido pelo grupo de pesquisa (Número de Registro da Patente BR10201203232).

Para o caso 1, foi elaborada uma suspensão composta de 15% m/m de Ni e 85% m/m de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , às quais foram pesadas (calculando-se 21% m/m para o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e misturadas posteriormente com água (79% m/m de  $\text{H}_2\text{O}$ ). A suspensão foi agitada por um agitador mecânico sob temperatura de 100 °C por aproximadamente 1h30, até remoção da maior fração da água. Depois disso, foi levada a uma estufa a 80 °C por 3h, até a remoção completa da umidade, quando o pó foi macerado e então levado à mufla para ser calcinado a 450°C por 4h para a formação do  $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ . Preparou-se uma suspensão composta em 15% m/m por essa mistura de  $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ , 6% m/m de Acetato de Polivinila (PVA) e ~79% m/m de água. A impregnação da suspensão preparada foi realizada com pinceladas no corpo de prova (Figura 1), que foi levado novamente para a calcinação por mais 4 horas a 600 °C.

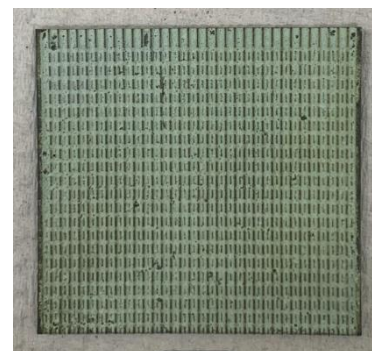


Figura 1 – Corpo de prova preparado pelo método 1, já calcinado. Fonte: A autora (2024).

Para o caso 2, foi elaborada uma suspensão de 15% m/m  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (suporte), 79% m/m  $\text{H}_2\text{O}$  e 6% m/m PVA, à qual foi depositada no corpo de prova também por meio de pinceladas e depois levados à calcinação em 600°C, por 4 horas. Assim, sua deposição foi feita com uma pipeta inclinada, através do espalhamento das gotas pelo corpo de prova por capilaridade (Figura 2). Após esse processo, as placas foram levadas para calcinação por 4 horas a 600 °C.

Ao todo, foram preparadas 8 placas, 4 com o primeiro método e 4 com o segundo, das quais 2 foram elaboradas com 2 camadas de suporte, com calcinação entre a impregnação de cada uma, de modo a se obter uma aderência melhor. Essa diferenciação foi realizada para que fosse possível



Figura 2 - Deposição da fase ativa para o caso 2. Fonte: A autora (2024).

observar mais claramente a diferença entre os processos e a influência da adição de mais uma camada. Após o posicionamento da placa dentro do microreator, o catalisador depositado encontra-se na forma de óxido de níquel e, portanto, deve ocorrer sua redução, o que foi feito com a passagem de uma mistura gasosa composta por 20%  $H_2$  e 80%  $N_2$  a 350 °C por 2h, para formação do Ni metálico ( $Ni/\gamma-Al_2O_3$ ), antes de efetuar a reação de reforma com  $NH_4OH$ . As placas preparadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), utilizando o equipamento Thermoscientific Quattro S acoplado ao detector Everhart Thornley (ETD). Com as placas prontas, foram

realizadas já algumas reações de reforma iniciais, porém ainda é necessário otimizar o aparato experimental antes de prosseguir com o restante das reações.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As análises de TGA/DSC do suporte  $\gamma-Al_2O_3$  está apresentada na Figura 3 para as atmosferas de  $O_2$  e  $N_2$ , respectivamente. Entre 200 e 250 °C, vê-se um pico de caráter exotérmico, que indica a dessorção de um componente advindo da síntese do suporte, justificando a perda de massa nesse ponto (SILVA, 2020). Mais adiante, é visto um ombro entre 700 e 800 °C para os picos de DSC em ambos os gráficos, o que pode ser devido à mudança de fase da  $\gamma-Al_2O_3$ , indicando a estabilidade do suporte em altas temperaturas (FENG, K. et al., 2020). Essa análise foi de suma importância para observar que é necessário realizar um pré-tratamento térmico nesse material em temperaturas acima de 250 °C, para liberar qualquer resquício de solvente adsorvido. Portanto, foi definido que antes do uso do  $\gamma-Al_2O_3$  para impregnação das placas, ele passaria por um pré-tratamento em mufla a 300 °C por 2h.

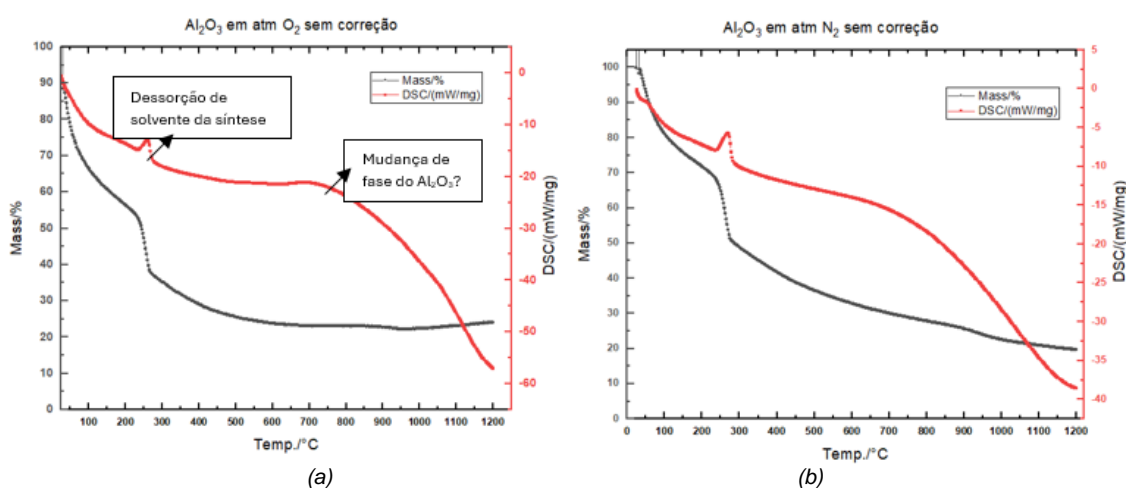


Figura 3 - Gráfico de Porcentagem de variação mássica por temperatura pelo TGA e análise DSC em atmosferas de (a)  $O_2$  e (b)  $N_2$ .

Já para as análises de adsorção e dessorção de  $N_2$ , foram obtidos os valores de área superficial, largura média e volume de poros. Pela Tabela 1 fica claro que o suporte  $\gamma-Al_2O_3$  tem alta área superficial e boa distribuição e volume de poros, sendo suficientes para a deposição dos catalisadores.

Dados BET $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Área Superficial	260.779 m <sup>2</sup> /g
Largura Média dos poros	146.496 nm
Volume do poro	0.477 cm <sup>3</sup> /g

Tabela 1 - Dados obtidos pelo BET.

Com o objetivo de confirmar a qualidade de impregnação das placas e a composição presente nas mesmas, foram realizadas caracterizações de MEV e EDS. De acordo com as medidas de MEV, é possível observar que apesar da boa aderência do material impregnado para todos os casos de deposição, as camadas não ficaram com o aspecto totalmente uniforme, com a presença de algumas rachaduras (craqueamento) para a alumina pura depositada (Fig. 4 a) e a primeira camada de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada pelo método 2 (Fig. 5 a). É possível que a presença de rachaduras se deva ao excesso de PVA, que é eliminado na fase de calcinação das amostras, liberando CO<sub>2</sub>. Logo, pequenos ajustes devem ser feitos na composição da suspensão para as próximas placas. De forma interessante, é visto que a adição de mais uma camada de deposição no caso 2 (Fig. 5 b), melhora a uniformidade de deposição e diminui o número de rachaduras. Já para uma única camada de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizada pelo método 1 (Fig. 4 b), observa-se a presença de alguns aglomerados do material depositado, pois o mesmo necessitaria de maior maceração para melhorar sua homogeneidade antes de ser impregnado.

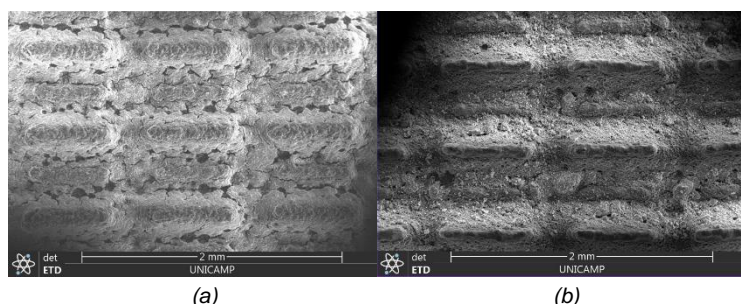


Figura 4 - Imagens obtidas pelo MEV para (a) 1 camada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura; (b) 1 camada de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método 1 após calcinação.

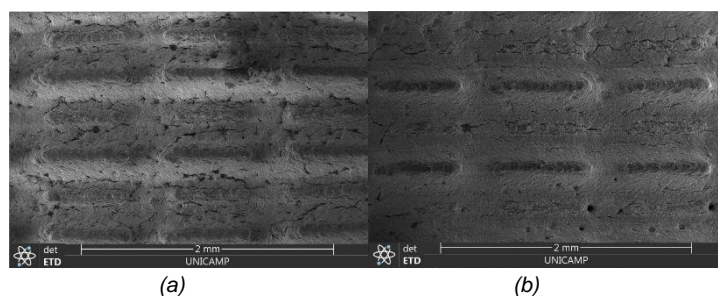


Figura 5 - Imagens obtidas pelo MEV para NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método 2 (impregnação separada) para (a) 1 camada e (b) 2 camadas.

Já pela caracterização elementar das placas por EDS, conforme evidenciado pela figura 6, é notada a presença tanto do alumínio (proveniente do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como do catalisador Níquel. Pela distribuição de massas, viu-se que a porcentagem mássica de Ni nas placas foi de ~12%, o que está próximo do valor calculado para deposição. Além disso, essas análises foram realizadas após a calcinação das amostras, o que indica que o catalisador está na fase de NiO, portanto espera-se um aumento geral na porcentagem mássica de Ni após a sua redução.



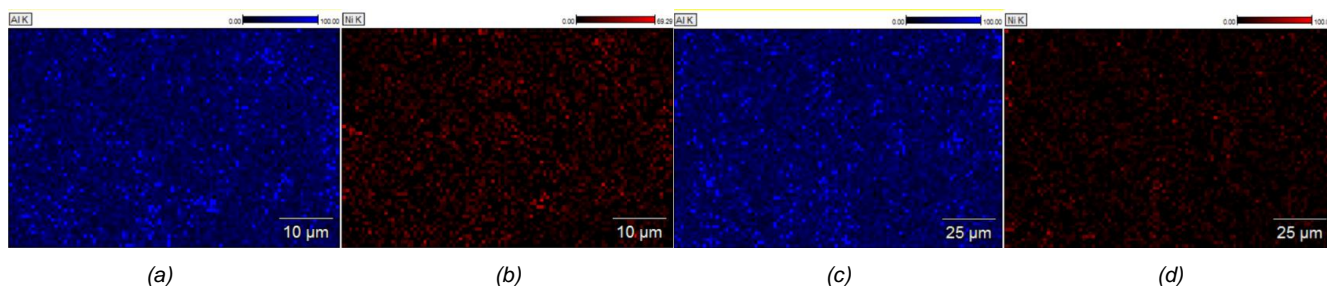


Figura 6 - Imagens obtidas por EDS para 2 camadas de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método 1 (a,b) e 2 camadas de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método 2 (c,d).

Por fim, para testar os materiais preparados nas reações práticas de reforma de NH<sub>4</sub>OH, foi montado o microreator utilizando as plaquinhas impregnadas pelo método 1 (NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnado junto), porém os resultados foram afetados por uma contaminação da linha. Logo, preferiu-se evidenciar apenas a análise qualitativa das impregnações por agora, mas vale ressaltar que a produção de H<sub>2</sub> foi confirmada pelo cromatógrafo durante as reações e que o aparato experimental está sendo ajustado para testes futuros.

## CONCLUSÕES:

O intuito deste projeto é estudar a reação de reforma catalítica da amônia em microreatores e, conseqüentemente, avançar no projeto de pesquisa que visa implementar esse sistema acoplado com células combustíveis. Assim, a realização das impregnações de ambos, o suporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o catalisador de níquel, permitiu uma análise com relação aos métodos de aplicação, bem como proporção da suspensão. Assim, apesar das reações de reforma em si terem sido bem-sucedidas a altas temperaturas, ainda não foi possível quantificar os produtos, porém por meio do MEV e EDS concluiu-se que ambos os casos, 1 e 2 foram bem sucedidos. Para a próxima etapa do projeto, mais estudos com relação às proporções ideais de catalisador, suporte e PVA serão feitos, bem como cálculos de rendimento e eficiência para a produção de hidrogênio com esse tipo de catalisador e suporte.

## BIBLIOGRAFIA

- FENG, Kaizhong. et al. The synthesis of urchin-like  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical microspheres from Al foils and its rapid adsorption ability towards Congo red. **Materials Research Express**, v. 7, n. 3, 2020
- KAKAVAND, Ali. et al. Techno-economic assessment of green hydrogen and ammonia production from wind and solar energy in Iran. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, p. 14170-14191, 2023
- KOVAC, Ankica; PARANOS, Matej; MARCIUS, Doria. Hydrogen in energy transition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 16, p. 10016–10035, 2021
- SILVA, David. **Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares mesoporosas a base de óxido de alumínio**. Dissertação de mestrado — Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 69 p. 2020.