

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

MONIQUE ANNE MARTINS FIGUEIRA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE Cu E K₂O SUPORTADOS EM
CeO₂ E Nb₂O₅ UTILIZADOS EM REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR
DO METANOL PARA A OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2013**

MONIQUE ANNE MARTINS FIGUEIRA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE Cu E K₂O SUPORTADOS EM
CeO₂ E Nb₂O₅ UTILIZADOS EM REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR
DO METANOL PARA A OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Curitiba.

Orientadora: Prof^a Dr^a Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Co-Orientador: Dr. Cássio Morilla dos Santos

**CURITIBA
2013**

MONIQUE ANNE MARTINS FIGUEIRA

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE Cu E K₂O SUPORTADOS EM CeO₂ E Nb₂O₅ UTILIZADOS EM REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR DO METANOL PARA A OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof^a Dr^a Marcela Mohallem Oliveira

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – Prof. Dr. João Batista Floriano

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora – Prof^a Dr^a Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Co – Orientador – Dr. Cássio Morilla dos Santos

Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)

Coordenador de Curso – Prof^a Dr^a Danielle Caroline Schnitzler

AGRADECIMENTOS

À Deus por me abençoar e iluminar em meus passos.

À Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues pela orientação e dedicação nesta pesquisa.

Ao Dr. Cássio Morilla dos Santos, meu co-orientador, pela dedicação e ajuda na realização e finalização desta pesquisa.

A todos do Lactec que me ajudaram na pesquisa, com análises de caracterizações, equipamentos, e investimento.

Ao Dr. Maurício Pereira Cantão pela ajuda na interpretação dos resultados da pesquisa.

À minha avó Irene e meu avô Dinoral pela compreensão e paciência nas minhas horas de dedicação à este trabalho, e pelo incentivo.

Ao meu noivo Victor pela paciência nas minhas horas difíceis, e pelo incentivo.

Aos meus familiares que sempre me incentivaram, e que não caberiam todos nesta página.

Aos meus colegas acadêmicos, em especial ao Eduardo, pelo incentivo e ajuda na apresentação do projeto.

À banca examinadora pela atenção e contribuição dedicados à esta trabalho.

À CNPq pelo financiamento da pesquisa realizada.

*“A vida me ensinou a nunca desistir
Nem ganhar, nem perder, mas procurar
evoluir.”*

(Chorão, 2006)

RESUMO

FIGUEIRA, Monique Anne Martins. Avaliação de catalisadores de Cu e K₂O suportados em CeO₂ e Nb₂O₅ utilizados em reações de reforma a vapor do metanol para a obtenção de hidrogênio. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

A poluição causada pela queima de combustíveis fósseis tem feito com que o estudo de fontes renováveis e menos poluentes de combustíveis seja cada vez mais incentivado. Uma das fontes de energia limpa mais promissora do mundo é a tecnologia do uso de hidrogênio em células a combustível. A reforma a vapor do metanol é um processo importante de geração de hidrogênio, que vem sendo muito utilizado na indústria, por ser considerado de fácil obtenção. O principal objetivo deste projeto foi o de avaliar três tipos diferentes de catalisadores, Cu-K₂O/Nb₂O₅/CeO₂, Cu-K₂O/Nb₂O₅ e Cu-K₂O/CeO₂, em reações de reforma a vapor do metanol, quanto a sua conversão, seletividade e rendimento em hidrogênio. Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de reação à temperatura constante de 573K, leito catalítico de 3,5g e razão molar H₂O:CH₃OH igual a 1:1. Foram analisados os produtos gasosos e os produtos líquidos provenientes da reação, para a avaliação do teor de produção de hidrogênio e dióxido de carbono, assim como a formação de subprodutos indesejáveis, como, por exemplo, o metano. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por métodos de Análise textural do catalisador, que comprovou que a natureza do suporte exerce grande influência sobre a área superficial do catalisador, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi observado que não houve boa distribuição dos metais na superfície catalítica, e Difração de Raios-X (DRX), onde se comprovou a fase cristalina desejada dos compostos presentes nos catalisadores. Os testes catalíticos apresentaram, para os três catalisadores, boa seletividade ao hidrogênio e conversão do metanol, porém, os rendimentos reacionais obtidos, foram extremamente baixos, implicando na inviabilidade dos catalisadores estudados em reação de reforma a vapor do metanol.

Palavras – chave: Energia. Catalisadores. Reforma a vapor. Metanol. Hidrogênio.

ABSTRACT

FIGUEIRA, Monique Anne Martins. Evaluation of catalytic Cu and K₂O supported on CeO₂ and Nb₂O₅ used in reactions of steam reforming of methanol to obtain hydrogen. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

The pollution caused by the burning of fossil fuels has made the study of renewable and less polluting fuels be, even more, encouraged. One of the clean energy sources of the world is the technology of using hydrogen in fuel cells. The methanol's steam reforming is an important process for generating hydrogen, which has been widely used in the industry, as it is considered easy to obtain. The main objective of this project is to evaluate three different types of catalysts, Cu-K₂O/Nb₂O₅/CeO₂, Cu-K₂O/Nb₂O₅ and Cu-K₂O/CeO₂ in reactions of steam reforming of methanol, as his conversion, selectivity and hydrogen yield. The catalytic tests were made in a reaction unit at a constant temperature of 573K, the catalyst bed of 3.5 g and a molar ratio H₂O: CH₃OH equal to 1:1. Gaseous products and liquid products from the reaction were analyzed, to evaluating the level of hydrogen production and carbon dioxide, as well as the formation of undesirable byproducts, such as, for example, methane. The synthesized catalysts were characterized by methods of textural analysis of the catalyst - which proved that the nature of the support exerts great influence on the surface area of the catalyst - scanning electron microscopy (SEM) - which it was observed that there was good distribution of catalytic metals on the surface - and X-ray diffraction (XRD) - which proved the desired crystalline phase of the compounds present in the catalysts. The catalytic tests present, for the three catalysts, good selectivity to hydrogen and methanol's conversion. The catalytic tests showed, for the three catalysts, good selectivity to hydrogen and methanol's conversion, however, the reaction yields obtained were extremely low, which implies the impossibility of the catalysts studied in the reaction of steam reforming of methanol.

Keywords: Energy. Catalysts. Steam reforming. Methanol. Hydrogen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Geração de energia elétrica mundial.....	14
Figura 2: Emissão de dióxido de carbono por fontes de energia nos anos de 1973 e 2012.....	15
Figura 3: Unidade de reação de reforma a vapor do metanol.....	28
Figura 4: Visão geral da unidade de reação de reforma a vapor do metanol.....	28
Figura 5: Micrografias das ampliações de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c) do catalisador CKNC.....	31
Figura 6: Micrografias das ampliações de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c) do catalisador KKN.....	31
Figura 7: Micrografias das ampliações de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c) do catalisador CKC.....	32
Figura 8: Difractogramas obtidos pela análise de difração de raios-X.....	35
Figura 9: Seletividade para os catalisadores CKNC, KKN e CKC em relação ao tempo de reação.....	36
Figura 10: Conversão do metanol ao longo da reação para os catalisadores CKNC, KKN e CKC.....	37
Figura 11: Formação de produtos gasosos na reação de reforma a vapor do metanol em relação ao tempo de reação para o catalisador CKNC.....	39
Figura 12: Formação de produtos gasosos ao longo da reação de reforma a vapor do metanol em relação ao tempo de reação para o catalisador KKN.....	39
Figura 13: Formação de produtos gasosos ao longo da reação de reforma a vapor do metanol em relação ao tempo de reação para o catalisador CKC.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos principais tipos de usinas disponíveis, levando em conta a questão ambiental, os custos e a viabilidade de cada técnica ..	16
Tabela 2: Processos de geração de hidrogênio	18
Tabela 3: Catalisadores utilizados em reação de reforma a vapor do metanol e seus resultados relevantes	21
Tabela 4: Relação dos catalisadoers sintetizados, sua composição teórica e nomenclatura.....	25
Tabela 5: Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N ₂	30
Tabela 6: Composição mássica de cada composto na análise de EDS.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 JUSTIFICATIVA	12
3 OBJETIVOS	13
3.1 Objetivos gerais.....	13
3.2 Objetivos específicos.....	13
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.1 A geração de energia e os problemas ambientais.....	14
4.2 Hidrogênio como fonte de energia alternativa.....	17
4.3 Geração de hidrogênio.....	18
4.3.1 Geração de hidrogênio a partir do metanol.....	19
4.4 Catalisadores utilizados na reforma a vapor do metanol.....	20
4.4.1 Utilização do cobre como fase ativa.....	21
4.4.2 Influência do suporte no catalisador.....	22
4.4.3 Importância da utilização do potássio.....	23
5 METODOLOGIA.....	24
5.1 Síntese dos catalisadores	24
5.1.1 Tratamento do suporte pentóxido de nióbio	24
5.1.2 Tratamento do suporte óxido de cério.....	24
5.1.3 Preparo do catalisador	24
5.2 Caracterizações dos catalisadores.....	25
5.2.1 Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N ₂	26
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	26
5.2.3 Difração de raios-X.....	26
5.3 Testes catalíticos de reforma a vapor do metanol.....	27
5.3.1 Análise do produto gasoso	29
5.3.2 Análise do produto líquido	29
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6.1 Caracterizações dos catalisadores.....	30
6.1.1 Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N ₂	30
6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	31
6.1.3 Difração de raios-X.....	34
6.2 Testes catalíticos.....	36
7 CONCLUSÕES	42
8 REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Desde a origem da sociedade humana, já se utilizava a energia para diversos fins, fosse energia a partir do esforço muscular (homens e animais), recursos hídricos (civilização egípcia) ou eólicos (utilização de barcos à vela). A partir da Idade Média, o uso do carvão, como fonte de energia, foi difundido na Inglaterra, e este método aperfeiçoado por James Watt. A partir da Revolução Industrial, se originou a era dos combustíveis fósseis, primeiramente com o uso do carvão mineral, até a utilização do petróleo, que é a fonte de energia mais empregada no mundo atualmente (FARIAS, 2011).

Com o passar dos tempos, as consequências do uso indiscriminado destes combustíveis foram aparecendo, dentre as quais, pode-se citar o aquecimento global. O aumento da concentração de, principalmente, dióxido de carbono e metano, provenientes da queima destes combustíveis fósseis, contribui para que a Terra sofra um aumento de aproximadamente 2 a 6 °C nos próximos 100 anos. Um aquecimento nesta ordem de grandeza não só irá alterar os climas em nível mundial como também irá aumentar o nível médio das águas do mar em, pelo menos, 30 cm, o que poderá interferir na vida de milhões de pessoas habitando as áreas costeiras mais baixas (BORTHOLIN, 2013).

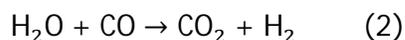
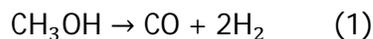
Devido a este problema, fontes de energia alternativa vêm sendo muito pesquisadas, como por exemplo, o uso de hidrogênio em células a combustível para a obtenção de energia limpa. A célula a combustível é um transdutor eletroquímico, de operação contínua e converte energia química em energia elétrica ao combinar um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio produzindo água, energia elétrica e energia térmica. Ela opera sob elevada eficiência energética, pois converte diretamente energia química em energia elétrica, sem as perdas da conversão da energia química dos combustíveis fósseis, por exemplo, em energia térmica para posterior conversão em energia elétrica. Sua operação produz baixo impacto ambiental: sem vibrações, sem ruídos, sem combustão, sem emissão de particulados e, dependendo da tecnologia, sem emissão de gases contribuintes para o efeito estufa e aquecimento global (STEFANELLI, 2013).

Como o hidrogênio não está disponível no ambiente para que se possa simplesmente utilizá-lo, tem-se estudado muitos processos catalíticos para a

obtenção de hidrogênio destinado às células a combustível. Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é proveniente da reforma do gás natural (metano) sendo que a utilização desta tecnologia acarreta em problemas relacionados à emissão de poluentes, além de ser matéria – prima não renovável (MAI, 2011).

Industrialmente, além do metano, o metanol é amplamente utilizado no processo de reforma, por ser considerado de fácil obtenção, porém, exige cuidados no seu uso devido sua alta toxicidade.

O objetivo da reforma a vapor do metanol é o de remover o máximo possível de hidrogênio da molécula, ao mesmo tempo em que minimiza as emissões de poluentes, como o monóxido de carbono. O processo se inicia com a vaporização da mistura líquida metanol e água. A mistura de metanol e vapor d'água passa através de um reator de leito fixo aquecido, contendo um catalisador (NICE, 2000). Na reação 1 é demonstrada a decomposição sofrida pelo metanol devido ao calor do reator. Já na reação 2, observa-se que o vapor d'água reage com o monóxido de carbono formado, transformando-o em dióxido de carbono, minimizando o poder poluente da reação de reforma. A equação 3 traz a equação global do sistema.



Pelo fato do metanol já ser utilizado em escala industrial, este trabalho tem por objetivo avaliar três diferentes catalisadores na reação de reforma a vapor do metanol, em relação à seletividade, conversão e rendimento em hidrogênio, a fim de se obter novas alternativas para reações catalíticas visando a produção de hidrogênio.

2 JUSTIFICATIVA

O uso de hidrogênio em células a combustível vem sendo muito pesquisado como fonte alternativa de energia, tendo em vista que o gás hidrogênio não está disponível na natureza, a sua obtenção por reforma a vapor do metanol vem sendo muito estudada. Porém, este processo de reforma a vapor de metanol já é um processo industrial, onde o catalisador utilizado é o catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Devido o suporte catalítico óxido de zinco ter propriedades semelhantes ao pentóxido de nióbio e pelo fato do Brasil possuir grande quantidade de nióbio, pois o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e ferronióbio, uma liga de ferro e nióbio, pretendeu-se com este projeto obter uma nova alternativa catalítica para a reação de produção de hidrogênio, sendo esta opção catalítica mais atraente para o nosso país.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

O principal objetivo deste trabalho é o de avaliar três tipos diferentes de catalisadores, $\text{Cu-K}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ (denominado CKNC), $\text{Cu-K}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ (denominado CKN) e $\text{Cu-K}_2\text{O/CeO}_2$ (denominado CKC), em reações de reforma a vapor do metanol quanto a sua conversão, seletividade e rendimento em hidrogênio.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar três catalisadores diferentes através do método de impregnação úmida.
- Caracterizar os catalisadores, para que se obtenham informações que possam auxiliar na análise dos resultados obtidos na reação de reforma a vapor do metanol.
- Avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados na reação de reforma a vapor do metanol para a produção de hidrogênio (Conversão, Seletividade e Rendimento).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A geração de energia e os problemas ambientais

Existem diversos tipos de fontes de energia, podendo estas ser renováveis ou não renováveis (esgotáveis). Por exemplo, a energia solar e a eólica fazem parte das fontes de energia renováveis, enquanto que os combustíveis fósseis (derivados de petróleo e carvão mineral) fazem parte das fontes de energia não renováveis.

A geração de energia elétrica mundial baseia-se, atualmente, na queima de combustíveis fósseis, como observado na figura 1, que apresenta dados de geração de energia elétrica em função das fontes para os anos de 1973 e 2010.

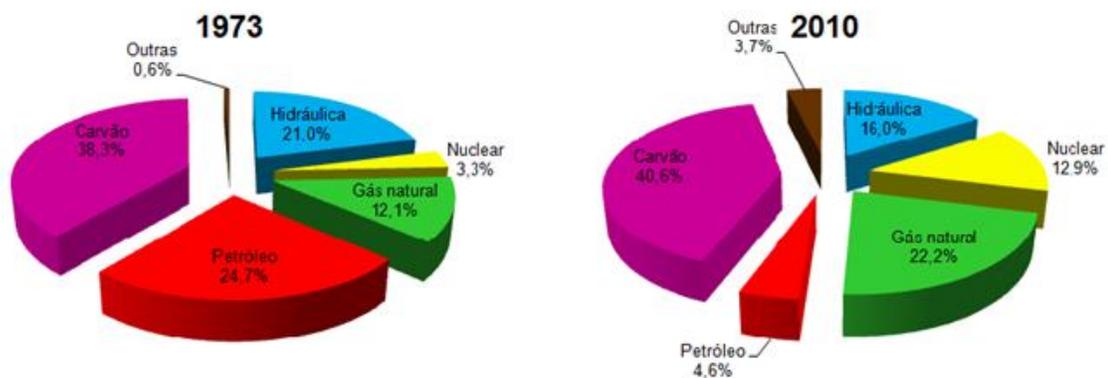


Figura 1: Geração de energia elétrica mundial
 Fonte: Adaptado de Key World Energy Statistics, IEA 2012.

Observa-se que em 1973 a utilização de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) representava 75,1% das fontes de energia. Com o passar de trinta e sete anos, em 2010, esta percentagem caiu para 67,4%, provavelmente devido à conscientização quanto aos efeitos negativos para o meio ambiente, acarretados pela queima dos combustíveis fósseis, o que fez com que se pensasse mais a respeito da utilização de fontes de energia renováveis, as quais trazem menos danos ambientais.

Apesar do aumento da utilização de fontes de energia renováveis para obtenção de energia, a emissão de CO₂ aumentou significativamente, como pode ser observado na figura 2, seja por motivos econômicos ou sociais, o que reforça a ideia de que medidas imediatas devem ser tomadas para que estas emissões diminuam, conseqüentemente, reduzindo os efeitos do aquecimento global (MAI, 2011).

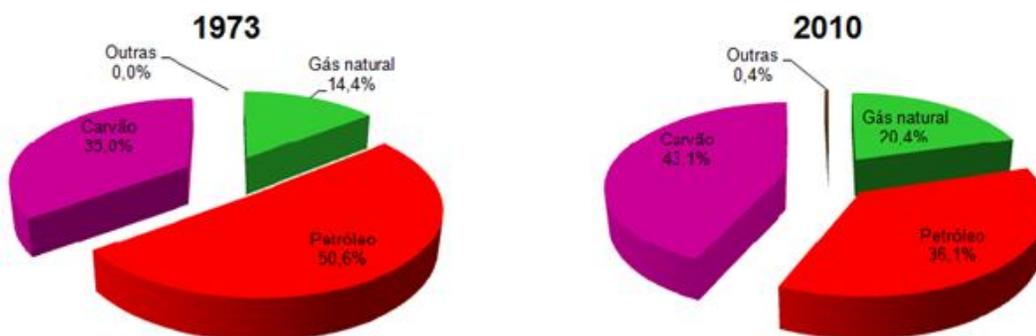


Figura 2: Emissão de dióxido de carbono por fontes de energia nos anos de 1973 e 2012
 Fonte: Adaptado de Key World Energy Statistics, IEA 2012.

Devido aos danos causados pela queima dos combustíveis fósseis, dentre os mais conhecidos está o aquecimento global, fontes de energia “limpa” estão sendo estudadas, e já obtiveram um aumento de 500% nos investimentos desde 2006, baseadas em fontes renováveis tais como a eólica, solar, geotérmica e de biomassa, porém, a maior parte destes investimentos ainda exige estudos tecnológicos e econômicos (SERRANO; RUS; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2009).

Na tabela 1 estão representadas as vantagens e desvantagens da utilização de diversas fontes para geração de energia elétrica.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos principais tipos de usinas disponíveis, levando em conta a questão ambiental, os custos e a viabilidade de cada técnica

Tipo de Usina	Vantagens	Desvantagens
Hidroelétrica	Emissão baixa de gases do efeito estufa; Baixo custo.	Impacto social e ambiental; Dependência das condições climáticas.
Termoelétrica a carvão	Baixo custo; Alta produtividade; Independência das condições climáticas.	Emissão alta de gases poluentes, como metano e dióxido de carbono;
Termoelétrica a gás natural	Baixo custo; Independência das condições climáticas; Baixa poluição local.	Alta emissão de gases do efeito estufa; Custo de combustível muito oscilante.
Termoelétrica a biomassa	Baixo custo; Emissão de gases de efeito estufa anulada; Independência das condições climáticas.	Disputa do espaço do solo com a produção de alimentos; Caso haja desmatamentos para o cultivo, cria um novo problema ambiental.
Nuclear	Sem emissão de gases do efeito estufa; Alta produtividade; Independência das condições climáticas.	Alto custo; Produção de rejeitos radioativos; Risco de acidentes.
Eólica	Emissão de gases do efeito estufa praticamente inexistente; Impacto ambiental mínimo.	Baixa produtividade, Dependência das condições climáticas; Poluição visual.
Fotovoltaica	Baixo impacto ambiental.	Alto custo; Baixa produtividade.

Fonte: Adaptado de Frasão, Barra e Meniconi, 2013.

4.2 Hidrogênio como fonte de energia alternativa

Devido aos problemas ambientais anteriormente citados, a utilização de hidrogênio em células a combustível vem sendo pesquisada como fonte de energia limpa.

Um motivo pelo qual o hidrogênio está sendo amplamente estudado é pelo fato de que a energia liberada durante a reação de combustão do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes maior do que a energia liberada durante a reação de combustão de um hidrocarboneto, portanto, a massa de hidrogênio necessária para satisfazer o consumo energético da reação, é de aproximadamente uma terça parte da massa de um hidrocarboneto. O fato de o hidrogênio possuir alta energia implica que a energia de explosão do gás hidrogênio seja de aproximadamente 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos, logo, para a mesma massa, as explosões do gás hidrogênio são mais destrutivas e rápidas (SANTOS e SANTOS, 2005).

A utilização do hidrogênio como combustível possui muitas vantagens, dentre as quais, se destaca que no processo de combustão, ao invés de liberar gases poluentes, este libera água, além de que não existe a necessidade da construção de usinas geradoras. Entretanto, para se obter energia a partir deste elemento é preciso uma tecnologia muito cara, além de cuidados com o armazenamento e transporte, por se tratar de combustível extremamente reativo (BUENO, 2008).

Ainda de acordo com Bueno (2008), o hidrogênio como fonte de energia é considerado o combustível do futuro, inclusive já está sendo utilizado pela NASA em seu programa espacial, e a água resultante da reação de combustão é aproveitada para o consumo dos astronautas.

Apesar de o hidrogênio ser considerado promissor, ainda existem muitas barreiras tecnológicas à expansão do uso deste combustível, por se tratar de uma fonte não primária, ou seja, o hidrogênio não é encontrado puro na natureza em quantidade significativa. Portanto, métodos de geração de hidrogênio, são hoje, muito estudados.

4.3 Geração de hidrogênio

De acordo com Santos e Santos (2005), a escolha do método de geração de hidrogênio vai depender da quantidade e do grau de pureza escolhidos para o produto final.

As tecnologias de produção de hidrogênio necessitam de energia sobre alguma forma, como calor, luz ou eletricidade, para que se inicie o processo. Na tabela 2 encontram-se os métodos mais utilizados, hoje em dia, para a obtenção do hidrogênio.

Tabela 2: Processos de geração de hidrogênio

Método	Eletrólise da água	Reforma a vapor	Fotobiológico
Conceito	Utilização da energia elétrica para separar os componentes da água (hidrogênio e oxigênio).	Expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos a vapor d'água a altas temperaturas produzindo H ₂ , CO e CO ₂ .	Alguns microrganismos fotossintéticos produzem hidrogênio nas suas atividades metabólicas usando a energia luminosa.
Rendimento	Aproximadamente 95%.	De 70 a 90%.	Aproximadamente 24%.
Vantagens	Produção de hidrogênio totalmente limpa.	Forma econômica de geração de hidrogênio, comparados com outros métodos.	Produção limpa de hidrogênio e eventualmente barata.
Desvantagens	Necessidade de grande quantidade de energia.	Utilização de combustíveis fósseis e liberação de CO ₂ .	Necessidade de se fazer trabalho de pesquisa.

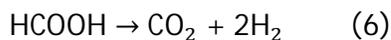
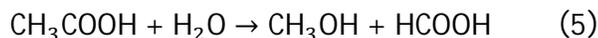
Fonte: Adaptado de Santos e Santos (2005).

4.3.1 Geração de hidrogênio a partir do metanol

O hidrogênio pode ser produzido a partir de combustíveis líquidos sustentáveis, ou a partir de alcoóis, como por exemplo, o metanol.

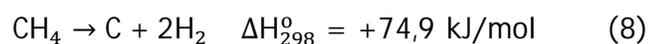
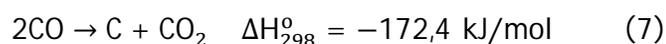
De acordo com Monyanon, Luengnaruemitchai e Pongstabodee (2012), o metanol apresenta várias vantagens, primeiramente, pode-se citar a fácil conversão catalítica do metanol à hidrogênio, em temperaturas relativamente baixas (entre 200 °C e 400 °C). Em segundo lugar, o composto não possui ligações entre carbonos, o que pode minimizar a formação do coque na superfície catalítica. Existem quatro principais processos para a obtenção de hidrogênio a partir do metanol, sendo elas a decomposição do metanol, a oxidação parcial, reforma oxidativa e a reforma a vapor. A reforma a vapor do metanol, estequiometricamente, produz uma maior quantidade de hidrogênio, quando comparado com os outros três métodos citados.

Apesar de muitos estudos sobre a reforma a vapor do metanol, ainda existe muita discussão a respeito do mecanismo de reação. Segundo Chang *et al.* (2012), o mecanismo da reação de reforma a vapor do metanol seria a decomposição do metanol, seguida pelo deslocamento do vapor d'água, segundo as reações 1 e 2. Porém, autores como Sá *et al.* (2011), Jeong *et al.* (2006), e Lee *et al.* (2004) afirmam que na reação de reforma a vapor do metanol, ocorre a formação de intermediários como o ácido acético, que reage com vapor d'água, formando o ácido fórmico, que se decompõem em dióxido de carbono e hidrogênio, conforme reações 4, 5 e 6.



Admski *et al.* (2011), apontam que na temperatura de reação entre 130 °C e 380 °C, ocorre a formação de subprodutos indesejados devido à conversão de uma

reação química dificilmente ser de 100%. Estes subprodutos indesejáveis podem ser metano, formaldeído, ácido fórmico e éter dimetílico. Além destes subprodutos, podem ocorrer reações como as de Boudouard, reação 7, onde pode ocorrer o desproporcionamento do monóxido de carbono, e também reações de decomposição direta do metano, reação 8. Em ambas as reações, ocorrem a formação do coque, que pode vir a ser prejudicial à eficiência da reação (SANTOS, 2002).



4.4 Catalisadores utilizados na reforma a vapor do metanol

Em relação aos catalisadores utilizados na reação de reforma a vapor do metanol, pode-se dizer que existem uma infinidade de metais e suportes, bem como uma grande variedade de combinações possíveis de serem utilizadas. Atualmente, existe um catalisador comercial utilizado para este fim, sendo este composto de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Alguns estudos de desempenho de catalisadores utilizados em reações de reforma a vapor do metanol estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Catalisadores utilizados em reação de reforma a vapor do metanol e seus resultados relevantes

Catalisador	Resultados relevantes	Referência
Cu/(Ce,Gd)O_x	<ul style="list-style-type: none"> - O catalisador com 3 % de Cu obteve o menor teor de CO. - O rendimento da reação a 240 °C não foi alterado pela variação da porcentagem de Cu nos catalisadores. 	Huang e Chen, 2010.
Au/CuO-CeO₂	<ul style="list-style-type: none"> - A conversão de metanol passou de 64,03 % a 100 % com o aumento da temperatura de 230 °C a 300 °C. - A seletividade de CO passou de 0,18 % a 1,39 % com a mesma variação de temperatura. 	Monyanon; Luengnaruemitchai; Pongstabodee, 2012.
CuO/ZnO/Al₂O₃	<ul style="list-style-type: none"> - A conversão do metanol aumenta com o aumento do tempo de reação e aumento da temperatura, sendo que a conversão quase completa é atingida a 300 °C. - A taxa de produção de hidrogênio diminui com o tempo de reação. 	Sá; Souza; Mendes, 2011.
CuO/ZnO/terras raras (Ce, Tb, Pr)	<ul style="list-style-type: none"> - Um rendimento de 95 % foi atingido em uma temperatura de 210 °C. - A seletividade a CO foi de 0,1 %. 	Tsai <i>et al.</i> , 2011.

4.4.1 Utilização do cobre como fase ativa

Catalisadores a base de cobre são comumente utilizados na reforma a vapor do metanol (PURNAMA *et al.*, 2004), devido a sua alta atividade e seletividade em relação à produção de hidrogênio, e também pela sua grande capacidade de conversão de monóxido de carbono a dióxido de carbono (HUANG; CHEN, 2010), minimizando os possíveis efeitos poluentes da geração de grande quantidade de monóxido de carbono ao meio ambiente. Udani *et al.* (2009), mostram que reações de reforma a vapor do metanol catalisadas por catalisadores de cobre suportados em CeO₂ possuem conversão de metanol durante a reação de reforma a vapor

aumentada com o aumento do teor de cobre, até um teor de 70%, e com teores acima deste, a conversão de metanol diminui, o que se pode dizer que além do cobre, o cério também é um importante componente ativo na catálise, e que a relação entre esses elementos possui uma composição ótima. De acordo com Rizzo-Domingues (2007), a adição de cobre em catalisadores suportados em Nb_2O_5 pode vir a interferir na atividade deste catalisador, devido à diminuição da área superficial do mesmo.

4.4.2 Influência do suporte no catalisador

Furtado *et al.* (2009) estudaram a influência do suporte dos catalisadores em reações de reforma a vapor do etanol, e concluíram que a escolha do suporte implica no desempenho de catalisadores, indicando uma relação direta entre a acidez do suporte e a eficiência do catalisador, ou seja, de acordo com esta conclusão, portanto, os sítios ácidos presentes no suporte não devem ser muito fortes, pois podem levar à formação de subprodutos indesejáveis de reação, desta forma, ocorrendo a redução da seletividade e da eficiência da reação. Ainda a respeito de suportes, Da Costa-Serra e Chica (2011), afirmaram que o suporte influencia na dispersão do metal na superfície catalítica, morfologia e área superficial do catalisador, portanto, é necessário que se faça a escolha com cuidado para que tal escolha possa favorecer a atividade catalítica e a estabilidade do catalisador em questão.

Damyanova *et al.* (2002), pesquisaram catalisadores contendo CeO_2 , e podem afirmar que devido ao CeO_2 , os catalisadores possuem defeitos em sua rede cristalina, logo, de acordo com a atmosfera em que o catalisador está inserido, este pode ser reduzido ou oxidado, proporcionando desta forma, uma grande estocagem de oxigênio, e contribuindo para a possível alteração da atividade de materiais que possam vir a estar suportados neste óxido.

Ladera *et al.* (2012), estudaram o efeito de Nb_2O_5 em catalisadores, e concluíram que devido à presença de sítios ativos ácidos neste suporte catalítico, a desidratação do metanol ocorre mais facilmente, o que favorece, principalmente, a formação do éter dimetílico, desfavorecendo a formação de hidrogênio na reação.

4.4.3 Importância da utilização do potássio

Como citado anteriormente, a alta acidez do suporte desfavorece a produção de hidrogênio em reações de reforma a vapor do metanol, portanto, pode-se afirmar que existe uma relação direta entre a acidez do suporte e a eficiência do catalisador. Esta relação provoca forte influência na interação metal-suporte, o que é imprescindível para a síntese de catalisadores com boa estabilidade, alta atividade e seletividade para reações de reforma a vapor (FURTADO et al., 2009).

Pesquisas realizadas com reações de reforma a vapor do etanol por Udani et al. (2009), mostram que a introdução de um agente redutor de acidez, como o K_2O , diminui a acidez do suporte, aumentando-se a conversão do etanol a hidrogênio, e gerando-se um catalisador mais ativo.

Além da diminuição da acidez do suporte, a adição de promotores no catalisador, como o K_2O , pode vir a modificar as propriedades e a atividade dos metais presentes no catalisador (NASCIMENTO; CANTÃO; FENANDES-MACHADO, 2004).

Sendo assim, de posse de todas as informações anteriormente mostradas, este trabalho tem por finalidade a síntese, caracterização e avaliação de três diferentes catalisadores de cobre, promovidos com óxido de potássio, e suportados em óxido de cério e pentóxido de nióbio, utilizados em reações de reforma a vapor do metanol.

5 METODOLOGIA

5.1 Síntese dos catalisadores

Antes da realização da síntese dos catalisadores propostos, foi necessário o preparo do suporte dos catalisadores que serão sintetizados. Tal preparo foi feito por meio de tratamentos térmicos, descritos a seguir.

5.1.1 Tratamento do suporte pentóxido de nióbio

O tratamento do suporte pentóxido de nióbio, foi feito segundo a metodologia descrita por Rizzo-Domingues (2007), onde o ácido nióbio foi lavado com água deionizada por três vezes, em temperatura ambiente, seco em estufa a 100 °C durante uma noite, posteriormente, calcinado em mufla a 400 °C por 3 h e 500 °C por 4 h, para a obtenção do pentóxido de nióbio.

5.1.2 Tratamento do suporte óxido de cério

Para a obtenção do óxido de cério foi feita a calcinação do nitrato de cério amoniacal, em mufla a 500 °C por 4 h, para a total oxidação do sal nitrato de cério amoniacal.

5.1.3 Preparo do catalisador

Após o tratamento do suporte, foram preparados 10 g de cada um dos catalisadores, conforme tabela 4.

Tabela 4: Relação dos catalisadoers sintetizados, sua composição teórica e nomenclatura

Catalisador	Cu (%)	K ₂ O (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	CeO ₂ (%)	Nomenclatura
Cu/K ₂ O/Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	5	2	46,5	46,5	CKNC
Cu/K ₂ O/Nb ₂ O ₅	5	2	93	0	CKN
Cu/K ₂ O/CeO ₂	5	2	0	93	CKC

Os metais foram impregnados por via úmida conforme metodologia descrita por Rizzo-Domingues (2007), na qual sais de nitrato de cobre thihidratado e nitrato de potássio foram os precursores dos metais. Juntou-se em um balão para rota-evaporador o suporte e a solução de sal metal a ser impregnado. Diluiu-se a mistura do balão em água deionizada a um volume suficiente para a total cobertura do suporte. O balão contendo o material foi acoplado a um evaporador rotativo, e após total evaporação da água, foi retirado e colocado em estufa a 100 °C durante uma noite, então foi calcinado por 3 horas a 300 °C.

Após esta etapa, o catalisador sintetizado foi aglomerado, utilizando uma prensa, e os *pellets* formados foram calcinados a 500 °C por 5 horas, realizando o aquecimento com uma rampa de temperatura igual a 10 °C/min. O material calcinado foi triturado e peneirado, com granulometria dos catalisadores obedecendo à regra estabelecida por Trimm (1980), a qual enuncia que o diâmetro médio ideal das partículas catalíticas deve ser de 1/30 do diâmetro do reator, sendo, portanto, 0,7 mm para o reator utilizado, que possui diâmetro de 22 mm.

5.2 Caracterizações dos catalisadores

Neste trabalho os catalisadores foram caracterizados pelos métodos de análise textural do catalisador pela adsorção/dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Tais caracterizações irão permitir um melhor entendimento quanto ao desempenho dos catalisadores na reação de reforma a vapor do metanol.

5.2.1 Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N₂

Nesta análise de caracterização faz-se a adsorção e dessorção de nitrogênio na amostra de catalisador, que permite quantificar a área superficial específica (pelo método de B.E.T), área superficial externa (método t), área superficial de microporos (método t), volume de microporos (método t), volume total de poros (método BJH) e diâmetro médio de poros (método BJH), utilizando equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Esta análise de caracterização permite analisar a morfologia superficial dos materiais. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico da marca Philips, modelo XL30. Foram feitas imagens com aproximação de 100, 500 e 1000 vezes. Neste mesmo equipamento foram feitas também análises elementares semiquantitativas utilizando detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), feitas em três pontos distintos da superfície de cada catalisador.

5.2.3 Difração de raios-X

Neste método de caracterização é possível a determinação da estrutura de um determinado material cristalino, bem como seus componentes. Neste trabalho, os difratogramas de raios-X foram obtidos através do método do pó, utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação CuK α , ao passo de 0,02 °, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura angular de 5 à 100 °.

5.3 Testes catalíticos de reforma a vapor do metanol

Antes da reação de reforma a vapor do metanol, fez-se necessária a realização do procedimento de ativação do catalisador. A ativação foi feita na unidade de reação, utilizando um reator de aço inox cilíndrico, com dimensões de 30 cm por 2,2 cm com 3,5 g do catalisador a ser testado e pérolas de vidro com a mesma granulometria do catalisador. O reator foi envolto por forno tubular vertical com três grupos de resistências. Através de termopares e controladores da marca Contemp, o catalisador foi aquecido sob fluxo de N_2 e H_2 . A rampa de aquecimento consistiu em: aquecimento da temperatura ambiente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em 20 minutos, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos; aquecimento até $200\text{ }^\circ\text{C}$ em 30 minutos, onde permanece por 1 hora; aquecimento até $500\text{ }^\circ\text{C}$ em 30 minutos, permanecendo por 4 horas.

O teste catalítico foi realizado na mesma unidade de reação composta pelo mesmo reator, com saída acoplada a um cromatógrafo para a análise do produto gasoso.

A temperatura de operação da reação foi constante, e de $300\text{ }^\circ\text{C}$. A razão molar do reagente $H_2O:CH_3OH$ foi igual a 1:1 e vazão igual a 1,1 mL/min. Ao longo da reação, foram retiradas amostras do produto líquido a cada 30 minutos, totalizando 10 amostras.

Nas figuras 3 e 4, pode-se observar a unidade de reação de reforma a vapor do metanol.

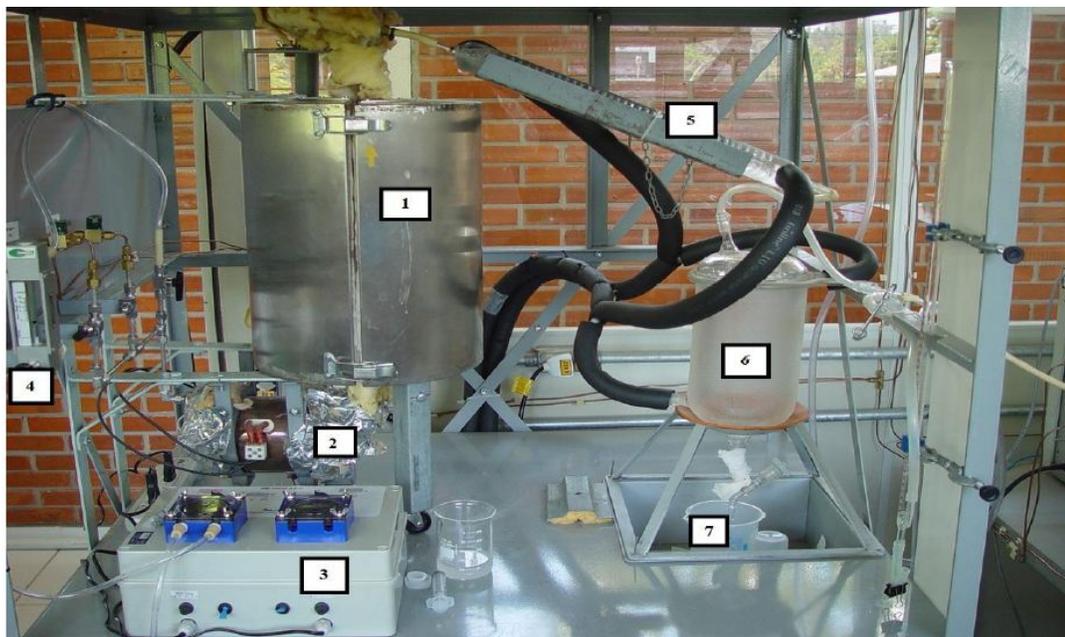


Figura 3: Unidade de reação de reforma a vapor do metanol



Figura 4: Visão geral da unidade de reação de reforma a vapor do metanol

A unidade é constituída das seguintes partes: 1- Forno, no qual é inserido o reator tubular; 2- Pré-aquecedor; 3- Bomba peristáltica; 4- Rotâmetro; 5- Condensador; 6- Coletor; 7- Reservatório dos produtos líquidos; 8 – Controladores de temperatura e 9– Sistema de refrigeração.

5.3.1 Análise do produto gasoso

O produto gasoso foi analisado em cromatógrafo gasoso da marca Trace GC Thermo Finnigan, com coluna Porapak N e Peneira Molecular 13X. Foram feitas 10 amostragens a cada 30 minutos de decorrência da reação. Os gases detectados foram hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano.

5.3.2 Análise do produto líquido

O produto líquido foi coletado durante a reação, armazenado e posteriormente analisado no mesmo cromatógrafo, porém com coluna PONA para análise dos produtos líquidos orgânicos. Para este trabalho foi analisado no produto líquido apenas o metanol não reagente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterizações dos catalisadores

A seguir estão apresentados os resultados para os testes de caracterizações realizados para os três catalisadores estudados neste trabalho.

6.1.1 Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N₂

Na tabela 5 estão apresentados os valores para a área superficial (S_g), área superficial externa (S_{Externa}), área de microporos ($S_{\text{Microporos}}$), volume de microporos ($V_{\text{Microporos}}$), volume total de poros (V_{Total}) e diâmetro médio dos poros ($D_{\text{Médio}}$), obtidos pela análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N₂.

Tabela 5: Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N₂

Catalisador	S_g (m ² /g)	S_{Externa} (m ² /g)	$S_{\text{Microporos}}$ (m ² /g)	$V_{\text{Microporos}}$ (cm ³ /g)	V_{Total} (cm ³ /g)	$D_{\text{Médio}}$ (Å)
CKNC	32,55	32,55	0,00	0,00	0,064	78,18
CKN	44,23	44,23	0,00	0,00	0,080	72,78
CKC	17,73	17,73	0,00	0,00	0,040	89,95

Pelos resultados obtidos, é possível observar que todos os catalisadores obtiveram uma área específica baixa, o que é um resultado desfavorável para reações catalíticas heterogêneas. O catalisador que não possui o CeO₂ no suporte (catalisador CKN) foi o que apresentou uma maior área superficial específica entre os catalisadores sintetizados.

Outro resultado relevante na análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N₂ foi a ausência de microporos, observada nos três catalisadores, o que não é um bom indicativo para a reação de reforma a vapor do

metanol, uma vez que reações catalíticas ocorrem na superfície do catalisador, onde o reagente é adsorvido pelos microporos, e suas ligações são enfraquecidas e quebradas, devido a interação do catalisador com o material adsorvido (FIGUEREDO; RIBEIRO, 1989).

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras 5, 6 e 7, estão apresentadas as micrografias obtidas pelas análises de MEV.

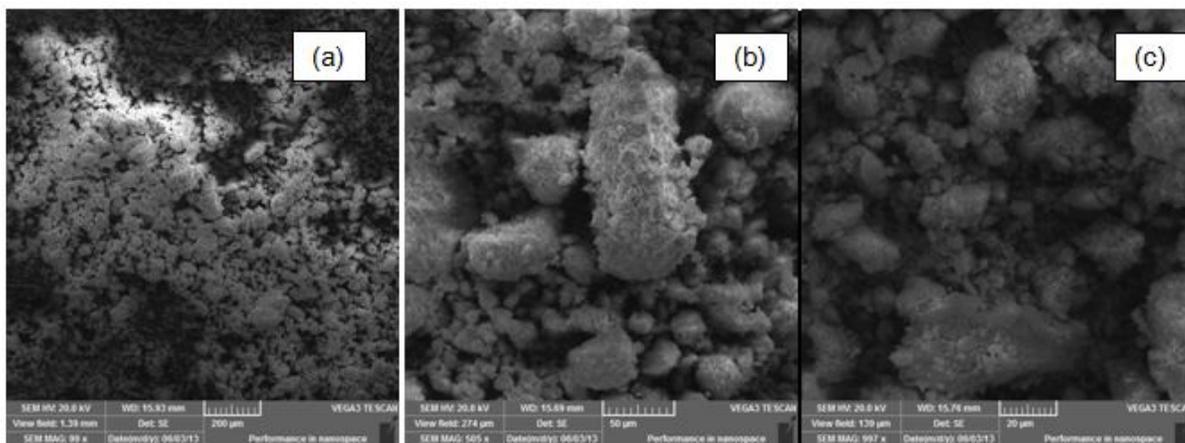


Figura 5: Micrografias das ampliações de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c) do catalisador CKNC

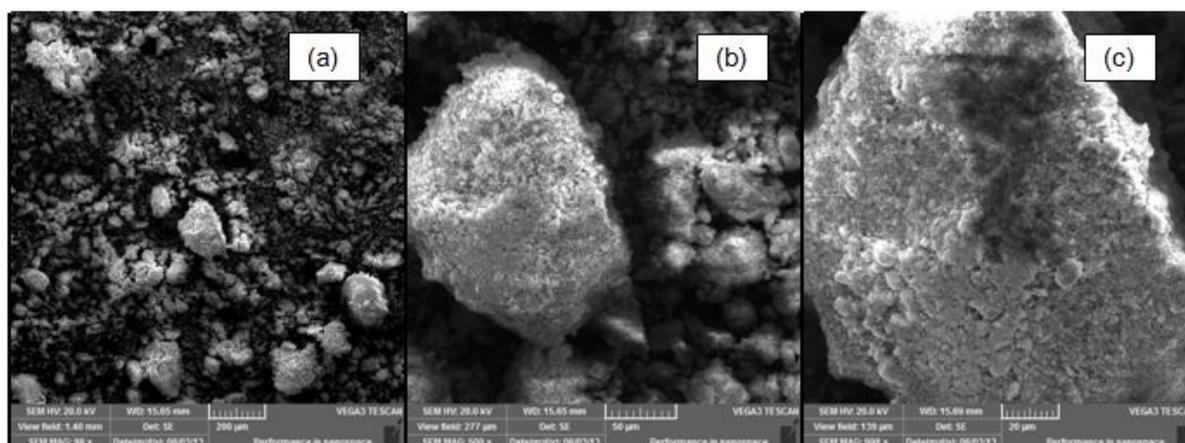


Figura 6: Micrografias das ampliações de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c) do catalisador KKN

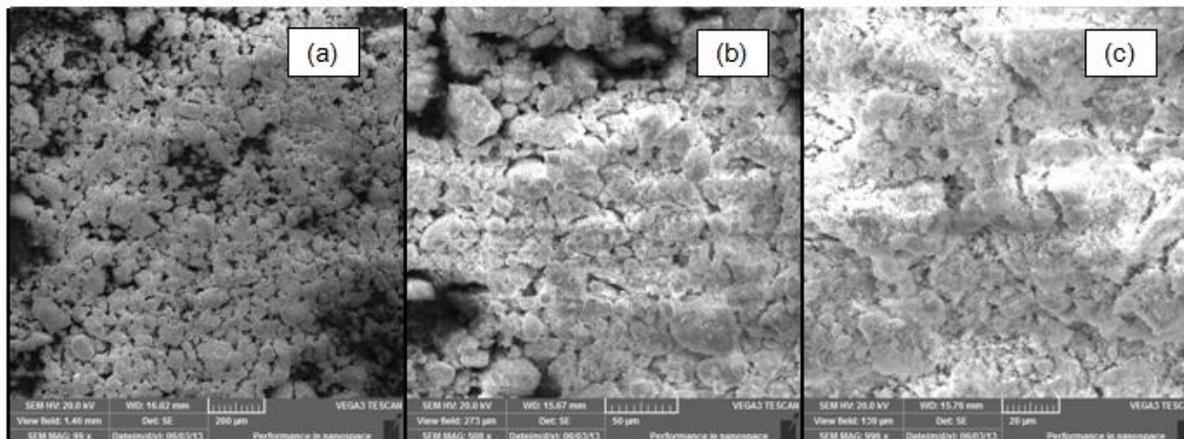


Figura 7: Micrografias das ampliações de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c) do catalisador CKC

Pelas figuras 5, 6 e 7, observa-se que os grãos formados nos catalisadores são grandes e compactados, e pode-se relacionar os resultados obtidos em ambas as análises realizadas (adsorção/dessorção de N_2 e MEV) que os catalisadores que apresentaram a maior compactação do grão foram os de menor área superficial específica, como pode ser comprovado pelo catalisador CKC, o qual apresentou a menor área superficial pelo método de adsorção/dessorção de N_2 , e é o catalisador que pela micrografia, apresenta a maior compactação. Pode-se observar também, pelo catalisador CKN, que na análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N_2 , apresentou a maior área superficial e nas micrografias apresentou a menor compactação de grãos.

Na tabela 6 estão apresentadas as composições de cada um dos compostos presentes nos catalisadores, através das análises elementares semiquantitativas utilizado detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), feitas em três pontos distintos da superfície de cada catalisador.

Tabela 6: Composição mássica de cada composto na análise de EDS

Composto		CKNC	CKN	CKC	
Cu	Medidas (%)	1	5,6	9,4	3,9
		2	8,9	9,5	4,6
		3	6,7	8,6	8,2
	Média (%)		7,1	9,2	5,6
K₂O	Medidas (%)	1	3,6	7,3	1,9
		2	1,5	7,2	2,3
		3	4,4	6,2	7,0
	Média (%)		3,2	6,9	3,7
Nb₂O₅	Medidas (%)	1	28,1	83,3	0
		2	14,4	83,2	0
		3	36,9	85,2	0
	Média (%)		26,5	83,9	0
CeO₂	Medidas (%)	1	62,6	0	94,1
		2	75,2	0	93,0
		3	52,1	0	84,8
	Média (%)		63,3	0	90,6

Através dos resultados apresentados pelas ampliações e pela análise de EDS, pode-se observar a presença de todos os metais propostos no catalisador, o que significa que os metais foram impregnados com sucesso nos diferentes suportes catalíticos. As análises de EDS são realizadas pontualmente, logo, os valores de concentrações são diferentes para cada ponto de um mesmo catalisador o que caracteriza a não uniformidade da superfície destes, ou seja, não houve uma boa e uniforme distribuição esperada dos metais no suporte, sendo este resultado, de certa forma, desfavorável para reações catalíticas.

6.1.3 Difração de raios-X

Na Figura 8 estão representados os difratogramas obtidos através das análises de DRX.

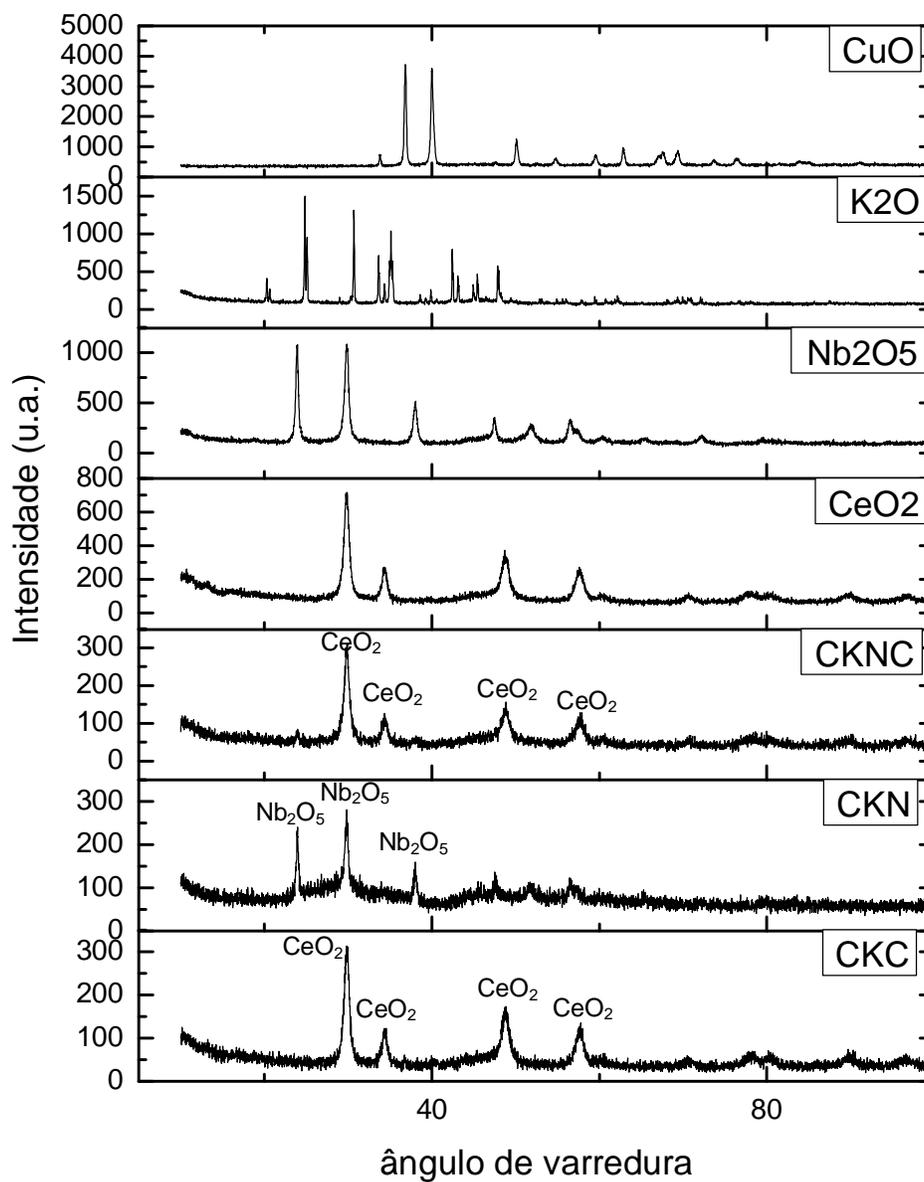


Figura 8: Difratomogramas obtidos pela análise de difração de raios-X

Pelos resultados obtidos na análise de DRX, pode-se observar nos difratogramas, que os metais impregnados não foram detectados, apenas ocorreu a detecção dos suportes, o que era esperado, pelo fato de que o suporte é o composto de maior presença na composição dos catalisadores.

Apesar da não identificação dos picos dos metais, pela análise de EDS foi possível a comprovação da presença dos metais na superfície catalítica.

O tempo de varredura da análise de difração de raios-X foi de 1 hora, o que deve ter comprometido a detecção do metal em meio ao suporte catalítico.

6.2 Testes catalíticos

Na figura 9 estão apresentadas as seletividades em relação ao hidrogênio nas reações de reforma a vapor do metanol, para os três catalisadores estudados, em função do tempo de reação.

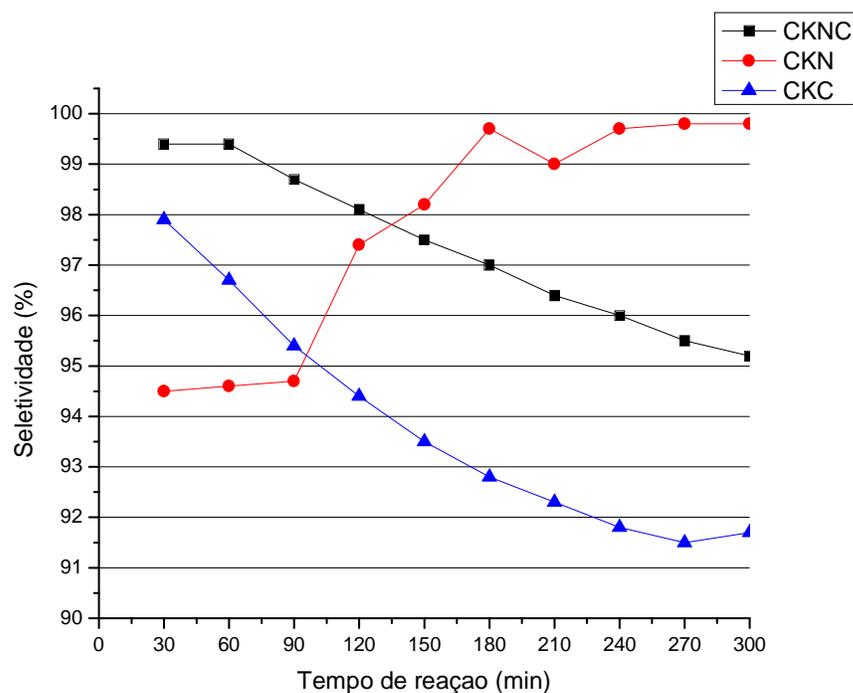


Figura 9: Seletividade para os catalisadores CKNC, CKN e CKC em relação ao tempo de reação

Os resultados para a seletividade, calculada através da equação 9, dos catalisadores CKNC, CKN e CKC foram 97,33%, 98,27% e 93,81% respectivamente. O catalisador CKNC foi o qual começou a reação com a maior seletividade para o

hidrogênio, entretanto durante a decorrência da reação, o catalisador CKN ultrapassou os resultados do catalisador CKNC, obtendo os melhores resultados em relação à seletividade para o hidrogênio.

$$\text{seletividade} = \frac{\text{vazão molar de H}_2}{\sum \text{vazão molar dos produtos gasosos}} \times 100\% \quad (9)$$

Na figura 10 está relacionada a conversão do metanol nas reações de reforma a vapor para os três catalisadores estudados, em função do tempo de reação.

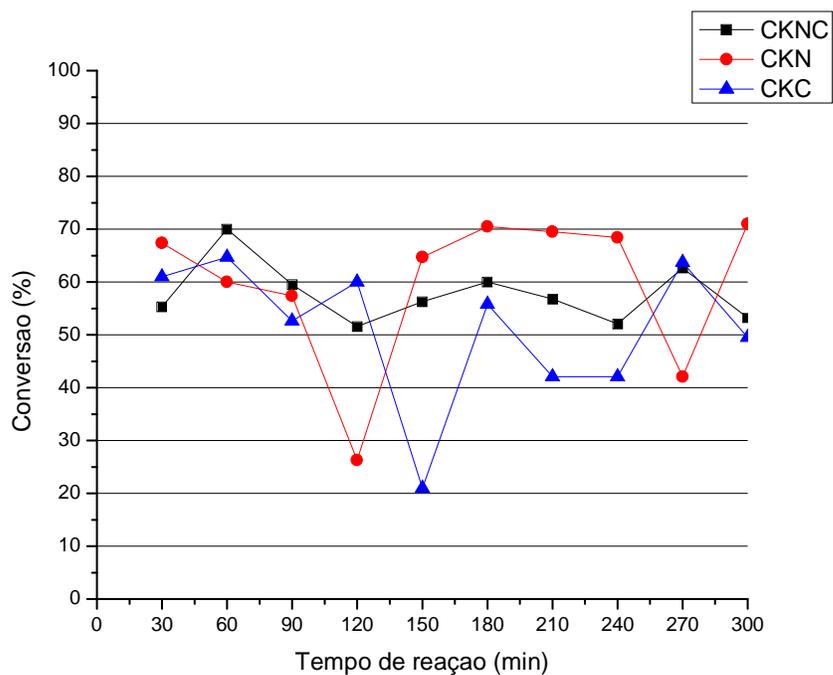


Figura 10: Conversão do metanol ao longo da reação para os catalisadores CKNC, CKN e CKC

No gráfico da figura 10, observa-se que o catalisador CKN obteve, em média, a maior conversão de metanol na reação. Os resultados da conversão de

metanol, calculados por meio da equação 10, foram em média, para os catalisadores CKNC, CKN e CKC 43,45 %, 46,13 % e 35,49 % respectivamente.

$$\text{conversão} = \frac{\text{vazão molar de metanol convertido}}{\text{vazão molar de metanol de entrada}} \times 100\% \quad (10)$$

Os resultados para o rendimento, calculado através da equação 11, foram em média, para os catalisadores CKNC, CKN e CKC 1,14%, 0,30% e 1,40% respectivamente. Esses valores refletem prováveis erros experimentais, provavelmente no fato de não ter sido coletado a amostra do reagente na saída da bomba, somente foram ajustados os parâmetros na bomba peristáltica.

$$\text{rendimento} = \frac{\text{vazão molar de H}_2}{\text{vazão molar do metanol convertido}} \times 100\% \quad (11)$$

As figuras 11, 12 e 13 retratam a produção dos produtos gasosos (metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio) em relação ao tempo de reação de reforma a vapor do metanol, para os três catalisadores estudados.

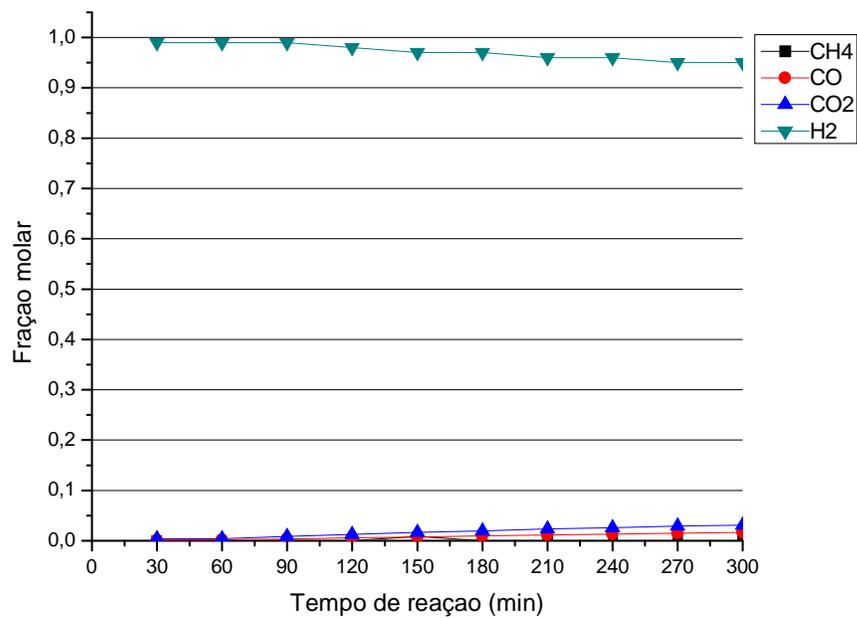


Figura 11: Formação de produtos gasosos na reação de reforma a vapor do metanol em relação ao tempo de reação para o catalisador CKNC

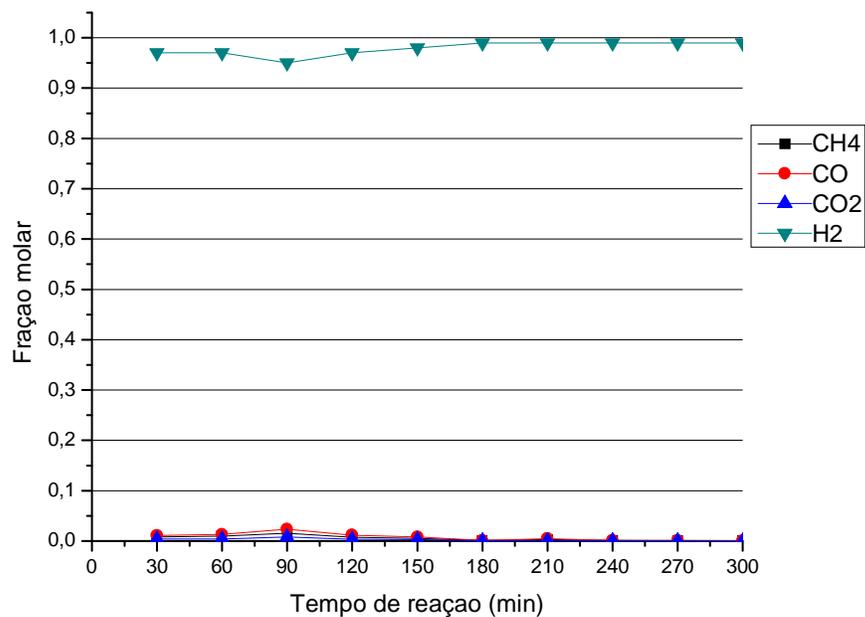


Figura 12: Formação de produtos gasosos ao longo da reação de reforma a vapor do metanol em relação ao tempo de reação para o catalisador CKN

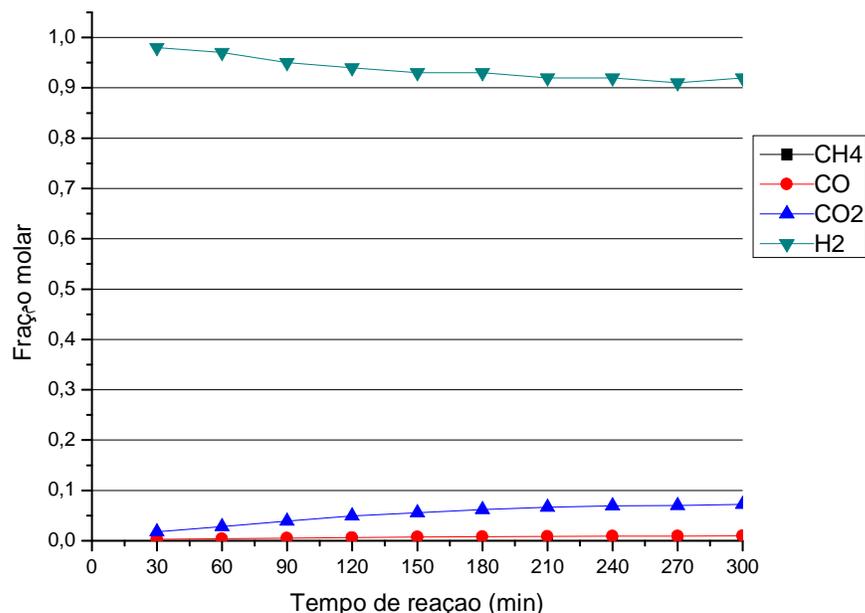


Figura 13: Formação de produtos gasosos ao longo da reação de reforma a vapor do metanol em relação ao tempo de reação para o catalisador CKC

Pelas figuras 11, 12 e 13, observa-se que a produção de hidrogênio em todos os catalisadores foi superior em relação aos outros produtos gasosos, porém, segundo a reação 3, a relação de $H_2:CO_2$ seria de 3:1, e esta relação não é observada para nenhum catalisador estudado neste trabalho. Entretanto, para os catalisadores CKNC e CKC observa-se que a relação na concentração de hidrogênio e dióxido de carbono, está diminuindo com o tempo, logo, pode-se esperar que com um tempo maior de reação, a reação de reforma a vapor do metanol possa ocorrer de forma satisfatória, diminuindo as reações paralelas, como desidratação e desidrogenação do metanol.

Observa-se que os catalisadores obtiveram uma alta seletividade a hidrogênio, média conversão de metanol e baixo rendimento em relação ao hidrogênio. Estes dados nos remetem ao fato de que a reação de reforma a vapor do metanol não ocorreu e sim reações paralelas, como as apresentadas nas equações 4, 5 e 6, onde se observa também a formação de gás hidrogênio.

Tendo em vista os resultados apresentados, percebe-se que o catalisador CKC foi o que apresentou a relação $H_2:CO_2$ mais próxima de 3:1, e esta relação está

chegando mais próxima do ideal com maior rapidez do que os outros dois catalisadores. Portanto, com um maior tempo de reação, a reação ideal de reforma a vapor do metanol pode ocorrer com maior facilidade com o catalisador CKC. Isto pode ser explicado pelo fato de que o suporte CeO_2 possui menos sítios ácidos do que o suporte Nb_2O_5 , que como citado anteriormente, a acidez favorece as reações paralelas de desidrogenação e desidratação do álcool.

Outro dado relevante para este trabalho é o fato de que foi utilizado 3,5 g de catalisador para a realização da reação, e o metal utilizado foi o cobre, por ser um metal mais barato, diferente de outros trabalhos como Monyanon *et al.* (2012), que obtiveram conversão quase que completa do metanol a temperatura de 300 °C, utilizando como catalisador o ouro, e em quantidade menor do que a utilizada neste trabalho. Tsai *et al.* (2011), realizaram a reação de reforma a vapor do metanol e obtiveram um rendimento de reação em relação ao hidrogênio de 95 % a temperatura de 210 °C, porém, na composição dos catalisadores foram utilizadas terras raras, o que contribui para um melhor rendimento de reação.

7 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos na análise textural do catalisador pela adsorção/dessorção de N_2 comprovou-se a diferença na área superficial dos suportes catalíticos escolhidos, pois se pode observar que o catalisador contendo pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , possui maior área superficial do que o catalisador contendo apenas óxido de cério, CeO_2 . Observa-se também, que não houve a presença de microporos na superfície dos catalisadores, o que pode ser um dos fatores pelo qual as reações obtiveram rendimentos baixos. As imagens obtidas pelo MEV, e os resultados da análise por EDS comprovam a presença dos metais impregnados no suporte catalítico, porém, também evidenciaram a má distribuição destes metais na superfície do catalisador, o que pode ser outro indicativo do baixo rendimento reacional. Pode-se observar nos difratogramas dos catalisadores, que os metais impregnados e os suportes foram detectados nas fases esperadas, e que os picos de mais fácil detecção nos difratogramas dos catalisadores pertencem aos suportes (CeO_2 e Nb_2O_5), o que era esperado, pelo fato de que o suporte é o composto de maior presença na composição dos catalisadores.

A reação de reforma a vapor do metanol não ocorreu de maneira satisfatória para o período de reação realizado neste trabalho, pois pela relação $H_2:CO_2$ observa-se que reações paralelas, como desidrogenação e desidratação do álcool, ocorreram com uma maior predominância.

Com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir que para trabalhos futuros, façam-se análises relacionadas à acidez do suporte, para que se tenha certeza de que as reações paralelas ocorridas foram provocadas pelos sítios ácidos presente no suporte catalítico. Podem-se ainda fazer testes alterando o tempo de reação, pois se espera principalmente com o catalisador CKC, que a reação de reforma a vapor do metanol ocorra de maneira satisfatória com um maior tempo reacional. Outros fatores que podem ser alterados, é com relação à composição catalítica, temperatura de reação, e até mesmo a relação $CH_3OH:H_2O$.

Portanto, com os dados obtidos, conclui-se que este trabalho é apenas o começo, pode-se ainda estudar muito em relação à catalisadores de Cu e K_2O suportados em Nb_2O_5 e CeO_2 em reações de reforma a vapor do metanol.

8 REFERÊNCIAS

ADAMSKI, P.; ZAPALA, P.; CHMIELARZ, L.; RODRIGUEZ, J. A. J.; DJEGAMARIADASSOU, G.; SOJKA, Z. The effect of zirconia and niobia supports on the catalytic activity of surface VO_x species in total oxidation of model volatile organic compounds. **Catalysis Today**, Cracow – Poland, v. 176, n. 1, p. 318 – 323, nov. 2011.

BORTHOLIN, Érica; GUEDES, Bárbara Daniela. **Efeito estufa**. Disponível em: <http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/ee/Efeito_Estufa.html>. Acesso em: 11 ago. 2013.

BUENO, Chris. **Hidrogênio**. Disponível em: <<http://360graus.terra.com.br/ecologia/default.asp?did=26668&action=geral>>. Acesso em: 03 set. 2013.

CHANG, Cheng-Chun; HSU, Che-Chuan; CHANG, Ching-Tu; CHEN, Yu-Pei; LIAW, Biing-Jye; CHEN, Yin-Zu. Effect of noble metal on oxidative steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, Taiwan, v. 37, n. 15, abr. 2012.

DA COSTA-SERRA, J. F.; CHICA, A. Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeólita ITQ-18. **International Journal of Hydrogen Energy**, Valencia, v. 36, p. 3862-3869, jan. 2011.

DAMYANOVA, S; PEREZ, C. A; SCHMAL, M; BUENO, J. M. C. Characterization of Ceria-Coated Alumina Carrier, **Appl. Catal. A.**, v. 234, p. 271-282, 2002.

FARIAS, Leonel Marques; SELBITTO, Miguel Afonso. Uso de energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 7-16, jan. 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogenea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FRASÃO, Lucas; BARRA, Mário; MENICONI, Tadeu. **Entenda como a geração de energia elétrica afeta o meio ambiente**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2011/03/entenda-como-geracao-de-energia-eletrica-afeta-o-meio-ambiente.html>>. Acesso em: 03 set. 2013.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, Brasil, v. 34, 2009.

HUANG, Ta-Jen; CHEN, Hsiao-Min. Hydrogen production via steam reforming of methanol over Cu/(Ce, Gd)O_{2-x} catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. Hsinchu, v. 35, p. 6218-6226, mar. 2010.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key World Energy Statistics**. Paris: Stedia Media, 2012.

JEONG, H., KIMB, K. I., KIMB, T. H., KO, C. H., PARK, H. C., SONG, I. K.. Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst. **Journal Power Sour**, v. 159, p.1296–1299, 2006.

LADERA, R.; FINOCCHIO, E.; ROJAS, S.; FIERRO, J. L. G.; OJEDA, M. Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 136-143, set. 2012.

LEE, J. K., KO, J. B., KIM, D. H. Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor. **Appl. Catal. A**, v. 278, p. 25–35, 2004.

MAI, Estevão Frigini. **Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Programa de Pós – Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MONYANON, Sutarawadee; LUENGNARUEMITCHAI, Apanee; PONGSTABODEE, Sangobtip. Optimization of methanol steam reforming over a Au/CuO-CeO₂ catalyst by statistically designed experiments. **Fuel Processing Technology**. Bangkok, v. 96, p. 160-168, jan. 2012.

NASCIMENTO, M.; CANTÃO, P. M.; FERNANDES-MACHADO, C. R. N. Geração de Hidrogênio a Partir de Reforma de Etanol com Vapor D'Água em Unidade de Bancada. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2004.

NICE, Karim. **Como funcionam os processadores de combustível**. Disponível em: <<http://carros.hsw.uol.com.br/processadores-decombustivel.htm>>. Acesso em: 17 mar. 2013.

PAINEL FGV. **A sustentabilidade brasileira na energia elétrica é exemplo para o mundo**. Disponível em: <<http://www.fgv.syncmobile.com.br/portal/?cat=6>>. Acesso em: 03 set. 2013.

PURNAMA, H.; RESSLER, T.; JENTOFT, R. E.; SOERIJANTO, H.; SCHLÖGL, R.; SCHOMÄCKER, R. CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Appl. Catal. A**, v. 259, p. 83-94, 2004.

RIZZO-DOMINGUES, Roberta Carolina Pelissari. **Avaliação de catalisadores e da cinética da reação de produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e água**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

RIZZO-DOMINGUES, Roberta Carolina Pelissari. Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol. **Acta Sci. Technol.**, Maringá, v. 29, n. 1, p. 1-7, 2007.

SÁ, Sandra; SOUSA, José M.; MENDES, Adélio. Steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst, part I: kinetic modeling. **Chemical Engineering Science**. Portugal, v. 66, p. 4913-4921, jul. 2011.

SANTOS, D. C. R. M. **Caracterização de catalisadores de reforma de metano com vapor**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2002.

SANTOS, Fernando Miguel Soares Mamede dos; SANTOS, Fernando António Castilho Mamede dos. O Combustível "Hidrogênio". **Millenium: educação, ciência e tecnologia**, n. 31, p. 252-270, mai. 2005.

SERRANO, E.; RUS, G.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2373-2384, 2009.

STEFANELLI, Eduardo J. **Célula a combustível: energia elétrica a partir do hidrogênio**. Disponível em: <<http://stefanelli.eng.br/webpage/celula-combustivel/celula-a-combustivel.html>>. Acesso em: 11 ago. 2013.

TRIMM, D. L. **Design of Industrial Catalyst**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

TSAI, Ming-Shung; WANG, Jung-Hui; SHEN, Chia-Chieh; YEH, Chuin-Tih. Promotion of a copper-zinc catalyst with rare earth for the steam reforming of methanol at low temperatures. **Journal of Catalysis**. v. 279, p. 241-245, mar. 2011.

UDANI, P. P. C.; GUNAWARDANA, P. V. D. S.; LEE, H. C.; KIM, D. H. Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, Daegu, v. 34, n. 18, set. 2009.