

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO Zn E DO Ce NA REAÇÃO DE REFORMA DO DIMETIL ÉTER

Leonardo Almeida Campos (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Tatiane Caroline Ferrari (Doutorado/CAPES/Uem), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Coorientadora), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador), e-mail: ra93907@uem.br; lmmjorge@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 (DME) tem atraído a atenção mundial em função do seu potencial uso como combustível, principalmente como fonte de hidrogênio em células a combustível. Esse combustível apresenta vantagens em relação ao metanol devido a sua baixa toxicidade e facilidade de transporte e manipulação, já que apresenta características semelhantes ao GLP, sendo também uma forma renovável e sustentável de obtenção de energia à partir de biomassa. Neste contexto, pretende-se preparar catalisadores CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃, CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ e CuO/ZnO/CeO₂/γ-Al₂O₃ pelos métodos da impregnação úmida e sol-gel e avaliar o desempenho destes catalisadores em um micro reator frente à reação de reforma a vapor do DME, verificando a resposta a cada metal presente no catalisador em relação a produção de hidrogênio, visando aplicação em células a combustível autônomas.

Introdução

A produção de energia a partir de tecnologias que produzem hidrogênio podem ser vistas como boas alternativas aos combustíveis fósseis. Porém, o uso direto de H₂ como combustível envolve problemas de distribuição e armazenamento. Assim, o desenvolvimento de células a combustível autônomas que operem diretamente com combustíveis líquidos (transformados posteriormente em H₂), acaba se tornando algo bastante atrativo.

O DME apresenta semelhanças ao gás liquefeito de petróleo (GLP), e pode ser distribuído e estocado por tecnologias já existentes. A reforma DME ocorre entre 300 e 400°C, sendo dividida 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, a qual que produz CO.

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 CeO₂ e o ZnO como componentes que melhoram 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 por Gonçalves et al. (2005). A área BET e o TPD dos materiais foram realizados para 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

	Catalisador 1	Catalisador 2	Catalisador 3	Sol-Gel
Cu	10%	10%	10%	10%
Ce	10%	5 %	0 %	10%
Zn	0 %	5 %	10 %	0%
γ -alumina	80 %	80 %	80 %	80%

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

Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD): realizada em um Chembet-3000 TPR/TPD da QUANTACHROME, utilizando como gás inerte ao nitrogênio (N₂).

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); separação dos condensáveis (condensador e o separador de fases) e análise cromatográfica (cromatógrafo a gás Thermo Finnigan Trace GC). Logo após o carregamento do reator (com 500 mg de catalisador), foi efetuada a secagem desse material com N₂ (100 mL min⁻¹, 200 °C, por 1 h). A ativação do catalisador foi realizada com corrente de 5% de H₂ e 95% de N₂ (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 N₂ foi inserido como um diluente (vazão fixa de 100 mL min⁻¹).

Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra o resultado do BET para todos os catalisadores sintetizados.

Tabela 2 – BET dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de Poro (nm)
1	129,4	0,1796	4,52
2	117,2	0,1763	4,85
3	106,5	0,1712	4,87

Sol-gel	188,2	0,223	4,52
---------	-------	-------	------

Através da Tabela 2, sabe-se que o sol-gel apresenta uma área BET e um volume de poro mais elevados em relação aos outros catalisadores. Gonçalves et al. (2005) já haviam descrito que os catalisadores sol-gel reúnem características importantes como alta porosidade, homogeneidade e área superficial específica elevada.

A análise de TPD forneceu o gráfico presente na Figura 1.

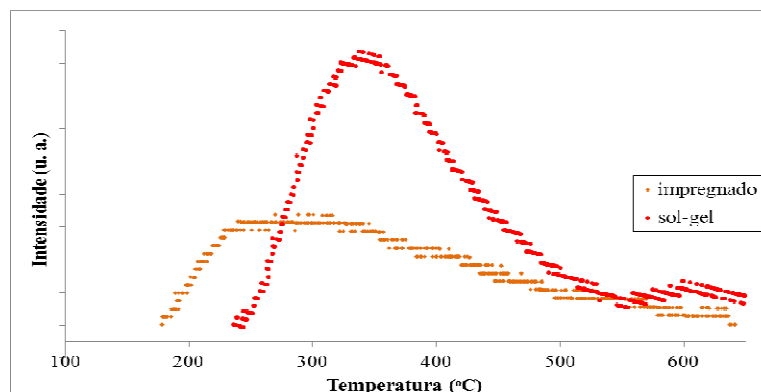


Figura 1 – Resultados fornecidos pelo TPD

Diante dos picos fornecidos, observa-se que sítios ácidos são encontrados em regiões de baixas temperaturas tendendo ser fracos à moderados. Sendo, também, a acidez do sol-gel ($126,45 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$) maior que a acidez do impregnado ($66,79 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$). Tanto a acidez como a maior área BET justificam o fato de o catalisador sol-gel irá apresentar uma maior taxa de produção de H_2 do que os outros catalisadores, como podemos observar na Figura 2.

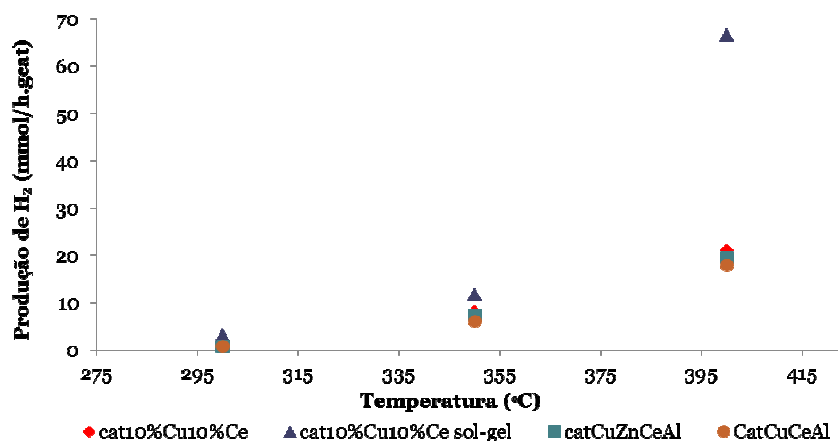


Figura 2 – Resultado dos testes catalíticos.

Na Figura 2 é perceptível que a produção de hidrogênio é muito pequena à 300°C para todos os catalisadores. Porém, com o aumento da temperatura de reação, o catalisador 1 apresenta uma produção de hidrogênio ligeiramente

maior que a dos outros catalisadores preparados por impregnação. Já o catalisador sol-gel, de composição igual à do catalisador 1, se sobressai, gerando praticamente 3 vezes mais hidrogênio à 400°C do que os outros catalisadores, mostrando ser melhor entre os materiais testados.

Conclusões

Observa-se que a presença do Ce potencializou de uma forma mais eficaz a formação de hidrogênio à medida que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador Impregnado-1 e com o catalisador sol-gel (ambos com 10% de Ce) em relação aos catalisadores à base de Zn. Ressalta-se que o catalisador sol-gel sintetizado apresentou uma taxa de produção de H₂ três vezes superior as obtidas com os catalisadores impregnados. As características desse material (como elevadas área específica e acidez) ajudam a justificar o fato de seu desempenho ser superior aos catalisadores impregnados frente à reforma a vapor do DME.

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

- GONÇALVES, G.; MARTINELLI, F. Q.; COSTA, C. M. M.; JORGE, L. M. M.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; Catalisadores sol-gel de Ni-SiO₂ e Ni-Al₂O₃ aplicados na reforma de metanol com CO₂. **Acta Scientiarum Technology**, v. 27, p. 17-22, 2005.
- 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.; POTEKIN, 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.