

Contribuições para a Química do C1: avanços no acoplamento oxidativo do CH₄, hidrogenação do CO₂ a álcoois superiores e aplicação de catalisadores obtidos por impressão 3D

Fabio Souza Toniolo

¹Programa de Engenharia Química – PEQ/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro CEP 21941-972, RJ, Brasil. E-mail: toniolo@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - No cenário atual de descarbonização e incentivo à produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos neutros em carbono, a Química do C1 ganha relevância em virtude do incentivo para se utilizar CO₂, CH₄ e biometano para produção de hidrocarbonetos e oxigenados de alto valor agregado. Apresentamos aqui nossas contribuições nas reações de: (i) acoplamento oxidativo do metano (OCM), ao elucidar importantes relações de estrutura-atividade muito debatidas na literatura com auxílio de técnicas avançadas como XANES e espectroscopia Raman em condições *in situ* e *operando*; (ii) hidrogenação de CO₂ a álcoois superiores, ao mostrar que o ajuste adequado nas propriedades estruturais e redox do catalisador K-Co-Cu-Al e também nas condições de reação (temperatura, velocidade espacial e razão H₂/CO₂) são capazes de inibir a formação de produtos indesejados (metanol, CO, CH₄) e maximizar os rendimentos em etanol e propanol. Por fim, demonstramos uma nova linha de atuação que consiste na aplicação de catalisadores obtidos por impressão 3D na reação modelo de reforma seca do metano, com resultados preliminares promissores em termos de deposição e aderência da fase ativa ao substrato 3D que abrem caminhos para novas aplicações na catálise.

Palavras-chave: Acoplamento oxidativo do metano, Hidrogenação de CO₂, Álcoois superiores, Reforma seca de metano, Manufatura aditiva, Catalisadores 3D.

ABSTRACT - In the current scenario of decarbonization and incentive for the production of carbon-neutral synthetic fuels and chemicals, C1 Chemistry gains relevance due to the encouragement to use of CO₂, CH₄, and biogas for the production of high-value hydrocarbons and oxygenates. Here, we present our contributions in the following reactions: (i) oxidative coupling of methane (OCM), elucidating important structure-activity relationships widely debated in the literature with the aid of advanced techniques such as XANES and Raman spectroscopy under *in situ* and operating conditions; (ii) hydrogenation of CO₂ to higher alcohols, showing that the appropriate adjustment of the structural and redox properties of the K-Co-Cu-Al catalyst, as well as reaction conditions (temperature, space velocity, and H₂/CO₂ ratio), can inhibit the formation of undesired products (methanol, CO, CH₄) and maximize yields in ethanol and propanol. Finally, we demonstrate a new line of research involving the application of 3D printed catalysts in the model reaction of dry reforming of methane, with promising preliminary results in terms of deposition and adherence of the active phase onto the 3D substrate, opening pathways for new catalytic applications.

Keywords: CO₂ hydrogenation, higher alcohol production, Co-based catalyst, Cu-based catalyst, Bimetallic catalyst.

Introdução

A química do carbono (C1) refere-se à química da síntese de uma série de importantes produtos químicos e combustíveis a partir de compostos contendo um átomo de carbono, como CO, CO₂, CH₄ e CH₃OH, cujas fontes primárias são o carvão, gás natural, biomassa ou resíduos orgânicos (1). A conversão catalítica de C1 é um processo de extrema relevância na indústria química em função das inúmeras implicações ambientais e energéticas.

A conversão industrial do metano normalmente ocorre por meio de rotas indiretas, que requerem a etapa intermediária de produção de gás de síntese (CO+H₂) por meio de reações de reforma, para em seguida se obter olefinas, gasolina, diesel ou oxigenados por meio da Síntese Fischer-Tropsch (SFT). Além disso, o gás de síntese pode ser convertido em metanol e depois em olefinas, gasolina ou aromáticos. No entanto, a sequência de inicialmente oxidar o metano a gás de síntese e depois converter o CO a um produto desejável tem várias desvantagens. Em primeiro lugar, os processos de reforma

do metano consomem muita energia e requerem altas temperaturas e pressões (15-40 atm, 900-1200 K) (2). Em segundo lugar, o H_2 usado na SFT é tipicamente obtido pelo craqueamento da nafta, que emite enormes quantidades de CO_2 . Finalmente, os processos de reforma do metano e SFT apresentam problemas operacionais, como formação de coque e sinterização, que levam à desativação do catalisador (3).

Por outro lado, as rotas diretas de conversão de metano não envolvem a produção de gás de síntese e se tornam mais baratas e simples, mas não necessariamente viáveis técnico-economicamente. Essas rotas podem ser não oxidativas, tais como metano a olefinas, aromáticos e hidrogênio, e a desidroaromatização do metano, ou oxidativas como o acoplamento oxidativo de metano (OCM). Embora as rotas não oxidativas ofereçam algumas vantagens, como potencial operação em áreas remotas, pois não são necessários reagentes e não há riscos de explosão ou emissão de CO_x devido à ausência de oxigênio, elas apresentam desvantagens como a necessidade de alta temperatura, formação de coque, problemas de estabilidade do catalisador e baixa conversão de metano (4). Já a rota oxidativa OCM ocorre em condições operacionais mais amplas, temperaturas mais baixas e conversões de metano mais altas. O OCM converte diretamente metano em etano e etileno (hidrocarbonetos C_2), sendo o etileno um importante bloco de construção para produzir vários produtos químicos e polímeros (5).

1. Acoplamento do metano

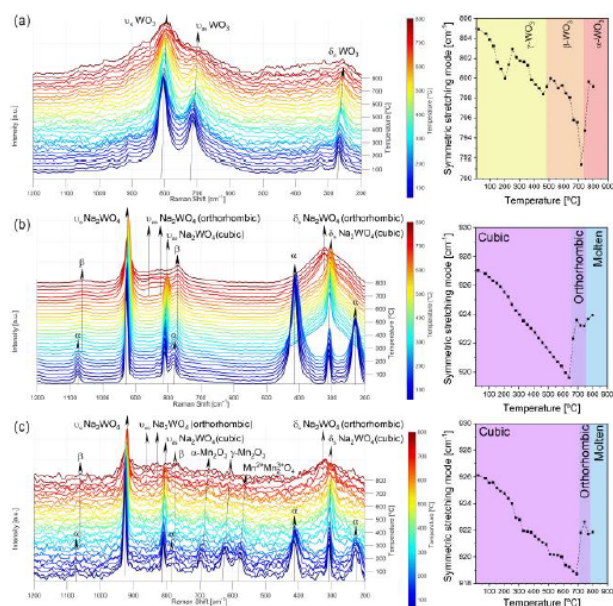
Em 2013 publicamos um estudo sobre o acoplamento não oxidativo do metano em catalisadores de Pd suportados em Al_2O_3 , preparados pelos métodos de coprecipitação e coloidal, resultando em nanopartículas com uma estreita faixa de tamanho de partícula de 0,8–1,4 nm e 6–15 nm, respectivamente (6). As propriedades de adsorção da amostra de Pd/ Al_2O_3 preparada por coprecipitação e também o TOF aumentaram cerca de 3 vezes com o aumento da temperatura de adsorção em comparação com a amostra coloidal. Esta observação indica a existência de uma sensibilidade à estrutura, ou seja, um efeito do tamanho das nanopartículas de Pd sobre a adsorção de metano. Um tamanho de cluster de Pd crítico abaixo de 1,4 nm é necessário para que a adsorção e ativação do metano ocorram de forma mais efetiva.

Em seguida, investimos em um estudo sobre o acoplamento oxidativo do metano (OCM) que resultou em um *overview* sobre os métodos catalíticos e tecnologias de reatores para o conversão direta de metano via rota OCM, que é um tema relevante cientificamente e economicamente, pois uma vez implementada industrialmente, esta rota pode permitir a exploração da crescente disponibilidade de biogás e também das novas reservas de gás natural (7). Em tal publicação, discutimos

os desafios para o progresso industrial da rota OCM, analisando as limitações termodinâmicas e cinéticas inerentes que levam aos baixos rendimentos a C_2 . OCM apresenta problemas de seletividade porque os compostos de oxidação profunda (CO_x) são mais estáveis termodinamicamente e são produzidos mais rapidamente do que os desejáveis hidrocarbonetos C_2 (etano e etileno) em temperaturas extremas típicas ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$), que são necessárias para ativar a molécula de metano altamente estável. A partir de uma análise sistemática da literatura, apresentamos uma breve triagem dos catalisadores OCM: o $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$, óxidos de terras raras e aqueles dopados com metais alcalinos e alcalino-terrosos. O *overview* se concentra em explicar a relação entre as propriedades eletrônicas do catalisador e a ativação do metano e oxigênio em fase gasosa, abrangendo fundamentos a serem considerados para se projetar catalisadores de OCM mais eficientes, como a ativação da ligação C-H, ajuste das propriedades eletrônicas de catalisadores óxidos e espécies ativas de oxigênio. Discutimos especialmente o entendimento atual do catalisador $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$ e evidenciamos as discussões controversas e consolidadas da literatura, assim como estudos avançados *in situ/operando*, e o projeto de novas configurações de reatores e a possibilidade de incorporar catalisadores altamente seletivos neles.

Posteriormente contribuimos com um estudo fundamental focado na investigação da estrutura dos sítios W e Mn nos catalisadores 2%Mn-5% Na_2WO_4/SiO_2 , 5% Na_2WO_4/SiO_2 e 3,1% WO_3/SiO_2 (% em massa) para OCM em condições ambiente, *in situ* e *operando* via DRX e espectroscopias Raman e XANES, ajudando a elucidar a natureza dos sítios ativos deste complexo catalisador tão discutido na literatura (8). Em suma, as principais conclusões do estudo mostraram que as fases cristalinas identificadas a temperatura ambiente se transformam durante o aquecimento: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha-WO_3$, $\alpha \rightarrow \beta$ -cristobalita e cúbico $\rightarrow$ ortorômbico $\rightarrow$ *molten*- Na_2WO_4 , e isso foi possível de ser evidenciado, pois diferente de outros trabalhos da literatura, nós avaliamos o catalisador em condições relevantes de temperatura e velocidade espacial utilizando Raman e XANES. A ordem de ligação dos sítios W com simetria octaédrica (O_h) e tetraédrica (T_d) muda durante as transições $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha-WO_3$ e cúbico $\rightarrow$ ortorômbico $\rightarrow$ *molten*- Na_2WO_4 , respectivamente. Essas variações ocorrem devido a mudanças no grau de distorção dos sítios W, pois todas as amostras preservam o estado de oxidação W^{6+} no aquecimento. Os sítios O_h-W^{6+} são inativos e os sítios T_d-W^{6+} são menos distorcidos e mais ativos na presença dos sítios O_h-Mn^{3+} . Os sítios T_d-W^{6+} e O_h-Mn^{3+} continuam presentes mesmo se o aquecimento é feito sob uma mistura de gases OCM e efetuam reações OCM em estado estável.

A estrutura do catalisador $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$ é dependente da temperatura e, portanto, associar o desempenho do catalisador em OCM com as fases



crystalinas observadas em temperatura ambiente, como geralmente acontece na literatura, é inadequado. Os resultados de TPO-DRX *in situ* mostraram que as fases cristalinas identificadas em $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ e WO_3/SiO_2 em temperatura ambiente não existem em condições de OCM a altas temperaturas ($> 700^\circ\text{C}$). As transições de fase $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha\text{-WO}_3$; $\alpha \rightarrow \beta\text{-cristobalita}$; e cúbica $\rightarrow$ ortorrômbica $\rightarrow$ *molten*- Na_2WO_4 ocorrem quando o catalisador é aquecimento para trabalhar nas temperaturas de OCM.

Sob aquecimento, os difratogramas quase não mudaram até 400°C , quando os três picos em $32^\circ < 2\theta < 34^\circ$ exibiram intensidade similar, sugerindo a presença da fase ortorrômbica (Pnma) $\beta\text{-WO}_3$. Um padrão de difração distinto caracterizado por dois picos em $2\theta = 22,88^\circ$ e $23,87^\circ$ e $2\theta = 33,23^\circ$ e $33,84^\circ$ foi observado a 650°C , sugerindo a presença da fase tetragonal (P4/ncc) $\alpha\text{-WO}_3$, Figura 1. Espectros de TPO-Raman de (a) WO_3/SiO_2 , (b) $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ e (c) $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$.

que permanece estável até 800°C . Estas transições de fase induzidas pela temperatura $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha\text{-WO}_3$ são reversíveis. A temperaturas baixas, os catalisadores contendo Na (ou seja, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$) exibiram reflexões relacionadas à fase cúbica (Fd-3m) Na_2WO_4 e duas fases de sílica cristalina: α -cristobalita tetragonal (P4121) e tridimita ortorrômbica (I212121). Ambas as fases de sílica foram formadas pela cristalização induzida por Na da sílica amorfa durante a calcinação. Além disso, $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ exibe um pico de difração de baixa intensidade em $2\theta \sim 33,02^\circ$ atribuído a Mn_2O_3 (bixbita) ou $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ (braunita). O pico foi atribuído à fase Mn_2O_3 , com base em seu espectro Raman.

Os picos de difração da tridimita não mudaram sob aquecimento, e a fase α -cristobalita se transformou em β -cristobalita. Os picos a $2\theta = 22,02^\circ$; $28,49^\circ$; $31,49^\circ$, e $36,16^\circ$ da α -cristobalita desapareceram, enquanto picos a $2\theta = 21,46^\circ$ e $35,40^\circ$ da β -cristobalita (Fd-3m) apareceram e permaneceram estáveis acima de 200°C . As reflexões da fase Mn_2O_3 permanecem estáveis até 800°C . Em relação a Na_2WO_4 , a fase cúbica se transformou em ortorrômbica em aproximadamente 600°C . Acima de 650°C , as reflexões de Na_2WO_4 desapareceram, sugerindo sua fusão (*melting*) e o surgimento da fase denominada *molten*. A estrutura dos sítios de W acima de 650°C não podem ser determinadas por DRX; mas felizmente tais sítios podem ser monitorados por espectroscopia Raman.

As análises por TPO-Raman *in situ* (Figura 1) mostraram que os sítios $\text{O}_h\text{-W}^{6+}$ em WO_3/SiO_2 e o $\text{T}_d\text{-W}^{6+}$ em $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ passaram por mudanças estruturais durante essas transições de fase, como evidenciado pelo deslocamento da banda ν_s . Este último pode ser devido à variação na ordem de ligação dos sítios W por mudanças em seu estado de oxidação e/ou grau de distorção.

Investigação por XANES a partir de medidas *in situ* nas bordas do W-L₃ e Mn-K foram realizadas na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil) pouco antes do UVX ser desativado, e os resultados indicaram que o deslocamento da banda de vibração ν_s é devido a mudanças no grau de distorção em vez de estado de oxidação, que permanece inalterado (W^{6+}), como pode ser consultado mais detalhadamente em (8). Além disso, espectros XANES *in situ* confirmaram a presença de sítios $\text{O}_h\text{-Mn}^{3+}$ em $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mesmo em temperaturas relevantes de OCM, o que reduz a distorção dos sítios $\text{T}_d\text{-W}^{6+}$ na fase Na_2WO_4 *molten* comparada com $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Finalmente, os testes catalíticos confirmaram que os sítios $\text{O}_h\text{-W}^{6+}$ não são ativos, e a presença dos sítios $\text{O}_h\text{-Mn}^{3+}$ e, portanto, os sítios $\text{T}_d\text{-W}^{6+}$ menos distorcidos, torna o catalisador $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mais reativo à ativação do metano.

2. A hidrogenação de CO_2 a álcoois superiores

A reação de hidrogenação de CO_2 tornou-se uma alternativa promissora para os atuais desafios ambientais e energéticos, pois pode transformar o CO_2 , resultante de atividades industriais, em produtos de valor agregado e matéria-prima (9). Esta reação leva a vários produtos diferentes, como CO, CH_4 – ambos indesejados na maioria dos casos –, hidrocarbonetos C_2^+ (HC), metanol e álcoois C_2^+ , também conhecidos como álcoois superiores (HA, *higher alcohols*), entre outros.

Cada produto tem seus prós, contras e desafios. Álcoois superiores (HA), por exemplo, são desejáveis quando a aplicabilidade, densidade de energia, segurança e sustentabilidade são consideradas (10). Além disso, um

esforço acadêmico contínuo consiste em ajustar a natureza do catalisador e as condições de reação para maximizar os produtos desejados.

Nesse sentido, nós estamos investigando o efeito de alguns parâmetros envolvidos na preparação de catalisadores contendo K-Co-Cu-Al e algumas condições de reação sobre a seletividade e rendimento em HAs na reação de hidrogenação de CO₂. O Cu pode ser usado para formar ligas à base de Co, pois pode promover a inserção de CO durante a reação e inibir a clivagem da ligação C-O. Os metais alcalinos, especialmente o K, por sua vez, podem doar elétrons para sítios de Co e são amplamente utilizados como promotores de basicidade. O catalisador K-Co-Cu-Al foi preparado pelo método de coprecipitação modificado (11) e avaliado na hidrogenação de CO₂ em um reator de leito fixo contínuo feito de aço inoxidável. Antes da reação, as amostras foram reduzidas *in situ* em 4 diferentes temperaturas (250, 300, 400 e 500 °C) por 30 min em H₂ puro. Os testes catalíticos iniciais foram realizados a 250 °C e 30 bar sob fluxo de H₂/CO₂/N₂ (razão molar: 3/1/0,25) com GHSV = 14200 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ por 24 h. Posteriormente, investigamos diferente razão H₂/CO₂ (H₂/CO₂ = 1.5). O desempenho catalítico foi expresso por conversão de CO₂ (X_{CO2}), seletividade a produtos com carbono (S_i), e rendimento (STY_i, do inglês *space-time yield*).

O efeito do pré-tratamento de redução em H₂ é mostrado na Figura 2. Estes resultados são inéditos e ainda não foram publicados em periódicos até o momento. Notou-se que o aumento da temperatura de redução para 400 °C levou a um aumento na conversão de CO₂ e na seletividade para os produtos de interesse. Por outro lado, após redução a 500 °C, observamos uma diminuição na conversão de CO₂ e na seletividade para HCs e oxigenados. É provável que acima de 400 °C, a redução aumente a relação Co⁰/Co^{δ+}, conforme evidenciado por DRX *in situ* (resultados não mostrados aqui), o que pode dificultar a atividade do catalisador, pois conforme relatado (12), uma razão ideal de Co⁰/Co^{δ+} é necessária para ajustar a atividade e a seletividade de um catalisador à base de cobalto na reação de hidrogenação de CO₂ (12, 13). Observou-se que a temperatura de redução de 400 °C levou ao maior rendimento em etanol, i.e., STY_{etanol} = 1,55 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.

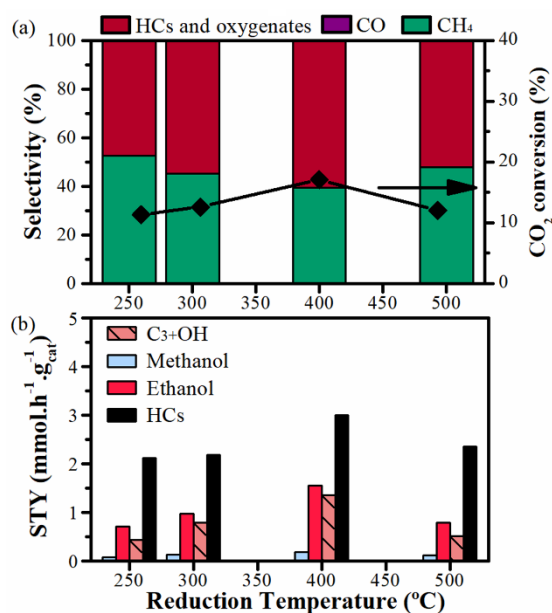


Figura 2. Efeito da temperatura de redução (pré-tratamento) sobre a seletividade e rendimento. C3+OH corresponde a propanol, isopropanol e outros C3+ oxigenados; HCs significa hidrocarbonetos C2+.

Uma vez determinada a temperatura que maximiza a produção de álcoois superiores (etanol e propanol), os catalisadores foram reduzidos nessa temperatura (400 °C) e o efeito da velocidade espacial, GHSV, também foi avaliado. Sob GHSV = 14200 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (300 mg de catalisador) o STY_{etanol} foi igual a 1,55 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹, mas sob GHSV = 10625 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (400 mg de catalisador) o STY_{etanol} resultou em 2,4 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.

O aumento da velocidade espacial dificulta a inserção de CO, que tem taxa de reação mais lenta do que as reações de acoplamento e hidrogenação C-C; portanto, a formação de álcoois superiores pode ser aumentada pela diminuição da velocidade espacial. Por outro lado, diminuir muito a velocidade espacial pode levar a uma diminuição do rendimento (14).

Por fim, avaliamos o efeito da razão molar H₂/CO₂, comparando o valor usual de 3 com 1,5. A Figura 3 mostra um decréscimo de conversão de CO₂ de 17,1% para 12,2% ao reduzir a razão H₂/CO₂ de 3 (3:1) para 1,5 (3:2). No entanto, diminuir a razão H₂/CO₂ equivale a diminuir a alimentação de H₂ e aumentar CO₂, ou seja, na razão H₂/CO₂ de 1,5, 60% mais CO₂ é alimentado ao reator do que na razão H₂/CO₂ de 3, o que acaba por causar um aumento na quantidade de CO₂ convertido, fazendo o rendimento STY_{etanol} aumentar de 1,55 para 3,1 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (praticamenteo dobro). Além disso, com essa diminuição, a seletividade do CH₄ também diminuiu de 39,5% para 22,5%, o que é muito desejável.

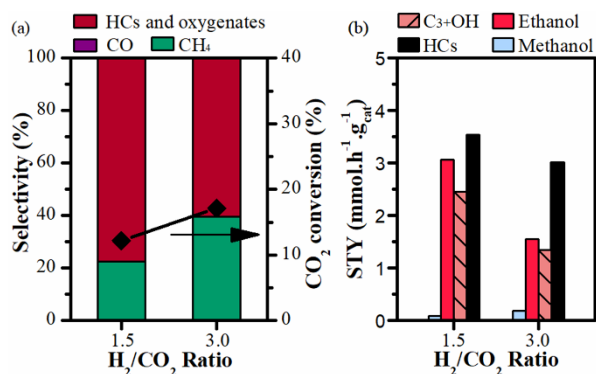


Figura 3. Efeito da razão H_2/CO_2 sobre a seletividade e rendimento. C_3+OH corresponde a propanol, isopropanol e outros C_3+ oxigenados; HCs significa hidrocarbonetos C_2+ .

No melhor do nosso conhecimento, o catalisador K-Co-Cu-Al, apresenta em ambos os casos ($GHSV=10625 \text{ mL.h}^{-1}.g_{cat}^{-1}$ ou razão $H_2/CO_2=1.5$) uma das seletividades e rendimentos mais baixos para produtos indesejados e maiores seletividades e rendimentos para álcoois superiores (etanol e propanol) na literatura atual (14, 15-18).

3. Catalisadores obtidos por impressão 3D como potencial de inovação em catálise: aplicação na reforma de CH_4 com CO_2

A impressão 3D está mudando a forma de projetar e fabricar objetos ao transformar modelos digitais em modelos sólidos. Também conhecida como manufatura aditiva revolucionária, a impressão 3D também tem impacto na catálise com seu progresso contínuo. Atualmente, a tecnologia de impressão 3D está sendo combinada com algumas reações e processos catalíticos relacionados (19,20).

Ao se utilizar a manufatura aditiva como ferramenta para produzir catalisadores, é possível projetar o leito catalítico com geometrias e microcanais complexos, os quais são de difícil preparo por métodos tradicionais (21); além disso, é possível utilizar matérias-primas que permitam a obtenção de catalisadores com composições específicas, diminuindo a necessidade de uma incorporação adicional e também contribuindo para a redução de desperdícios e recursos, com menor consumo de energia.

No campo da catálise, a impressão 3D pode ser utilizada na fabricação direta de catalisadores com arquitetura ideal, ou seja, boa qualidade de acabamento e detalhes, com a possibilidade de aplicações em diversas reações catalíticas. Estruturas cerâmicas são amplamente utilizadas em catálise por vários motivos (resistência mecânica e térmica, por exemplo) e, agora, a impressão 3D permite expandir a aplicação de estruturas monolíticas cerâmicas preparadas por diferentes tecnologias de manufatura aditiva.

Por outro lado, estruturas metálicas de microcanais também apresentam vantagem, pois são estruturas naturalmente condutoras, ou seja, o aquecimento de um leito catalítico metálico pode ser feito por indução eletromagnética em vez de convecção, radiação ou chama, que requer a combustão de gás natural com as consequentes emissões de CO_2 . As principais vantagens de um leito catalítico aquecido por indução durante um processo de reação podem ser resumidas como: (i) as taxas de reação podem ser maximizadas, visto que a indução funciona rapidamente; (ii) o processo de aquecimento funciona com eficiência energética de até 90% da energia aplicada; (iii) o padrão de aquecimento é reprodutível e consistente, o controle preciso da temperatura fornece resultados uniformes; (iv) na indução, o reator e o leito catalítico a serem aquecidos nunca entram em contato direto com uma chama ou elemento de aquecimento; (v) os sistemas de aquecimento por indução não queimam combustíveis fósseis tradicionais, logo, a indução é um ambiente limpo com um processo não poluente que contribuirá para o processo de descarbonização. Além disso, um sistema de indução melhora as condições de trabalho dos funcionários em uma indústria, eliminando a fumaça, o calor, as emissões nocivas e o ruído. O aquecimento é seguro e eficiente, sem chamas e sem expor o operador ao perigo. Materiais não condutores não são afetados e podem ser localizados próximos à zona de aquecimento sem danos; (vi) utilizar indução eletromagnética para aquecimento significa melhorar a operação e manutenção, evitando paradas de produção, reduzindo o consumo de energia e aumentando o controle de qualidade de reatores e catalisadores.

Neste sentido, iniciamos em nosso grupo de pesquisa uma investigação de estruturas monolíticas metálicas obtidas por impressão 3D como suporte catalítico na reforma seca do metano (DRM), a qual utiliza dois gases de efeito estufa, CO_2 e CH_4 , para produzir uma mistura de gás de síntese de CO e H_2 , que é um precursor importante para a produção de uma variedade de produtos químicos valiosos e combustíveis líquidos. Os resultados aqui mostrados são inéditos e ainda não foram publicados em periódicos.

O método de deposição da fase ativa sobre o monolito metálico de inonel consistiu primeiro na deposição de alumina como suporte secundário pelo método do *washcoating*. Os monolitos foram imersos na suspensão de $\gamma-Al_2O_3$ por 2 min, o excesso de líquido foi removido a $100^\circ C$ por 30 min e repetiu-se o procedimento algumas vezes.. Então, os monolitos foram calcinados em mufla com ar estático a $600^\circ C$ por 6 h, sob taxa de $2^\circ C/min$. Os monolitos revestidos com $\gamma-Al_2O_3$ foram imersos em solução 2M de nitrato de níquel hexahidratado por 1 h e, então, calcinados novamente sob mesmo tratamento térmico para obter a fase óxida.

De posse da peça depositada, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. Além disso, realizou-se um estudo

comparativo entre as peças de Ni/Al₂O₃ depositado sobre a estrutura de inonel obtida por impressão 3D, um catalisador comercial de Ni/Al₂O₃ em pó e uma peça cerâmica do tipo cordierita depositada com Ni/Al₂O₃, todas avaliadas na reforma seca do metano utilizando uma razão CH₄/CO₂ de 1 e vazão de 50 mL/min após redução em H₂.

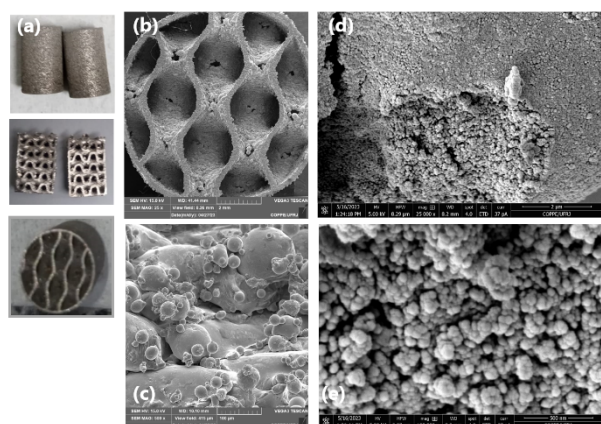


Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura: (a) Peça de Inconel ; (b) e (c) Imagens de MEV da peça de inonel pura ; (d) e (e) Monolito de inonel depositado com NiO/Al₂O₃.

O monolito obtido por impressão 3D foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura para se verificar a deposição da alumina e níquel. Na Figura 4 estão reportadas as imagens de MEV (Figuras 4b e 4c) da peça de inonel pura, para a qual é possível observar uma superfície contendo esferas metálicas de tamanhos variáveis, formadas durante o processo de impressão 3D. O monolito recoberto com NiO/Al₂O₃ utilizando o método de deposição em sequência está ilustrado na Figura 4d e 4e. A imagem sugere uma deposição uniforme, alta aderência e ganho de rugosidade.

Analisando a dinâmica da reação de reforma seca a 700°C para a peça de inonel depositada (Figura 5), verificou-se que conversão do CO₂ ficou em torno de ~60% durante 3h de reação, e após esse período é possível notar uma diminuição na conversão do CO₂, finalizando com a porcentagem de 50%. Em relação ao CH₄, a conversão teve uma dinâmica semelhante, porém apresentou uma conversão final de 35%. Após o aumento para T=800°C, as conversões de CH₄ e CO₂ aumentaram para 70% e 80%, respectivamente, e a relação H₂/CO aumentou para 0,9.

No caso da amostra comercial de Ni/Al₂O₃ em pó, as conversões de CH₄ e CO₂ foram estáveis na temperatura de 800°C, apresentando valores de 70% e 80% para o CH₄ e CO₂, respectivamente. A relação H₂/CO ficou em torno de 0,9. Por outro lado, a amostra Ni/Al₂O₃ depositada sobre o monolito cerâmico apresentou conversões e razão H₂/CO um pouco maiores do que as demais amostras, mas

ao final da reação a estrutura cerâmica se mostrou pouco estável, se fragmentando e se tornando pó.

Um grande problema associado à reforma seca do metano é a deposição de carbono. Embora o carbono tenha sido formado na superfície do catalisador ao longo dos testes de reforma seca (confirmado por resultados de TGA não mostrados aqui), não se observou efeito significativo sobre a conversão de CO₂ e CH₄. A formação de coque é favorecida termodinamicamente a 700 °C, portanto, a diminuição das conversões observadas para esta temperatura pode ser atribuída à formação de coque. Por outro lado, a 800 °C, as conversões se mantêm estáveis, pois coque é desfavorecido. O carbono depositado sobre esses catalisadores é de natureza filamentososa conforme evidenciado por MEV. O carbono cresce na forma de nanotubos sobre as nanopartículas de Ni⁰, arrastando-as durante a reação de reforma.

Tendo em vista os resultados apresentados em termos de conversão de CH₄ e CO₂ e também razão H₂/CO em função de 40 h de reação, nota-se que o catalisador Ni/Al₂O₃ depositado sobre o monolito metálico 3D tem atividade e estabilidade comparáveis ao catalisador comercial. Isso indica que a deposição de alumina e níquel foi adequada para garantir a reatividade da peça. Tais resultados são apenas iniciais, mas muito animadores no sentido de se evidenciar a viabilidade de se utilizar suportes catalíticos obtidos por impressão 3D e novas geometrias de canais que podem aumentar as trocas de calor e massa durante a reação. As propriedades desse catalisador de microcanais obtido por impressão 3D estão sendo investigadas mais a fundo, assim como outros métodos de deposição da fase ativa, visando obter maior dispersão e aderência da fase metálica, e assim, obter um catalisador mais ativo e estável. Ressalta-se o quanto é desafiador a caracterização de peças monolíticas, uma vez que as técnicas de caracterização em catálise são na maioria das vezes projetadas para a análise de pó.

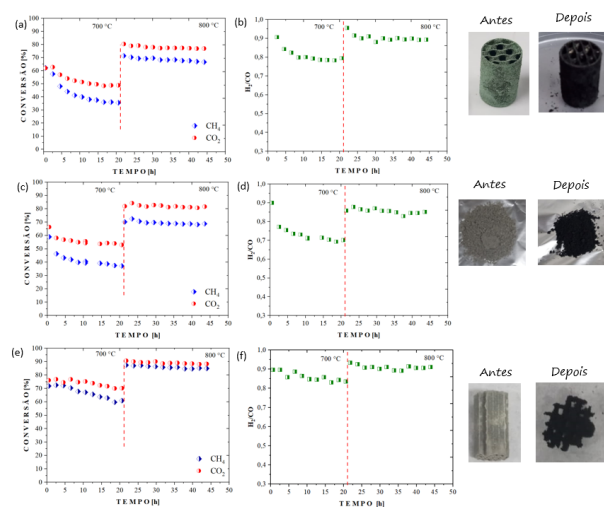


Figura 5. Resultados dos testes catalíticos de reforma seca do metano: (a/b) monólito de inonel depositado com Ni/Al₂O₃; (c/d) Amostra comercial de Ni/Al₂O₃; (e/f) Monolito do tipo cordierita depositado com Ni/Al₂O₃. Fotografias dos catalisadores antes e após a reação são mostradas à direita.

Perspectivas e Conclusões

Neste trabalho foram apresentados os avanços em 3 linhas de atuação dentro da Química do C1: (i) no acoplamento oxidativo do metano (OCM) tivemos a oportunidade de aprofundar a discussão sobre o catalisador Mn-Na₂WO₄/SiO₂ amplamente conhecido na literatura, graças ao investimento em técnicas avançadas de caracterização, tais como XANES e espectroscopia Raman em condições de temperatura e velocidade espacial relevantes em OCM. Assim, contribuímos no sentido de elucidar a discussão calorosa na literatura a respeito das propriedades estruturais e eletrônicas dos sítios ativos do referido catalisador. Mostramos que a presença dos sítios O_h-Mn³⁺ em condições de OCM torna os sítios T_d-W⁶⁺ menos distorcidos, explicando assim a atividade do catalisador; (ii) na hidrogenação de CO₂, avançamos no desenvolvimento de um catalisador à base de K-Co-Cu-Al que apresentou uma dos rendimentos a etanol e propanol mais altos da literatura, e isso foi obtido por meio de uma investigação sistemática da influência das propriedades redox do catalisador e das condições de reação sobre o desempenho do material na reação em condições moderada; (iii) e por fim, estamos buscando inovação em termos de novos materiais em catálise por meio da aplicação de estruturas monolíticas obtidas por impressão 3D na reação modelo de reforma do CH₄ com CO₂. Os resultados iniciais mostram que a deposição da fase ativa de Ni é aderente, resistente e estável, garantindo um desempenho semelhante ao catalisador comercial de Ni/Al₂O₃. Esta linha de atuação é recente e estamos investindo em outros métodos de deposição e caracterização da fase ativa, assim como novos suportes, materiais e geometrias diferentes para os substratos em 3D.

Agradecimentos

A todos os colegas do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ e do NUCAT pelo incentivo e colaboração desde que lá cheguei. Em especial aos meus orientandos Carlos Andres Ortiz Bravo, Vitor Duarte Lage e Débora Moraes Bezerra pelos excelentes trabalhos em OCM, hidrogenação de CO₂ a álcoois superiores, e aplicação de catalisadores 3D na reforma seca, respectivamente, aqui discutidos.

Referências

1. Yanting Liu, Dehui Deng, and Xinhe Bao, *Chem*, **2020**, 6, 2497–2514.
2. Iulianelli, A., Liguori, S., Wilcox, J., Basile, A., *Rev. - Sci. Eng.* **2016**. Catal. 58, 1–35.

3. E. Rytter, A. Holmen, *Catalysts*, **2015**, 5, 478–499..
4. Schwach, P., Pan, X., Bao, X., *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 8497–8520.
5. Gao, Y., Neal, L., Ding, D., Wu, W., Baroi, C., Gaffney, A.M., Li, F. *ACS Catal.*, **2019**, 9, 8592–8621
6. Toniolo, F.S.; Moya, S.F.; Schmal, M., *Advanced Chemistry Letters*, **2013**, v.1, p.272 - 279.
7. Bravo, C. A. O.; Chagas, C.A.; Toniolo, F.S., *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **2021**, v.1, p.104254.
8. (Ortiz-Bravo, C.A.; Figueroa-Santiago, J.A.; Portela, R.; Chagas, C. A.; Bañares, M.A.; Toniolo, F.S., *Journal of Catalysis*, **2022**, v. 408, p.423-435.
9. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3703–3727.
10. Y. He, S. Liu, W. Fu, C. Wang, C. Mebrahtu, R. Sun, F. Zeng, *ACS Omega*, **2022**.
11. R. Benhiti, A. Ait Ichou, A. Zaghloul, R. Aziam, G. Carja, M. Zerbet, F. Sinan, M. Chiban, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2020**, 27, 45767–45774.
12. L. Wang, L. Wang, J. Zhang, X. Liu, H. Wang, W. Zhang, Q. Yang, J. Ma, X. Dong, S.J. Yoo, J. Kim, X. Meng, F. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, 130, 6212–6216.
13. Z. Wang, C. Yang, X. Li, X. Song, C. Pei, Z.J. Zhao, J. Gong, *Nano Res.*, **2022**.
14. Z. Si, L. Wang, Y. Han, J. Yu, Q. Ge, C. Zeng, J. Sun, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 14972–14979.
15. K. An, S. Zhang, H. Wang, N. Li, Z. Zhang, Y. Liu, *J. Chem. Eng.*, **2022**, 433.
16. D. Xu, H. Yang, X. Hong, G. Liu, S.C. Edman Tsang, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 8978–8984.
17. A. Goryachev, A. Pustovarenko, G. Shterk, N.S. Alhajri, A. Jamal, M. Albuali, L. van Koppen, I.S. Khan, A. Russkikh, A. Ramirez, T. Shoinchorova, E.J.M. Hensen, J. Gascon, *ChemCatChem*, **2021**, 13, 3324–3332.
18. T. Witton, T. Numpilai, S. Nijpanich, N. Chanlek, P. Kidkhunthod, C.K. Cheng, K.H. Ng, D.V.N. Vo, S. Ittisanronnachai, C. Wattanakit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *J. Chem. Eng.*, **2022**, 431.
19. Jie Zhu, Peiwen Wu, Yanhong Chao, Jiangtao Yu, Wenshuai Zhu, Zhichang Liu, Chunming Xu, **2022**. *Chemical Engineering Journal*. v. 433, 134341.
20. C.Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, A. Davó-Quinonero, P. Costa, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, **2021**. *Materials*, 14(17), 5017.
21. F. Agueniou, H. Vidal, J.D. López, et al. **2021**. *Catalysis Communications*. 2021, v. 148, 106181.