

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES CuO/CeO/ γ -Al₂O₃ PARA A REAÇÃO DE REFORMA DO DIMETIL ÉTER

L. A. CAMPOS¹, T. C. FERRARI¹, O. A. A. DOS SANTOS¹ e L. M. M. JORGE¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: ra93907@uem.br; lmmjorge@uem.br

RESUMO – O dimetil éter, ou DME, utilizado como propelente, é o mais simples dos éteres. Esse, pode ter sua obtenção dada a partir da gaseificação da biomassa, tendo sua aplicação em células a combustível e ainda como substituinte ao metanol, o qual apresenta alta toxicidade. É observado que o DME apresenta uma facilidade de transporte e manipulação, já que apresenta características semelhantes ao GLP. Estudos recentes apontam o potencial de catalisadores a base de Cu, Ce e γ -Al₂O₃ no processamento do dimetil éter, porém não há literatura abrangente da síntese destes catalisadores pelo método sol-gel, os quais apresentam altas área superficial e dispersão metálica, elevada atividade e resistentes a formação de coque. Portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores viabiliza a fabricação de Células a Combustível Autônomas alimentadas a DME, permitindo-se melhoras no setor automotivo, usos residenciais e geração de energia elétrica a partir de uma fonte renovável e limpa. Neste contexto, prepararam-se catalisadores CuO/CeO₂/Al₂O₃ pelos métodos da impregnação úmida e sol-gel, aferindo-se os desempenhos desses catalisadores em um micro reator frente à reação de reforma a vapor do DME, avaliando-os, ainda, por meio de análises físico-químicas.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias geradoras de energia limpa, à base de hidrogênio, são vistas atualmente como fontes promissoras em relação aos combustíveis fósseis. Porém, a utilização direta de H₂ como combustível impõe a dificuldade de armazenamento e distribuição do mesmo. De tal forma, o desenvolvimento de células a combustível autônomas que operem diretamente com combustíveis líquidos (que serão transformados em H₂) torna-se bastante atrativo (BALL et al., 2009), permitindo, que células a combustível ganhem destaque para geração de energia elétrica e em usos de aplicações portáteis, como veículos e equipamentos residenciais.

De acordo com SANCHES (2009), a produção de hidrogênio pode ser feita por diversos processos: a partir de gás natural, petróleo, hidrocarbonetos, carvão, biomassa e lixo urbano. Uma forma interessante de produção é a partir da reforma a vapor de metanol e do DME.

O DME ou éter metílico é utilizado atualmente como propelente em aerossol, para pinturas spray, substâncias químicas, agrícolas e cosméticas. Apresenta semelhanças ao gás liquefeito de petróleo (GLP), e pode ser distribuído e estocado por tecnologias similares às já existentes para o GLP. Industrialmente, o DME pode ser obtido pelo processo de desidratação do metanol, ou ainda a partir do gás natural, via gás de síntese, proporcionando custos de produção não atrelados ao do preço do petróleo. O éter metílico assim como o metanol, mostra-se como uma fonte promissora de obtenção de hidrogênio devido à faixa de temperatura utilizada na reforma (300-400°C) e a distribuição do produto (gás rico em H₂).

É suposto que a reforma DME ocorre em 2 etapas: hidratação de DME em metanol (Equação 1) e reforma a vapor de metanol (Equação 2). Além disso, durante a reforma do metanol e do DME, pode ocorrer a reação de deslocamento (WGSR) reversa, a qual que produz CO como apresentado na Equação 3.



Estudos anteriores já relataram algumas características do sistema catalítico necessário para a reforma do DME. Como a hidratação do DME geralmente ocorre em catalisadores que possuem centros ácidos, é necessário que se utilize a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que apresenta tal característica. Já a reação mostrada na Equação 2, a 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, funcionando como suporte ou promotor. Todavia, não se tem um catalisador comercial que atue na reforma do DME, muito menos, estudos envolvendo a síntese destes catalisadores pelo método da mistura química (sol-gel).

O método costuma gerar materiais mais seletivos, ativos, com menor formação de coque e com maior estabilidade térmica quando aplicados em muitas reações catalíticas heterogêneas (GONÇALVES et al., 2013). Esse alto desempenho se deve ao fato destes catalisadores reunirem características importantes como altas porosidade, homogeneidade e área superficial específica além de permitir a síntese de catalisadores com uma gama de composições e propriedades variando-se os precursores, os parâmetros de deposição e as condições do tratamento térmico e calcinação (EGUILUZ, 2008). Por esse motivo, 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. As caracterizações dos materiais ajudam a compreender os resultados dos testes catalíticos.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Com base nos valores presentes na Tabela 1 indicando as respectivas composições de cada componente presente em cada catalisador, empregaram-se os métodos de impregnação e mistura química (sol-gel).

Tabela 1 – Composição em porcentagem mássica para cada catalisador

Componente	Impregnado-1	Impregnado-2	Impregnado-3	Sol-gel
Ce	10%	15%	5%	10%
Cu	10%	5%	15%	10%
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80%	80%	80%	80%

Catalisadores via impregnação: Foram dissolvidos em etanol (Nuclear, pureza > 99,5%) as quantidades de sais precursores previamente calculadas de acordo com cada composição (Tabela 1) – Nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, > 99%), Nitrato de cério(III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99%) – juntamente da gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, US Research, > 99%). A solução foi homogeneizada por 24h e então levada a um rota-evaporador a baixas pressão (70°C por 3h). Depois o material foi encaminhado para uma estufa por 48h à 80°C. A calcinação do material foi realizada em uma mufla e à 450°C por 1h (SNYTNIKOV et al., 2012). Por fim, o material calcinado foi pastilhado, triturado e passado por peneiras de mesh 20 e 30 (granulometria de 0,6 mm a 0,85 mm).

Catalisadores via mistura química (sol-gel): Para a síntese do catalisador sol-gel foi utilizada a metodologia de PEARSON *et al.* (1983) e modificada por LENZI *et al.* (2011). A

calcinação do pó obtido foi realizada a 500°C por 3h (com uma rampa de aquecimento de 1,6 °C/min) (TAKEISHI e AKAIKE (2016)). Por fim, o material calcinado foi pastilhado, triturado e passado por peneiras de mesh 20 e 30 (granulometria de 0,6 mm a 0,85 mm).

Caracterizações:

TPD de Amônia: foi realizada em um Chembet-3000 TPR/TPD da QUANTACHROME, utilizando como gás inerte ao nitrogênio (N₂). As amostras foram ativadas a 300 °C por 1 h e reduzidas com a passagem de uma corrente gasosa (N₂ + H₂, aquecida de 25 °C até 505 °C, a uma velocidade de 10 °C/min) até a completa redução do catalisador. O TPD foi feito de 100 °C até 700 °C, com uma rampa de 10 °C/min.

MEV com EDS: foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 250, da FEI Company, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP – UEM).

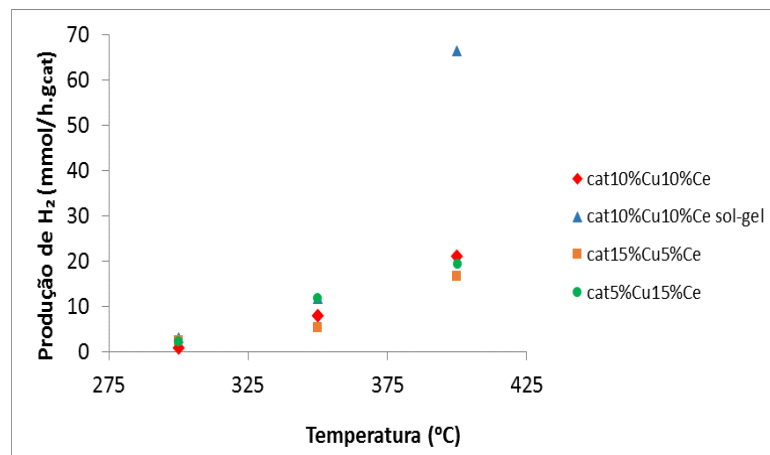
Testes catalíticos: foram realizados em um módulo reacional constituído basicamente por cinco partes: alimentação de gases (DME, N₂ e mistura de H₂ + N₂); alimentação de líquidos (armazenamento da água e bomba peristáltica); unidade de reação, onde encontramos o pré-aquecedor, o termopar (responsável pelo controle da temperatura), o forno e o reator diferencial (0,7 m de comprimento e 6,35 mm de diâmetro externo e 4mm de diâmetro interno); separação dos condensáveis (condensador e o separador de fases) e a análise cromatográfica (cromatógrafo a gás Thermo Finnigan modelo Trace GC, com conjunto de colunas peneira molecular 13X e PORAPAK N, utilizando-se como gás de arraste argônio).

Logo após o procedimento de carregamento do reator com o material catalítico (500 mg), foi efetuada a secagem do catalisador com N₂ (100 mL min⁻¹, 200 °C, por 1 h). A ativação do catalisador foi realizada com corrente rica em hidrogênio (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 conduzidos nas temperaturas de 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).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tendo-se todos os catalisadores sintetizados e padronizados, foram feitos os testes em um reator diferencial a uma faixa de temperatura de 300 a 400°C. O resultado da aquisição de dados foi registrado na Figura 1.

Figura 1 – Produção de hidrogênio - Reforma a vapor do DME.



A partir dos dados da Figura 1, pode-se aferir que os catalisadores até a temperatura de 350 °C se comportam similarmente, de forma que, começam a destoar a partir deste ponto. Terminando a 400 °C com o catalisador sol-gel tendo um rendimento de aproximadamente três vezes superior ao obtido pelos catalisadores impregnados.

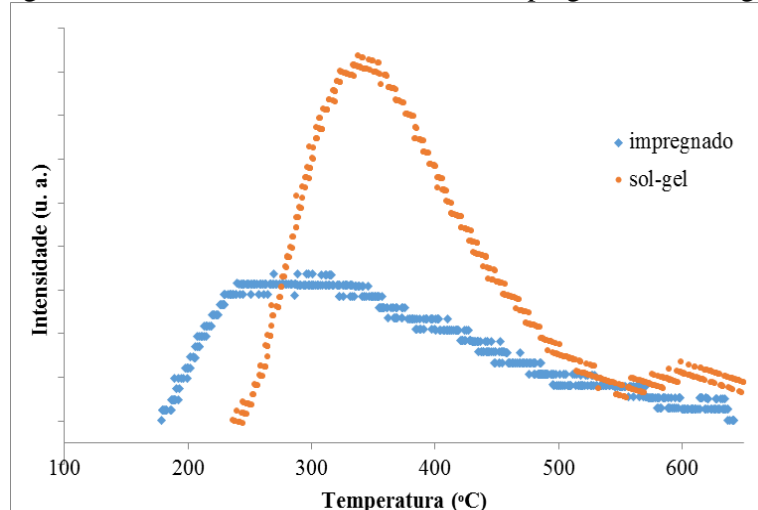
O resultado ainda confirma, a importância do cério no desempenho catalítico – mesmo que o catalisador tenha uma maior porcentagem de Cu (15% de Cu) - a menor porcentagem de Ce no catalisador impregnado-1 (15% Cu/5% Ce/80% γ -Al₂O₃) diminui a produção de hidrogênio. POHAR et al. (2015) já relatou a influência positiva do Ce no desempenho de catalisadores e na reforma a vapor de metanol: o Ce promove uma forte interação metal-suporte que melhora o desempenho do catalisador e apesar de sozinho ser um pobre catalisador para a reforma, sua presença provoca um efeito sinérgico com o cobre que é importante para a reforma a vapor do metanol. De acordo, com SNYTNIKOV et al. (2012) a formação de uma solução sólida entre o Cu e Ce é fundamental para o desenvolvimento de um catalisador multicompostável.

Esse dado pode ser justificado pelos resultados das caracterizações a seguir: maior acidez do catalisador sol-gel (dados do TPD – Figura 2) e pela dispersão metálica que favorece a reação de reforma do metanol (MEV-EDS – Figura 3).

Como os catalisadores impregnado – 1 e sol-gel foram os que apresentaram melhores resultados, foram realizadas análises de TPD para determinação de acidez nesses dois materiais, como mostra a Figura 2.

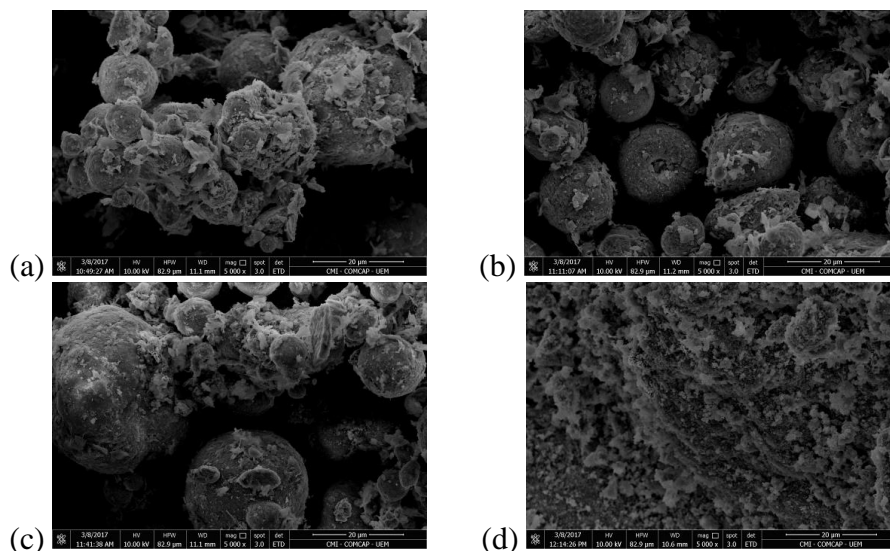
Ambos os catalisadores apresentam apenas um pico nos perfis de TPD – o impregnado a aproximadamente 280 °C e o sol-gel em aproximadamente 350 °C – sendo caracterizados por baixas desorções de amônia, que se iniciaram em 170°C e apresentaram térmicos em temperaturas próximas de 550°C. Os sítios ácidos estão localizados em regiões de baixa temperatura, sendo o seu caráter dado como fracos/moderados, assim o pico para o sol-gel é muito maior que o pico dado para o catalisador impregnado 2.

Figura 2. TPD de amônia do catalisador impregnado 2 e sol-gel.



Observa-se que o catalisador sol-gel apresenta maior acidez devido à maior quantidade de amônia adsorvida por grama de catalisador (Impregnado 1 = 66,79 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ e sol-gel 126,45 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$). Tendo em vista que a acidez é importante na etapa da hidratação do DME em metanol para que então ocorra a reforma e a consequente produção de hidrogênio, justifica-se por que o catalisador sol-gel se mostrou mais eficiente na produção de hidrogênio.

Figura 3 – MEV dos catalisadores (a) Impregnado - 1, (b) Impregnado - 2, (c) Impregnado - 3 e (d) sol-gel.



A análise da Figura 3 deixa claro as diferenças estruturais e morfológicas dos materiais. Enquanto os catalisadores impregnados são formados por grandes aglomerados de partículas de γ -alumina, com algumas partículas de metais dispersos em sua superfície, o catalisador sol-gel mostra uma estrutura mais maciça de alumina, com uma grande quantidade de metais dispersos em sua superfície. A Tabela 2 mostra o resultado do EDS:

Tabela 2 – Resultado do EDS dos catalisadores

	Impregnado 1	Impregnado 2	Impregnado 3	Sol-gel
Cu	17,9%	10,9%	27,3%	45,0%
Ce	20,9%	31,6%	10,9%	29,7%
Al	61,2%	57,5%	61,8%	25,3%

De acordo com a Tabela 2, as superfícies dos materiais sintetizados apresentam composições bem distintas, principalmente quando comparamos o material sol-gel com o material impregnado. A superfície do catalisador sol-gel está repleta de pequenas partículas de cobre e de cério, enquanto que nos materiais sintetizados por impregnação a porcentagem desses metais é bem reduzida.

4. CONCLUSÃO

Diante do exposto, observou-se que os rendimentos dos catalisadores variaram de acordo com as suas respectivas composições e temperaturas às quais foram submetidos. Comprovou-se que a presença do Cério ajudou a formação de hidrogênio à medida que os melhores resultados se apresentaram a 10% de Ce. Assim, tendo-se também o catalisador sol-gel presente nos testes, a presença dos sítios ácidos afirmada pela quantidade de amônia adsorvida no TPD, prova o porquê do seu rendimento frente à reforma catalítica ser superior aos catalisadores impregnados. Depreende-se também a partir do MEV realizado, que as diferenças estruturais e morfológicas dos

materiais influenciam na reforma catalítica, podendo ser vista as diferenças estruturais claras entre os catalisadores.

5. 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.

6. REFERÊNCIAS

- BALL, M., WIETSCHER, M. The future of hydrogen - opportunities and challenges. International Journal of Hydrogen Energy, v.34, pp.615-627, 2009.
- EGUILUZ, K.I.B., Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para oxidação de metanol. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2008.
- GONÇALVES, G.; COLPINI, L. M. S.; MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M.; LENZI, M. K. Coke formation quantitative analysis on impregnated and solgel catalysts applied the dry reform of methane. International Journal of Materials Engineering and Technology, v. 10, 2013, p. 45–65.
- 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.
- POHAR, A.; HOČEVAR, S.; LIKOZAR, B.; LEVEC, J. Synthesis and characterization of gallium-promoted copper–ceria catalyst and its application for methanol steam reforming in a packed bed reactor. Catalysis Today, v. 256, 2015, p. 358–364.
- 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.