



# ESTUDO DA DEPOSIÇÃO CATALÍTICA POR WASHCOATING NA REFORMA A VAPOR EM UM REATOR DE MICROCANAIS

**Palavras-Chave: DEPOSIÇÃO CATALÍTICA, REFORMA A VAPOR, WASHCOATING**

**Autores(as):**

**VITÓRIA CATAPANI POLETTI, FEQ – UNICAMP**

**BRUNA GAVA FLORIAM, FEQ – UNICAMP**

**Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO (orientador), FEQ – UNICAMP**

**Prof. Dr. AULUS R. ROMÃO BINELI (coorientador), FEQ – UNICAMP**

## INTRODUÇÃO:

No cenário energético atual, as mudanças climáticas decorrentes da utilização agressiva de recursos naturais intensificam a preocupação ambiental e a busca por alternativas energéticas eficientes, de baixo custo e ecologicamente viáveis que possam substituir, ou ao menos reduzir fundamentalmente, o uso dos combustíveis fósseis (PARAMATI et al., 2022). Neste viés, o hidrogênio tem despertado significativo interesse devido às suas inúmeras vantagens, como alta densidade energética e disponibilidade, já que é o elemento mais abundante no planeta (RENSSEN, 2020).

O poder calorífico do  $H_2$  é de 140,4 MJ/kg, aproximadamente quatro vezes superior ao dos combustíveis fósseis, o que demonstra seu elevado potencial energético (XU et al., 2022). Ademais, o hidrogênio pode ser obtido por meio de diferentes recursos e tecnologias (ROSEN, 2015), sendo o método mais utilizado atualmente em escala industrial a reforma de combustíveis fósseis.

Em 2023, a produção global de hidrogênio foi estimada em 95 milhões de toneladas (IEA, 2023). Levando isto em consideração, faz-se de imensa importância o fator econômico para a escolha do método de produção, levando a uma rota produtiva competitiva ao mercado. Contudo, é importante obter hidrogênio limpo e sustentável através de fontes renováveis que combinem o alto desempenho do hidrogênio, bem-estar ambiental e, ao mesmo tempo, viabilidade econômica.

Assim, a Reforma a Vapor do Etanol (RVE) surge como uma alternativa promissora entre as diversas opções possíveis. A reação de reforma a vapor do etanol pode ser representada pela Equação 1:  $C_2H_5OH_{(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 6H_2_{(g)} + 2CO_2$   $\Delta H_{298}^{\circ} = +173,30 \text{ kJ/mol}$  (1)

O etanol, sendo um biocombustível renovável, não tóxico e de fácil transporte (MACIEL FILHO, JARDINI e BINELI, 2017), já está amplamente disponível, com produção estimada em 112 milhões de litros em 2023, sendo 28% produção brasileira (RENEWABLE ASSOCIATION, 2024). Além disso, seu uso contribui para a redução das emissões de dióxido de carbono associadas ao cultivo da biomassa e ao ciclo de carbono fechado (MACIEL et al., 2016).

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo comparar métodos de deposição catalítica em um reator de microcanais para a obtenção de hidrogênio por meio da RVE, identificando uma melhor metodologia para a deposição da camada catalítica nas superfícies dos microcanais pelo método *Washcoating*. Uma deposição adequada e uniforme permite a obtenção de um revestimento homogêneo com o catalisador e a adesão no interior dos microcanais. A uniformidade da camada catalítica é um fator de suma importância para uma boa deposição dos catalisadores, para evitar a resistência à difusão interna e garantir boa acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos (Laguna et al., 2016) e, assim, aumentar a eficiência da reação para a produção de hidrogênio.

**XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP – 2024 1**  
**METODOLOGIA:**

Para a realização do projeto, inicialmente foram fabricados os microcanais por meio de sinterização a laser da liga metálica por manufatura aditiva (DMLS: *direct-metal laser sintering*), utilizando a impressora EOSINT M270. Foi adicionada uma etapa de limpeza dos microcanais com banho ultrassônico em solução de ácido de limpeza, o ácido nítrico.

Após esta etapa inicial, a fim de fazer a deposição da camada catalítica sobre microcanais, foi utilizado o método *Washcoating* para a impregnação do suporte e da fase ativa, conforme sugerido na tese de Bineli (2013), tal como mostrado no esquema representado na Figura 1. Para a realização deste experimento comparativo, foi utilizado o óxido de cério e zircônio ( $CeO_2-ZrO_2$ ) para a fase de suporte e cobalto-ródio (Co-Rh) para a fase ativa.

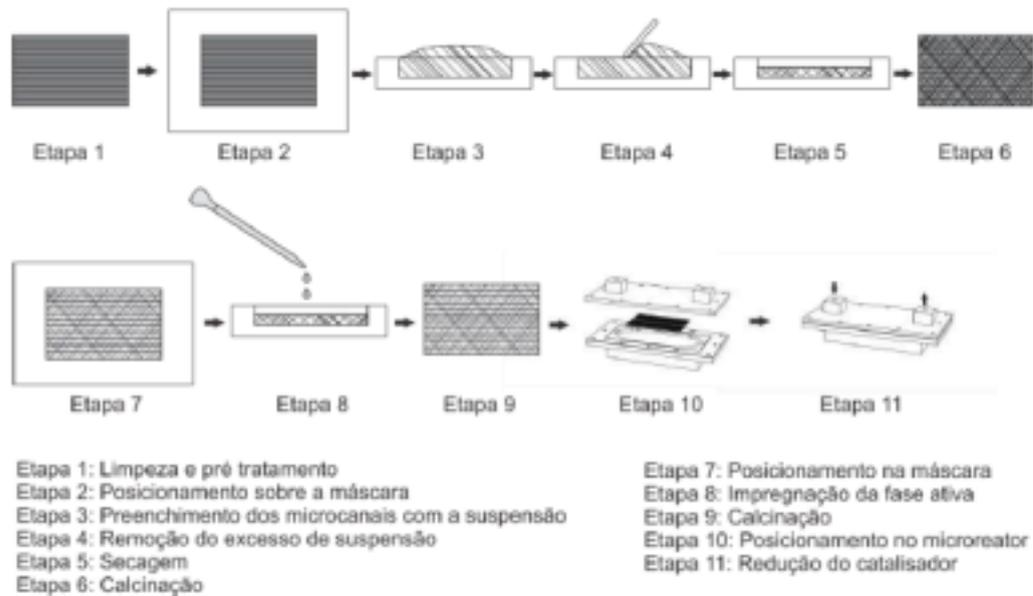


Figura 1 - Esquema de deposição catalítica nos microcanais. Adaptado de Hessel et al. (2006), Bineli (2013).

O método de deposição é constituído no preparo de uma suspensão de 15% wt. de óxidos catalíticos com partículas aproximadamente de 1  $\mu m$ , água deionizada e 6% wt. de aglutinante polivinil álcool (PVA), conforme obtido por meio de um ensaio fatorial como as condições ideais para a deposição (POLETTI, et. al., 2024). Após a deposição, as placas foram secas em temperatura ambiente e calcinadas por 4 horas na mufla.

Depois desta etapa, a fase ativa do catalisador foi impregnada, depositando delicadamente sobre as placas a solução contendo um precursor metálico de ródio-cobalto. Em seguida, foi realizada novamente a calcinação por 4 horas em mufla e a redução dos catalisadores já na unidade experimental da reforma em atmosfera redutora (10%  $H_2/N_2$ ).

A fim de comparar os métodos de deposição da fase de suporte, foram realizados três experimentos: a deposição de 1 camada de óxido seguida de 1 calcinação; 2 camadas de óxido seguidas de 1 calcinação e 2 camadas de óxido seguidas de 2 calcinações, conforme a Tabela 1. Portanto, para sua realização, as etapas 4 e 6 foram repetidas como descrito anteriormente.

Tabela 1: Condições dos experimentos de deposição por washcoating  
 óxido (Etapa 4)  
 Quantidade de calcinações (Etapa 6)

Experimento nº	Quantidade de camadas de suporte
I	1 1
II	2 1
III	2 2

Para análise e qualificação das deposições, usou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para verificar e caracterizar a deposição dos catalisadores. O MEV foi utilizado para análise morfológica da superfície dos microcanais por meio de imagens. Foi utilizado o

## XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP – 2024 2

Microscópio Eletrônico de Varredura com detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) modelo Leo 440i, aplicando uma tensão de aceleração de 15 kV e corrente do feixe igual a 250 pA. MEV: (EMU FAPESP 2019/04863-0). A segunda etapa da análise foi realizada utilizando a técnica EDS, que possibilita a identificação quantitativa dos elementos químicos presentes nas paredes das amostras de aço, após a redução das placas. Sendo utilizados os detectores EDT e CBS, nos casos em que a deposição não foi eficiente.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para realizar os testes comparativos, foi depositada a fase suporte do catalisador por meio do método de deposição descrito na seção de metodologia deste trabalho, sendo possível observar visualmente as diferenças entre as placas antes e depois da primeira e segunda calcinação, como mostrado na Figura 2.

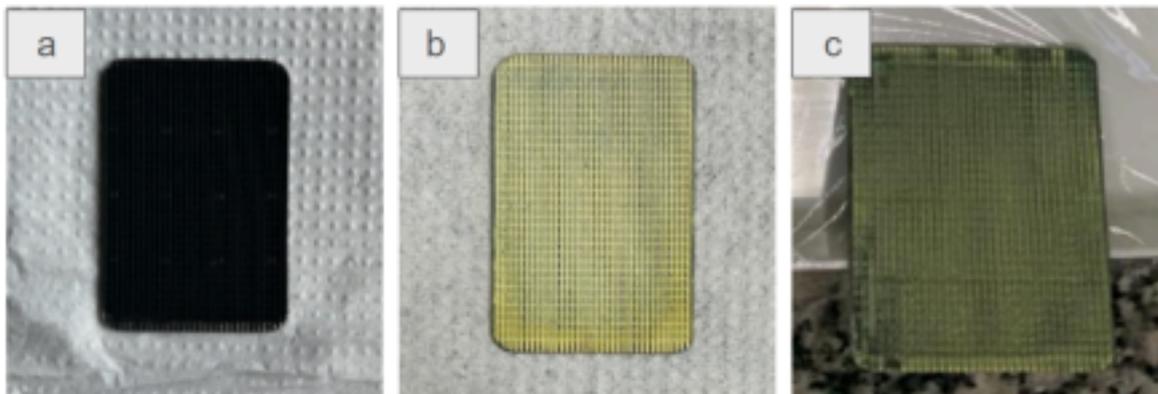


Figura 2 - a)

Placa de microcanais antes da deposição; b) Placa de microcanais com uma deposição após uma calcinação e c) Placa de microcanais após duas calcinações

A fim de analisar os resultados, foi possível comparar os três métodos de deposição estudados: deposição de 1 camada de óxido seguida de 1 calcinação; 2 camadas de óxido seguidas de 1 calcinação e 2 camadas de óxido seguidas de 2 calcinações, por meio da análise das superfícies das placas por meio do MEV, conforme mostrado na Figura 3 abaixo.

O detector ETD detecta elétrons secundários, que são emitidos da superfície da amostra quando ela é bombardeada com o feixe de elétrons primários. Com o uso deste detector é possível obter imagens com contraste topográfico e informações detalhadas sobre a morfologia da superfície da amostra. Assim sendo, é possível observar que no caso do Experimento II, com duas camadas de suporte e apenas uma calcinação, houve um acúmulo de material depositado, gerando rachaduras e aglomeração de material no vale do canal, região em que a geometria apresenta maior concavidade. Tal característica não é observada nos casos dos Experimentos I e III, sendo que ambos apresentam homogeneidade de deposição.

Seguindo para a avaliação com o detector CBS, onde se detecta os elétrons retroespalhados, que são refletidos de volta a partir da amostra após interação com o feixe de elétrons primários, é possível obter informação sobre a composição química da amostra, destacando variações no número atômico. Nesse caso, chama-se a atenção para a amostra do Experimento I, onde é possível observar uma diferença de deposição nos vales e os picos da amostra, fator que não ocorre nos demais experimentos. Assim, é possível verificar uma não uniformidade da quantidade depositada, uma vez que nos picos é possível perceber a influência do material da liga pela diferença de tonalidade da imagem.

Observando as imagens qualitativamente, Figura 3, é possível observar que, para o experimento com duas camadas de óxidos e duas calcinações é a melhor condição para a deposição, sendo obtido uma camada mais homogênea e espessa, enquanto para o caso de duas camadas de óxidos e uma calcinação foi obtida uma deposição mais irregular. Isso mostra que, em condições experimentais menos favoráveis para a deposição, uma camada menos espessa e menos regular foi formada, também foi possível notar uma distribuição menos uniforme do suporte entre os poros do material do microcanal.

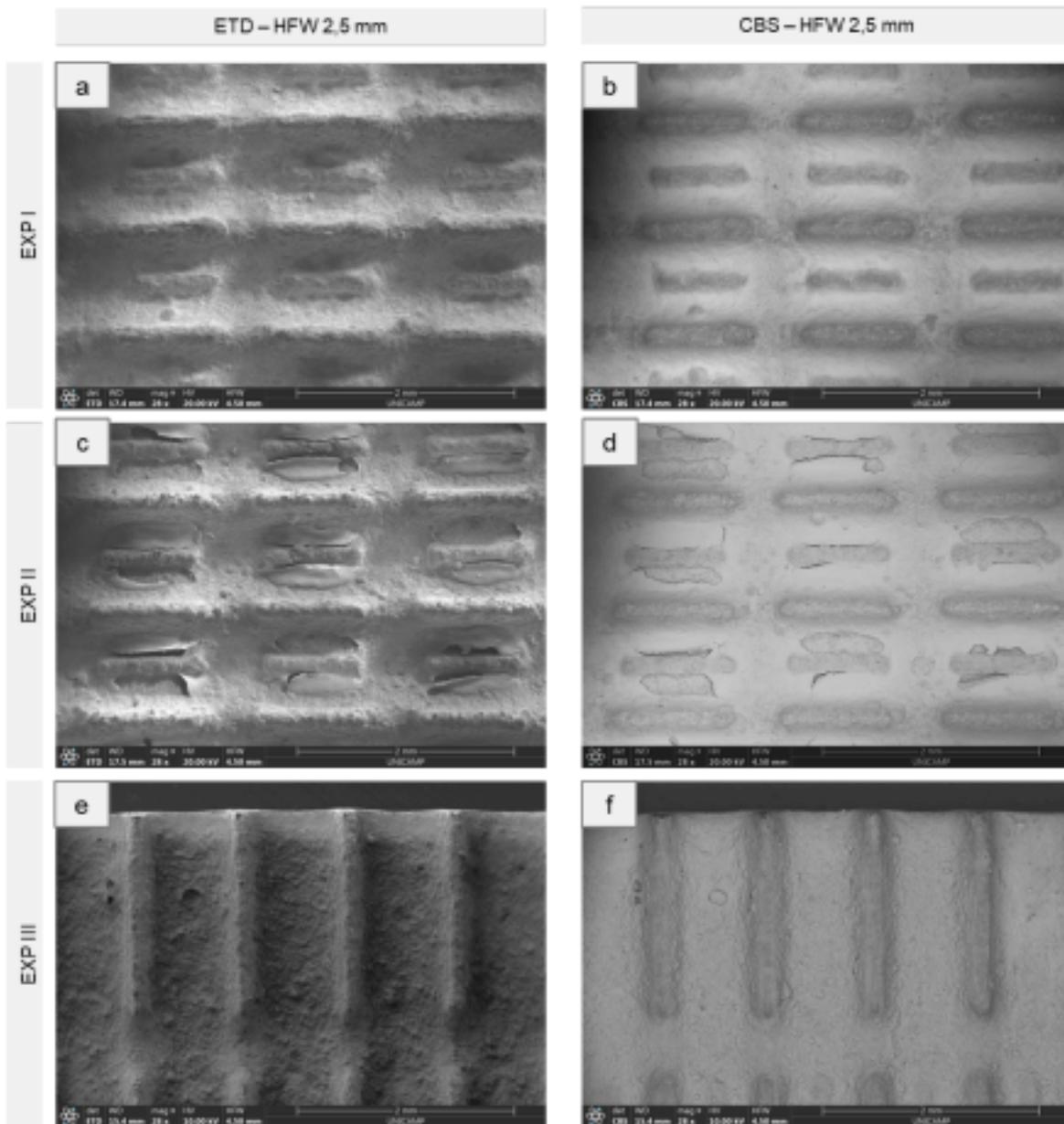


Figura 3 -

a) Experimento I: 1 camada de óxido seguida de 1 calcinação com detector ETD; b) Experimento I: 1 camada de óxido seguida de 1 calcinação com detector CBS; c) Experimento II: 2 camadas de óxido seguidas de 1 calcinação com detector ETD; d) Experimento II: 2 camadas de óxido seguida de 1 calcinação com detector CBS; e) Experimento III: 2 camadas de óxido seguidas de 2 calcinação com detector ETD; f) Experimento III: 2 camadas de óxido seguida de 2 calcinação com detector CBS.

Por fim, a análise do EDS comprova a presença dos metais constituintes das ligas presentes nos catalisadores, suporte (cério e zircônio) e fase ativa (cobalto e ródio), como mostra o gráfico na Figura 4. Os elementos apresentam bem distribuídos e dentro da composição proposta, de forma que as amostras mostraram que as deposições foram realizadas de forma satisfatória, sendo que as superfícies dos microcanais mostraram a efetividade da impregnação dos catalisadores e estão aptas para um futuro teste catalítico da RVE.

Com as análises realizadas, sendo observado a melhor condição para a deposição, a próxima etapa deste projeto será realizar o teste catalítico para avaliar a produção de hidrogênio por meio da RVE, a fim de ver o desempenho de conversão e seletividade do  $H_2$  para cada um dos métodos de deposição.

## XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP – 2024 4

Figura 4 -a) Distribuição dos elementos na superfície com catalisador depositado e reduzido; b) espectro obtido por EDS para detecção dos elementos na superfície dos microcanais.

### CONCLUSÕES:

A realização da comparação das camadas de deposição catalítica conforme diferentes métodos de deposição permitiu investigar, com êxito, as diferenças de uniformidade e efetividade na quantidade de suporte depositado nos microcanais.

Para verificação dos resultados, foram realizadas caracterizações das deposições por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com analisador de energia dispersiva de raios X, verificando a morfologia da área superficial, e espectroscopia de energia dispersiva para determinar os elementos presentes nas camadas (EDS), confirmando a presença dos diferentes compostos nas superfícies através da elaboração de espectrogramas. Os resultados mostram que as deposições ocorreram de forma efetiva, contendo os compostos dos catalisadores.

Concluiu-se que o melhor método de deposição foi o de duas camadas de óxidos seguidas de duas calcinações, sendo que para o método de uma deposição e uma calcinação a camada demonstrou uma impregnação não eficiente, frágil e descamada, em quando para duas camadas de óxido e duas calcinações percebe-se um excesso de deposição, o que diminui a homogeneidade da camada.

### BIBLIOGRAFIA:

BINELI, Aulus; THIBAUT, Jules; JARDINI, André; MACIEL FILHO, Rubens. **Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production in Microchannel Reactors: Experimental Design and Optimization**. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2013.

HU, Song; YONG, Yongliang; ZHAO, Zijia; GAO, Ruilin; ZHOU,.; KUANG, Yanmin; **C7N6 monolayer as high capacity and reversible hydrogen storage media: A DFT study**. International Journal of Hydrogen Energy, 2021.

IEA. **Global Hydrogen Review, 2023**. Acesso em: 31 de julho de 2024. Link para acesso:

<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>. 2023.

LAGUNA, Óscar; DOMÍNGUEZ, Miguel; CENTENO, Miguel; ODRIOZOLA, José Antonio. **Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors**, Chapter In: V. I. Parvulescu, E. Kemnitz (Ed.), New Materials for Catalytic Applications, Elsevier, 81-120, 2016.

MACIEL FILHO, Rubens; JARDINI L.J.M, André; BINELI, Aulus. **Patente Unicamp BR 102012032322-2**, 2017.

MACIEL FILHO, Rubens, BINELI, Aulus, TASIC, Marija. **Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production: Brief status**. Association of the Chemical Engineers of Serbia, AChE. 22, 327-332. 2016.

Renewable Association. **Annual Ethanol Production: U.S. and World Ethanol Production**. Acesso em: 31 de julho de 2024. Link para acesso:

<https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>. 2024.

PARAMATI, Sudharshan; SHAHZAD, Umer; DOGAN, Buhari. **The role of environmental technology for energy demand and energy efficiency: Evidence from OECD countries**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 153, 111735. 2022.

POLETTI, Vitória; FLORIAM, Bruna; BINELI, Aulus; JARDINI, André; MACIEL FILHO, Rubens. **Investigation on Deposition of Oxide Support for Steam Reforming of Ethanol on a Microreactor**. Chemical Engineering Transactions, 2024.

ROSEN, Marc. **The Prospects for Renewable Energy through Hydrogen Energy Systems**. Journal of Power and Energy Engineering, pág. 373-377; 2015.

## XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP – 2024 5