

Deposição do catalisador Pt/CeO₂/MgAl₂O₄ em monolito metálico para reforma a vapor do etanol a baixa temperatura

Vinicius W. Faria¹; Raimundo C. Rabelo-Neto¹; João G. R. Poço,² Fábio Bellot Noronha^{1*}; Marco A. Fraga^{1*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Laboratório de Catálise, Rio de Janeiro/RJ

²Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química, São Bernardo do Campo/SP

*fabio.bellot@int.gov.br e marco.fraga@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO –A produção de H₂ renovável a partir da reforma a vapor do etanol a baixa temperatura (LTSRE) utilizando catalisador monolítico foi estudada neste trabalho. Uma metodologia de deposição do catalisador Pt/CeO₂/MgAl₂O₄ sobre monolito metálico de FeCrAlloy foi desenvolvida usando a técnica de imersão. A granulometria do catalisador em pó, a viscosidade dinâmica da suspensão, o tratamento térmico da FeCrAlloy e as condições de secagem e de calcinação foram avaliadas de forma a obter um revestimento uniforme e uma alta aderência. Suspensões contendo cerca de 15% de sólidos (catalisador em pó, espessante e agente ligante) apresentaram viscosidade dinâmica igual a 32 cP, em taxa de deformação de 400 s⁻¹, sendo esse valor adequado para deposição por imersão. Nessas condições reológicas, a espessura da camada de catalisador depositada variou entre 30–60 µm, com aderência acima de 95%. Testes de LTSRE mostraram que o processo de deposição não afeta o desempenho do catalisador, mantendo-se alta atividade, estabilidade e rendimento de hidrogênio ao longo das 48 h avaliadas.

ABSTRACT –The production of renewable H₂ from low temperature steam reforming of ethanol (LTSRE) over a monolithic catalyst was studied. A methodology for the deposition of the Pt/CeO₂/MgAl₂O₄ catalyst on a FeCrAlloy metallic monolith using the immersion technique was developed. Powder catalyst granulometry, suspension viscosity, FeCrAlloy heat treatment and drying and calcination conditions were evaluated to achieve a uniform coating and high adhesion. Suspension prepared with around 15 wt.% of solids (powder catalyst, thickening agent and binder) rendered a dynamic viscosity of 32 cP in a strain rate of 400 s⁻¹, which is suitable for washcoating. These rheological conditions led to a catalyst thick within 3–60 µm and adhesion above 95%. LTSRE reactions showed that the deposition process did not affect the catalyst performance, keeping its high activity, stability and hydrogen yield within 48 h.

Keywords: Structured catalyst; washcoating; Pt/CeO₂/MgAl₂O₄; green hydrogen; ethanol steam reforming

Introdução

O hidrogênio renovável desponta como uma das principais alternativas energéticas para um futuro sustentável. Um dos principais desafios econômicos para o desenvolvimento das tecnologias de H₂ verde são os custos para escalar a produção e a construção de infraestrutura de distribuição e transporte. A produção descentralizada de H₂ “on site” em pequena escala pode ser vantajosa nos estágios iniciais de uma economia de H₂ verde, permitindo que o suprimento seja escalado de acordo com a demanda.¹

A reforma a vapor do etanol utilizando reatores compactos é uma rota econômica e ambientalmente viável para produção sustentável de H₂, principalmente em países como Brasil e Estados Unidos que já possuem rede de produção e distribuição de etanol consolidada. Além disso, por utilizar uma fonte renovável, esta rota permite o fornecimento de H₂ com emissão líquida de carbono quase zero.^{1,2} A reforma a vapor a baixa temperatura (LTSRE), além de demandar menos energia, é vantajosa por minimizar a formação de coque e a sinterização da fase metálica do catalisador. Nestas condições, a reação *water-gas-shift* (WGS) é favorecida, contribuindo para a redução da concentração de CO e aumento do rendimento de H₂.³

Diferentemente dos catalisadores em pó ou conformados em *pellets*, os catalisadores monolíticos oferecem resposta

rápida às mudanças operacionais, baixa perda de carga e maior transferência de calor e massa. Além disso, por apresentarem alta área geométrica específica e baixo tempo de residência, permitem a construção de reatores compactos, facilitando aumento de escala e a redução custos de projeto e operação.⁴ Apesar de ter sido já reportado o uso de catalisadores monolíticos para produção de H₂ a partir da reforma a vapor, reforma oxidativa e oxidação parcial do etanol, há poucos estudos para a reforma a vapor a baixa temperatura.^{5–9}

No contexto dessa aplicação, a metodologia de deposição da camada de catalisador nas paredes do monolito é crucial para garantir a aderência e a eficiência do recobrimento. Há diversos modos de deposição, porém o método por imersão em suspensão (“washcoating”) é bastante difundido por ser simples, robusto, reprodutível, de baixo custo e por promover boa aderência. O controle de parâmetros como o pH e viscosidade da suspensão, tamanho de partícula do sólido, presença de colóides inorgânicos e espessantes é fundamental para qualidade e reprodutibilidade do recobrimento.^{4–10}

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para a deposição do catalisador Pt/CeO₂/MgAl₂O₄ em monólito metálico de FeCrAlloy. O desempenho dos catalisadores na forma de pó e monolítico

foram avaliados na reforma do etanol a baixa temperatura (LTSRE).

Experimental

O suporte do catalisador em pó foi preparado por impregnação via úmida do MgAl_2O_4 comercial (SASOL) utilizando uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Aldrich) para obter 20 %m/m de CeO_2 após a calcinação a 400 °C. O catalisador $\text{Pt/CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (1% em peso de Pt) foi preparado por impregnação ao ponto úmido do suporte a partir de uma solução aquosa de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. A amostra foi seca a 110 °C por 12 h e calcinada a 400 °C por 3 h.

O monólito metálico com dimensões de 8 mm de diâmetro externo e 8 cm de altura foi confeccionado utilizando duas folhas, uma lisa e outra corrugada, de FeCrAlloy de 50 μm espessura. O monólito foi limpo com acetona, lavado com água e seco em estufa a 80 °C. Em seguida, foi tratado termicamente em mufla a 900 °C por 10 e 22 h. A eficiência do tratamento térmico foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

O catalisador em pó foi depositado no monólito pelo método de “washcoating”.⁵ As condições ótimas de deposição foram pré-estabelecidas utilizando o suporte MgAl_2O_4 .

Inicialmente, o suporte do catalisador foi fragmentado em moinho de bolas para redução de tamanho de partículas utilizando rotação variando de 450 a 900 rpm em diferentes tempos entre 4 e 48 h. O tamanho e a distribuição das partículas do sólido foram determinados por difração a laser. Em seguida, foi preparada uma suspensão aquosa contendo catalisador, e espessante (álcool polivinílico – PVA) em diferentes proporções, mas mantendo uma faixa de teor total de sólidos entre 5 e 40%. A viscosidade dinâmica e o perfil reológico das suspensões foram medidos em um reômetro AR 2000 TA Instruments.

O monólito pré-tratado foi imerso por 1 min na suspensão com composição definida a partir da análise reológica, mantendo-se uma velocidade imersão/emersão 3 cm/min. O excesso de suspensão foi removido com auxílio de jato de ar comprimido. Na sequência, o monólito foi seco em estufa por 3 h a 120 °C. Esta etapa foi repetida até a massa acumulada atingir 1 g de material seco. Ao final do processo de deposição, o catalisador estruturado foi calcinado a 400 °C durante 6 h.

Testes de aderência em banho ultrassônico e as análises SEM foram realizadas para avaliar a qualidade de revestimento. O monólito recoberto foi inserido em béquer com acetona por 30 min dentro do banho ultrassônico à temperatura ambiente. Para determinação do percentual de aderência, a massa do monólito recoberto foi subtraída antes e após do teste.

Os testes catalíticos de LTSRE foram realizados em um reator tubular de 9 mm de diâmetro interno, a 350 °C e pressão atmosférica usando razão molar água/etanol de 3,0,

W/F de 570 $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}_{\text{Etanol}}^{-1}$ e sem redução prévia dos catalisadores. Foi utilizada a mesma razão W/F para o catalisador em pó e catalisador monolítico. A análise dos produtos da reação ocorreu em CG-FID.

Resultados e Discussão

O controle do tamanho de partículas do catalisador em pó é fundamental para obtenção de uma lama estável e de fácil aderência à superfície do substrato metálico tratado termicamente.^{4,10} O estudo da granulometria do material particulado permitiu afirmar que o aluminato de magnésio tem diâmetro máximo de 90 % das partículas (d_{90}) igual a 55 μm . A redução do tamanho (d_{90}) para 16 μm foi possível utilizando frequência de vibração do moinho a 900 rpm por um período total de 4 h.

O pH da suspensão preparada com o catalisador de granulometria reduzida foi ajustado em 4, condição na qual o potencial zeta ficou acima de 30 mV. Os dados de reologia mostraram que suspensões com elevado teor de sólidos (25%) apresentaram viscosidade muito elevada, 200 cP, enquanto aquelas contendo cerca de 15% mantiveram viscosidade dinâmica igual a 32 cP, em taxa de deformação de 400 s^{-1} , sendo esse valor adequado ao uso para deposição por imersão.¹¹ Cabe destacar que, para esse teor de sólidos, nenhuma alteração significativa na viscosidade dinâmica foi observada decorrente da adição de agente ligante (CeO_2) à suspensão.

As imagens de SEM mostraram que o tratamento térmico, mesmo no menor tempo (10 h), leva à formação de *whiskers* de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície da estrutura metálica, derivada da oxidação do alumínio presente na composição da liga FeCrAlloy. Porém, tempos maiores (22 h) foram necessários para formação mais homogênea dos *whiskers* sobre toda a superfície do monólito. A inspeção microscópica (SEM) do monólito após deposição do catalisador permitiu determinar que a espessura da camada depositada variou entre 30-60 μm .

Os testes em banho ultrassônico mostraram que o sistema monolítico possui aderência acima de 95%, indicando a eficiência do pré-tratamento e da etapa de deposição do aluminato de magnésio. A Figura 1 exibe a imagem do revestimento depositado sobre o monólito.

Ambos os catalisadores (em pó e monolítico) foram avaliados na reforma a vapor do etanol a 350 °C a fim de avaliar qualquer alteração em seu comportamento pelo processo de estruturação em monólitos. Os resultados dos testes de estabilidade são apresentados na Figura 2.

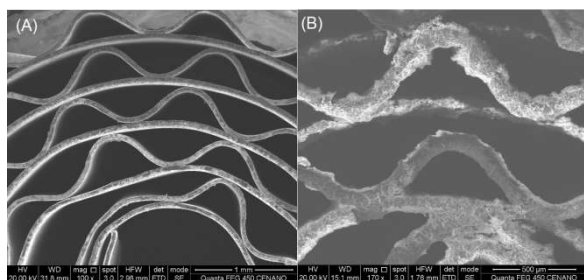


Figura 1 – Monolito (a) antes e (b) depois da etapa de deposição.

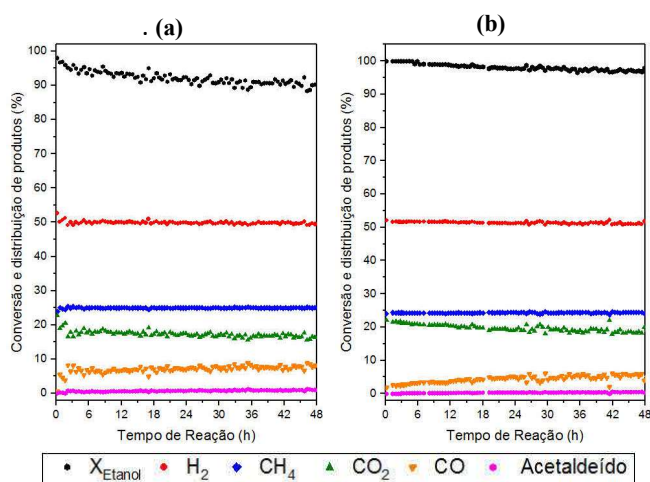


Figura 2 – Conversão do etanol e distribuição dos produtos em função do tempo de reação de LTSRE a 350 °C para os catalisadores: (a) na forma de pó e (b) monolítico.

Os catalisadores apresentaram desempenho equivalente com relação à atividade e ao rendimento de hidrogênio obtido. Diferenças sutis foram observadas apenas na estabilidade do catalisador ao longo de 48 h de reação. De fato, o catalisador monolítico apresentou uma pequena queda na conversão nas primeiras 18 h, mas se mantendo constante pelas 30 h restantes. Em contraponto, uma queda suave e contínua foi registrada para o catalisador em pó. Este comportamento pode ser atribuído à capacidade do catalisador monolítico em dissipar o calor da reação, evitando a geração de pontos quentes, que podem promover a sinterização da fase metálica.¹¹⁻¹³

Os principais produtos observados foram H₂, CH₄, CO₂, CO e baixíssimas quantidades de acetaldeído, acetona e etano (<1%).

Os resultados mostraram que o processo de deposição do catalisador em pó, Pt/CeO₂/MgAl₂O₄, no monólito de FeCrAlloy não afeta o seu desempenho. O catalisador monolítico manteve alta atividade, estabilidade e rendimento de hidrogênio ao longo das 48 h avaliadas. Nesse intervalo, também não foi verificado o desprendimento do catalisador depositado no monólito metálico, indicando que método de deposição empregado também garantiu uma alta aderência do catalisador.

Conclusões

A formulação apresentada para obtenção de uma suspensão contendo o catalisador em pó Pt/CeO₂/MgAl₂O₄ mostrou-se adequada, permanecendo estável ao longo de todo o processo de deposição sobre o monolito metálico. O processo de deposição, principalmente a velocidade de imersão/emersão e o tratamento térmico prévio do monolito metálico, mostrou-se eficiente para garantir a aderência da camada de catalisador, levando a valores superiores a 95%. A estruturação do catalisador na forma de monolito não afetou o seu desempenho quando comparado ao catalisador em pó, tendo sido alcançadas altas atividade, estabilidade em função do tempo e elevado rendimento a hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FUNDEP, Programa Rota 2030, Acordo de Parceria 27192.01.01/2020.07-00, Projeto 201798*08 pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

Referências

1. T.S. Moraes, H. C. da Silva, L.P. Zotes, L.V. Mattos, L.E.P. Borges, R. F., F. B. Noronha, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 21205 – 21219.
2. S. Ogo, Y. Sekine, *Fuel Processing Technology*, **2020**, 199, 106238.
3. M. Kourtelesis, T.S. Moraes, L.V. Mattos, D.K. Niakolas, F.B. Noronha, X. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284, 119757.
4. O. Sanz, F.J. Echave, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, M. Montes in *Advances in Structures and Microstructured Catalytic Reactors for Hydrogen Production*, Ed.; Elsevier, **2013**; Ch. 9, 201-224.
5. R. Baruah, M. Dixit, A. Parejiya, P. Basarkar, A. Bhargav, S. Sharma, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017**, 42, 10184-10198.
6. C.P. Rodrigues, E. Kraveva, H. Ehrich, P.B. Noronha, *Catalysis Today*, **2016**, 273, :12-24.
7. C. Gaudillere, J.J. González, A. Chica, J.M. Serra, *Applied Catalysis A: General*, **2017**, 538, 165–173.
8. A.Casanovas, M. Domínguez, C. Ledesma, E. López, J.Llorca, *Catalysis Today*, **2009**, 143, 32–37.
9. M. Domínguez, E. Taboada, E.Molins, J. Llorca, *Catalysts*, **2012**, 2, 386-399.
10. S. Katheria, G. Deo, D. Kunzru, *Energy fuels*, **2017**, 31, 3143-3153.
11. L.C. Almeida, O. Sanz, Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes *Study Surface Science Catalysis*, **2010**, 175, 25-33.
12. P. Brussino, J.P. Bortolozzi, O. Sanz, M. Montes, M.A. Ulla, E.D. Banús, *Catalysts*, **2018**, 8(7), 291.



13. O. Sanz, I. Velasco, I. Reyero, I. Legorburu, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M. Montes, *Catalysis Today*, **2016**, 273, 131-139.
14. A. Mostafa, Y. Uysal, R.B.S. Junior, A. Beretta, G. Groppi, *Catalysis Today*, **2021**, 367, 71–82.