

REAÇÃO DE REFORMA DO DIMETIL ÉTER EM CATALISADORES CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ IMPREGNADOS E SOL-GEL

Leonardo Almeida Campos (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Tatiane Caroline Ferrari (Doutorado/CAPES/Uem), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador), e-mail: ra93907@uem.br; Immjorge@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química / Maringá, PR.

Engenharia II - Engenharia Química

Palavras-chave: reforma a vapor, sol-gel, dimetil éter.

Resumo

O dimetil éter, ou DME, é o mais simples dos éteres. É observado que o DME apresenta características semelhantes ao GLP facilitando o transporte e manipulação. Estudos recentes apontam o potencial de catalisadores a base de Cu, Ce e γ-Al₂O₃ no processamento do dimetil éter. Portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores favorece a fabricação de Células a Combustível Autônomas alimentadas a DME, permitindo-se uma fonte renovável e limpa de energia. Assim, foram produzidos catalisadores CuO/CeO₂/Al₂O₃ pelos métodos da impregnação úmida e sol-gel, testando-se os mesmos em um micro reator frente à reação de reforma a vapor do DME, testando-os, ainda, por meio de análises físico-químicas.

Introdução

O desenvolvimento de tecnologias que visam a produção de energia a partir do hidrogênio podem ser vistas como alternativas promissoras aos combustíveis fósseis. Entretanto, o uso direto de H₂ como combustível promove problemas de distribuição e armazenamento. De tal forma, desenvolver células a combustível autônomas que operem diretamente com combustíveis líquidos (transformados posteriormente em H₂), torna-se bastante atrativo (BALL et al., 2009).

O DME ou éter metílico dentre os combustíveis, apresenta semelhanças ao gás liquefeito de petróleo (GLP), e pode ser distribuído e estocado por tecnologias já existentes. De tal forma, assim como o metanol, mostra-se como uma fonte promissora de obtenção de hidrogênio em uma faixa de temperatura não muito alta (300-400°C). É suposto que a reforma DME ocorre em 2 etapas: hidratação de DME em metanol e reforma a vapor de metanol. Além disso, durante a reforma do metanol e do DME, pode ocorrer a reação de deslocamento (WGS) reversa, a qual que produz CO.

Estudos já relataram características do sistema catalítico da reforma do DME. Logo, como a hidratação do DME em geral ocorre em catalisadores que possuem sítios ácidos, a utilização da γ-Al₂O₃ se torna uma escolha apropriada, uma vez que apresenta tal característica. Já a reação de reforma a vapor do

metanol, é catalisada por sistemas à base de Cu, tendo o CeO_2 como um componente que melhora a eficiência desses sistemas. Assim, catalisadores impregnados foram utilizados na reforma a vapor do DME e aquele com a composição que apresentou o melhor resultado para a produção de hidrogênio foi replicado, seguindo-se o método sol-gel. A área BET dos materiais foram realizadas a fim de se ter maior entendimento das propriedades dos catalisadores.

Materiais e métodos

Síntese dos catalisadores

Utilizou-se a metodologia de impregnação úmida, com calcinação à 450°C por 1h (SNYTNIKOV et al., 2012) e sol-gel, com calcinação a 500°C por 3h (PEARSON et al. 1983, modificada por LENZI et al., 2011; TAKEISHI e AKAIKE, 2016). Por fim, o material foi pastilhado, triturado. Está indicada na Tabela 1 a composição dos catalisadores sintetizados.

Tabela 1 – Composição em porcentagem mássica para cada catalisador

Componente	Impregnado-1	Impregnado-2	Impregnado-3	Sol-gel
Cobre	5%	15%	10%	10%
Cério	15%	5%	10%	10%
γ -alumina	80%	80%	80%	80%

Medidas de Adsorção e Dessorção de N_2

A Área BET, volume de poros, diâmetro médio de poros e isothermas e adsorção: foram realizadas em equipamento NOVA 1200 da QUANTACHROME, e analisadas no programa NovaWin versão 10.01.

Testes catalíticos

Foram realizados em um módulo reacional constituído por: alimentação de gases; alimentação de líquidos (armazenamento da água e bomba peristáltica); unidade de reação (pré-aquecedor, termopar, forno e o reator diferencial); separação dos condensáveis (condensador e o separador de fases) e a análise cromatográfica (cromatógrafo a gás Thermo Finnigan modelo Trace GC).

Logo após o carregamento do reator (com 500 mg de catalisador), foi efetuada a secagem desse material com N_2 (100 mL min^{-1} , 200 °C, por 1 h). A ativação do catalisador foi realizada com corrente de 5% de H_2 e 95% de N_2 (100 mL min^{-1} , 300°C, 1 h) (SNYTNIKOV et al., 2012; ZHANG et al., 2013). As reações de reforma a vapor do DME foram conduzidas a 300, 350 e 400 °C. A vazão molar dos reagentes foram mantidas constantes (1:3 DME/água). O N_2 foi inserido como um diluente (vazão fixa de 100 mL min^{-1}).

Resultados e Discussão

É mostrado na Tabela 2 o resultado do BET para todos os catalisadores sintetizados.

Tabela 2 – BET dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamanho de Poro (nm)
Impregnado-1	87,34	0,024	2,2
Impregnado-2	129,4	0,043	1,9
Impregnado-3	124,4	0,039	1,7
Sol-gel	188,2	0,062	3,0

Pela análise da Tabela 2 percebe-se que o catalisador sol-gel, apresenta uma área BET superior, quando comparada ao resultado obtido para os catalisadores impregnados. Além disso, o volume de poros e o tamanho de poro para o catalisador sol-gel também é bem maior em relação aos outros catalisadores sintetizados. Este resultado pode ser dado pelo fato de que catalisadores sol-gel apresentam alta porosidade, homogeneidade e área superficial específica elevada.

Logo, ressalta-se que esse resultado vai influenciar positivamente a reação estudada, ou seja, o catalisador sol-gel irá apresentar uma maior taxa de produção de H_2 do que os outros catalisadores, como podemos observar na Figura 1.

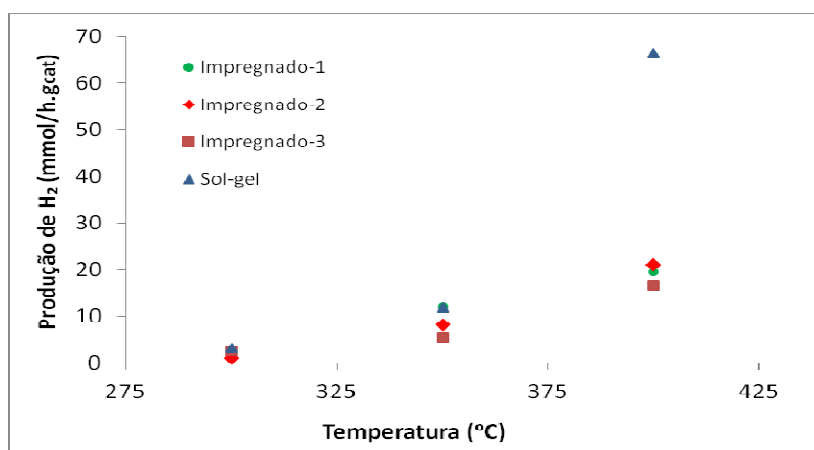


Figura 1 – Resultado dos testes catalíticos.

A partir dos dados da Figura 1, pode-se aferir que os catalisadores até a temperatura de 350 °C se comportam similarmente. Entretanto, a 400 °C com o catalisador sol-gel tendo um rendimento de aproximadamente três vezes superior ao obtido pelos catalisadores impregnados. O resultado ainda confirma, a importância do Ce no desempenho catalítico – mesmo que o catalisador tenha uma maior porcentagem de Cu, como é o caso do Impregnado-3, a menor porcentagem de Ce nesse catalisador diminui a produção de hidrogênio.

Conclusões

Comprovou-se que a presença do Ce potencializa a formação de hidrogênio à medida que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador Impregnado-2 e com o catalisador sol-gel (ambos com 10% de Ce). Ressalta-se que o catalisador sol-gel sintetizado apresentou uma taxa de produção de H_2 três vezes superior as obtidas com os catalisadores impregnados. As características desse material (como sua elevada área específica) ajudam a justificar o fato de seu desempenho ser superior aos catalisadores impregnados frente à reforma catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Referências

- BALL, M., WIETSCHER, M. **The future of hydrogen - opportunities and challenges**. International Journal of Hydrogen Energy, v.34, pp.615-627, 2009.
- LENZI, G. G.; FÁVERO, C. V. B.; COLPINI, L. M. S.; BERNABE, H.; BAESSO, M. L.; SPECCHIA, S.; SANTOS, O. A. A. **Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol gel and impregnation methods**. Desalination (Amsterdam), v. 270, 2011, p. 241-247.
- PEARSON, I. M.; RYU, H.; WONG, W. C.; NOBE, K. **Chemical Mixed' Catalysts**. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, v. 22, p. 381-382, 1983.
- SNYTIKOV, P. V.; BADMAEV, S. D.; VOLKOVA, G. G.; POTEMKIN, D. I.; ZYRYANOVA, M. M.; BELYAEV, V. D.; SOBYANIN, V. A. **Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol, dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, 2012, p. 16388-16396.
- TAKEISHI, K.; AKAIKE, Y. **Hydrogen production by dimethyl ether steam reforming over copperalumina catalysts prepared using the sol-gel method**. Applied Catalysis A: General, v. 510, 2016, p.20–26.