Reforma a vapor do glicerol com catalisadores de níquel suportados em alumina e nióbia: influência das variáveis de processo e modelagem cinética

João Paulo da Silva Queiroz Menezes

EQ/UFRJ

M.SC.

MARIANA DE MATTOS VIEIRA MELLO SOUZA, D.SC.

ROBINSON LUCIANO MANFRO, D.SC.

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Março de 2018

Reforma a vapor do glicerol com catalisadores de níquel suportados em alumina e nióbia: influência das variáveis de processo e modelagem cinética

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.SC.
Robinson Luciano Manfro, D.SC.

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

d534r

da Silva Queiroz Menezes, João Paulo
Reforma a vapor do glicerol com catalisadores de níquel suportados em alumina e nióbia: influência das variáveis de processo e modelagem cinética / João Paulo da Silva Queiroz Menezes. -- Rio de Janeiro, 2018.
120 f.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.
Coorientador: Robinson Luciano Manfro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. hidrogênio. 2. reforma. 3. glicerol . 4. alumina. 5. nióbia. I. de Mattos Vieira Mello Souza, Mariana , orient. II. Luciano Manfro, Robinson, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Reforma a vapor do glicerol com catalisadores de níquel suportados em alumina e nióbia: influência das variáveis de processo e modelagem cinética

João Paulo da Silva Queiroz Menezes

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientado por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Aprovado por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Mônica Antunes Pereira da Silva, Ph.D.

Cristina Pontes Bittencourt Quitete, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2018

Dedico esta dissertação a minha família e aos amigos.

Primeiramente a Deus e às forças superiores que sempre conspiram em prol da nossa evolução e caminhada espiritual. Agradeço por toda a ajuda e todo o amparo nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Ari e Denilda, que me deram todo o suporte material e emocional para que eu alcançasse meus objetivos na vida e que me ensinaram valores, os quais levarei para sempre nessa caminhada.

Aos meus irmãos Vitor e Mariana, pela amizade, pela convivência e pelos bons momentos que vivemos juntos à nossa família. Agradeço ainda a minha tia Dalva, meus avós Reginaldo e Alice, minhas primas Yasmin e Tamiris e toda a minha família.

Aos amigos e colegas do LabTecH que tornaram a caminhada do mestrado mais suave e branda, com as brincadeiras, as festinhas do laboratório e a convivência diária. Agradeço especialmente à Isabelle, que é a alegria do LabTecH, pelas contribuições científicas, pela amizade e pelos doces do dia-a-dia. (Você estará na minha banca de doutorado com certeza! Não vou garotear!).

Ao Thiago pelas análises de TG, por me lembrar sempre de assinar a lista de presença e me avisar o cardápio do bandejão. Agradeço a Karine, minha primeira aluna de IC, pelas risadas e por me ensinar a ser mais organizado na vida, a Raquel e a Aline pelas aventuras no CBCAT (‘LabTecH é LabTecH!’).

A todos os demais integrantes do LabTecH, cada um contribuiu de alguma forma para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Estou muito grato e feliz por ter compartilhado essa trajetória acadêmica com vocês.

Às tias da limpeza, Cristina e Michele, pela amizade, pelas conversas engraçadas sempre no início do dia e por me salvarem em determinadas situações (‘Michele, traz o rodo!’).

Aos meus orientadores Mariana e Robinson, pelas valiosas contribuições científicas, pela orientação, pelo incentivo e por cuidarem do LabTecH com tanto empenho e dedicação.

A todas as organizações que eu participo, pois fazem parte da minha construção como pessoa e como profissional. Ao EQ HandsOn, em especial a minha equipe de Efluentes, que me ensinaram o valor do trabalho em equipe (Continuemos com o empenho e trabalho para melhorar a EQ), ao Grupo Espírita Irmão Demétrius (GEID) pelo amparo espiritual, ao Pré-vestibular Nós-no-CT, que me ensina a ensinar e ao Sonhar Acordado, que me desperta o lado humano através da prática da caridade.

Gostaria de continuar agradecendo muito mais, sou grato por tudo. Estou muito feliz com a caminhada até aqui, e aguardo ansioso e animado pelo restante da caminhada que me espera. Me sentindo abençoado! Obrigado meu Deus!

‘’Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!’’

Chico Xavier

RESUMO

MENEZES, João Paulo da Silva Queiroz. **Geração de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol a partir de catalisadores de níquel suportados em alumina e nióbia: Avaliação da influência das variáveis de processo e modelagem cinética.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A produção de biodiesel pela transesterificação gera o glicerol como principal subproduto, o que traz problemas relacionados a sua destinação. Portanto, o desenvolvimento de rotas tecnológicas para conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado como o hidrogênio pela reforma a vapor, é essencial. Nesse trabalho, catalisadores à base de níquel foram preparados por impregnação úmida do níquel em quatro diferentes suportes: alumina, niobia e 10 % m/m niobia/alumina, preparados por (co)precipitação, e alumina preparada por calcinação de uma boehmita comercial a 500 ºC. Os catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raio-X (FRX), difração de raio-X (DRX), análise textural (BET), redução a temperatura programada (TPR), dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e foram avaliados na reforma a vapor do glicerol a 500 ºC, durante 30 horas. O catalisador suportado em Nb_2O_5/Al_2O_3 apresentou o melhor desempenho, com a maior conversão a gás (80%) durante todo o período reacional e maior rendimento em hidrogênio (50%). O catalisador suportado em alumina precipitada mostrou a maior desativação e menor rendimento em hidrogênio. Todos os catalisadores apresentaram formação de coque, no entanto foi observada em maior quantidade nos catalisadores suportados em alumina e nióbia precipitadas. Um estudo mais aprofundado foi realizado para avaliar o efeito das variáveis de reação como velocidade espacial GHSV (200000 – 500000 h^{-1}), concentração de glicerol na alimentação (20 – 50 % v/v) e temperatura (450 – 650 ºC) no desempenho catalítico do catalisador de níquel suportado em Nb_2O_5/Al_2O_3. Observou-se formação de coque preferencialmente em baixas velocidades espaciais, altas concentrações de glicerol na alimentação e baixas temperaturas, enquanto a formação de subprodutos líquidos é favorecida a altas velocidades espaciais, baixas concentrações de glicerol na alimentação e baixas temperaturas. Para altas concentrações de glicerol na alimentação, observou-se redução na conversão de glicerol a gás e rendimento em hidrogênio, enquanto o aumento da temperatura favoreceu a reforma a vapor do glicerol. Um estudo cinético foi realizado para este catalisador utilizando três abordagens diferentes, obtendo-se as ordens de glicerol e da água, assim como as energias de ativação aparente para cada abordagem.

Abstract

MENEZES, João Paulo da Silva Queiroz. **Hydrogen production by glycerol steam reforming over nickel catalysts supported on alumina and niobia: Evaluation of process variables effect and kinetics modeling.** Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The biodiesel production by transesterification produces glycerol as the major byproduct, which brings issues related to the destination of glycerol. Thus, the development of technological routes for glycerol conversion into products with higher added values, as hydrogen by steam reforming, is essential. In this work, Ni catalysts were prepared by wet impregnation of four different supports: alumina, niobia and 10 wt.% niobia/alumina, prepared by (co)precipitation and alumina prepared by calcination of a commercial boehmite at 500 ºC. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), textural analysis (BET), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption of NH3 (NH3-TPD), thermogravimetric (TGA), differencial thermal analysis (DTA) and scanning electron microscopy (SEM) and were evaluated on steam reforming of glycerol at 500 ^{o}C, for 30 h. The catalyst supported on Nb_2O_5/Al_2O_3 presented the best performance, with higher conversion into gas (80 %) during all reaction time and hydrogen yield of 50 %. Alumina precipitated supported catalyst showed higher deactivation and lower hydrogen yield. All catalysts showed coke formation, but it was formed in larger amount on the catalysts supported on precipitated alumina and niobia. A depth study was conducted to evaluate the effect of reactions variables as space velocity GHSV (200000 – 500000 h^{-1}), glycerol concentration in feed (20 – 50 % v/v) and temperature (450 – 650 ºC) on the catalytic performance of the Nb_2O_5/Al_2O_3 catalyst. It was observed preferential coke formation for low space velocities, high glycerol concentration in feed and low temperatures, while liquid byproducts are formed preferentially for high space velocities, low glycerol concentration in feed and low temperatures. For very high glycerol concentration in feed, it was observed a decrease in glycerol conversion to gas and hydrogen yield, while temperature increasing has enhanced glycerol steam reforming. Kinetic study was also performed for this catalyst using three different approaches, obtaining glycerol and steam orders, as well as the apparent activation energies for each approach.

Índice de Figuras

FIGURA 2.1: APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO (ADAPTADO DE BALAY E KIRTAY, 2010). 21

FIGURA 2.2: FONTES DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (ADAPTADO DE BALAY E KIRTAY, 2010). 21

FIGURA 2.3: DISTRIBUIÇÃO DE MERCADO PARA O GLICEROL NO MUNDO (BEATRIZ ET AL., 2011). 23

FIGURA 2.4: PRODUÇÃO DO GLICEROL A PARTIR DO PROPENO (BEATRIZ *ET AL.*, 2011). 23

FIGURA 2.5: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DE BIODIESEL (RINALDI *ET AL.*, 2007). 24

FIGURA 2.6: SEPARAÇÃO DE FASES ENTRE BIODIESEL E GLICEROL EM UM FUNIL DECANTADOR (ACERVO PRÓPRIO) 24

FIGURA 2.7: EVOLUÇÃO E PROJEÇÃO DA PRODUÇÃO DE GLICEROL AO LONGO DOS ANOS POR PAÍS(AYOUB E ABDULLAH, 2012). 27

FIGURA 2.8: PRODUÇÃO MUNDIAL DE GLICEROL E SEU PREÇO NO MERCADO AO LONGO DOS ANOS (GONZ, 2015). 27

FIGURA 2.9: EVOLUÇÃO BRASILEIRA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (ANP, 2017). 28

FIGURA 2.10: EVOLUÇÃO POR ANO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL POR REGIÃO (ANP, 2017). 28

FIGURA 2.11: PRINCIPAIS ROTAS DE CONVERSÃO DO GLICEROL (FREITAS, 2013). 29

FIGURA 2.12: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO DO GLICEROL E DO VAPOR PARA RAZÃO VAPOR/CARBONO IGUAL A 3 NA ALIMENTAÇÃO (WANG *ET AL.*, 2013). 33

FIGURA 2.13: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PRODUÇÃO DE GASES DA REFORMA (WANG *ET AL.*, 2013) 33

FIGURA 2.14: EFEITO DA RAZÃO ÁGUA/GLICEROL NO RENDIMENTO DE HIDROGÊNIO (HAJJAJI *ET AL.*,2014). 34

FIGURA 2.15: EFEITO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO ÁGUA/GLICEROL NA FORMAÇÃO DE COQUE (HAJJAJI *ET AL.*, 2014). 35

FIGURA 2.16: EFEITO DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO NA PRODUÇÃO DE GASES DA REFORMA (CHEN *ET AL.*,2011). 35

FIGURA 2.17: MECANISMO DA REFORMA A VAPOR DO GLICEROL PROPOSTO POR CHENG *ET AL.* (2011). 36

FIGURA 2.18: MECANISMOS PARA A REFORMA A VAPOR DO GLICEROL. (ADAPTADO DE POMPEO, 2010) 37

FIGURA 2.19: REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA OU ACETOL (MOTA, 2009). 37

FIGURA 2.20: ROTAS DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL (MOTA *ET AL*, 2009). 38

FIGURA 2.21: SUBPRODUTOS LÍQUIDOS SECUNDÁRIOS DA REFORMA A VAPOR DO GLICEROL (CORMA *ET AL*., 2008). 39

FIGURA 3.1: ESQUEMA GERAL DA SÍNTESE DOS CATALISADORES. 49

FIGURA 3.2: ESQUEMA DA UNIDADE DE REAÇÃO (MANFRO, 2013). 54

FIGURA 3.3: CROMATOGRAMA OBTIDO NO TCD. 56

FIGURA 3.4: CROMATOGRAMA OBTIDO NO FID. 57

FIGURA 3.5: CROMATOGRAMA OBTIDO PELO DETECTOR UV/VIS. 58

FIGURA 3.6: CROMATOGRAMA OBTIDO PELO DETECTOR RID. 58

FIGURA 4.1: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO FÍSICA DE NITROGÊNIO NOS CATALISADORES NIAL (A), NIAL-B (B), NINB (C) E NINBAL (D). 64

FIGURA 4.2: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO FÍSICA DE NITROGÊNIO NOS SUPORTES AL (A), AL-B (B), NB (C) E NBAL (D). 65

FIGURA 4.3: DIFRATOGRAMAS DO SUPORTE AL-B E DO CATALISADOR NIAL-B EM DIFERENTES ESTÁGIOS. 66

FIGURA 4.4: DIFRATOGRAMAS DO SUPORTE AL E DO CATALISADOR NIAL EM DIFERENTES ESTÁGIOS. 67

FIGURA 4.5: DIFRATOGRAMAS DO SUPORTE NBAL E DO CATALISADOR NINBAL EM DIFERENTES ESTÁGIOS. 68

FIGURA 4.6: DIFRATOGRAMAS DO SUPORTE NB E DO CATALISADOR NINB EM DIFERENTES ESTÁGIOS. 68

FIGURA 4.7: PERFIS DE REDUÇÃO DOS CATALISADORES. 71

FIGURA 4.8: PERFIS DE TPD-NH_3 DOS CATALISADORES CALCINADOS. 72

FIGURA 4.9: TESTE DIFUSIONAL PARA O CATALISADOR NIAL, COM GHSV DE 200.000 H^{-1} E TEMPERATURA DE 500 ^{O}C. 74

FIGURA 4.10: CONVERSÃO DE GLICEROL DOS CATALISADORES AO LONGO DO TEMPO DE REAÇÃO. 75

FIGURA 4.11: CONVERSÃO DE GLICEROL A GÁS PARA OS CATALISADORES AO LONGO DO TEMPO. 76

FIGURA 4.12: RENDIMENTO DE H_2 DOS CATALISADORES AO LONGO DO TEMPO. 77

FIGURA 4.13: TAXA DE GERAÇÃO DE H_2 DOS CATALISADORES AO LONGO DO TEMPO DE REAÇÃO. 77

FIGURA 4.14: SELETIVIDADE DE H_2 OBTIDA PARA OS CATALISADORES ESTUDADOS..... 78

FIGURA 4.15: RENDIMENTO EM CO DOS CATALISADORES. 79

FIGURA 4.16: RENDIMENTO EM CO_2 DOS CATALISADORES..... 79

FIGURA 4.17: RENDIMENTO EM CH_4 DOS CATALISADORES..... 80

FIGURA 4.18: PERFIS DE TGA E DTA DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO..... 82

FIGURA 4.19: MICROGRAFIAS, COM AMPLIAÇÃO DE 500X, DOS CATALISADORES ANTES DA REAÇÃO: NIAL (A), NINB (C), NIAL-B (E) E NINBAL (G); E APÓS A REAÇÃO: NIAL (B), NINB (D), NIAL-B (F) E NINBAL (H)..... 85

FIGURA 4.20: MICROGRAFIAS DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO, COM AMPLIAÇÃO DE 4000X: NIAL (A), NINB (B), NIAL-B (C) E NINBAL (D)..... 85

FIGURA 4.21: CONVERSÃO DE GLICEROL EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE ESPACIAL. 87

FIGURA 4.22: CONVERSÃO A GÁS EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE ESPACIAL. 87

FIGURA 4.23: RENDIMENTO EM H_2 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE ESPACIAL. 89

FIGURA 4.24: TAXA DE GERAÇÃO DE H_2 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE ESPACIAL. 89

FIGURA 4.25: SELETIVIDADE EM HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE ESPACIAL... 90

FIGURA 4.26: RENDIMENTO NOS GASES DA REFORMA A 450 °C E 50 % V/V DE GLICEROL NA ALIMENTAÇÃO..... 90

FIGURA 4.27: RENDIMENTO NOS GASES DA REFORMA A 450 °C E 30 % V/V DE GLICEROL NA ALIMENTAÇÃO..... 91

FIGURA 4.28: RENDIMENTO NOS GASES DA REFORMA A 500 °C E 30 % V/V DE GLICEROL NA ALIMENTAÇÃO..... 92

FIGURA 4.29: RENDIMENTO EM SUBPRODUTOS LÍQUIDOS A 450 °C E 50% V/V DE GLICEROL..... 93

FIGURA 4.30: RENDIMENTO EM SUBPRODUTOS LÍQUIDOS A 450 °C E 30% V/V DE GLICEROL..... 94

FIGURA 4.31: RENDIMENTO EM SUBPRODUTOS LÍQUIDOS A 500 °C E 30% V/V DE GLICEROL..... 94

FIGURA 4.32: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GLICEROL NA CONVERSÃO A 450 °C E 500000 H^{-1}. 95

FIGURA 4.33: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GLICEROL NA CONVERSÃO A GÁS A 450 °C E 500000 H^{-1}. 96

FIGURA 4.34: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GLICEROL NO RENDIMENTO EM H_2 A 450 °C E 500000 H^{-1}. 96

FIGURA 4.35: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GLICEROL NA TAXA DE GERAÇÃO DE H_2 A 450 °C E 500000 H^{-1} 97

FIGURA 4.36: SELETIVIDADE EM H_2 EM FUNÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DE GLICEROL..... 98

FIGURA 4.37: RENDIMENTO NOS GASES DA REFORMA EM FUNÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DE GLICEROL..... 98

FIGURA 4.38: RENDIMENTO EM SUBPRODUTOS LÍQUIDOS EM FUNÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DE GLICEROL. 99

FIGURA 4.39: EFEITO DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO GLOBAL E NA CONVERSÃO A GÁS, EMPREGANDO VELOCIDADE ESPACIAL IGUAL A 300000 H^{-1} E ALIMENTAÇÃO DE 50% V/V DE GLICEROL. 100

FIGURA 4.40: EFEITO DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO E SELETIVIDADE EM H_2, EMPREGANDO VELOCIDADE ESPACIAL IGUAL A 300000 H^{-1} E ALIMENTAÇÃO DE 50% V/V DE GLICEROL. 100

FIGURA 4.41: EFEITO DA TEMPERATURA NA TAXA DE GERAÇÃO DE H_2, EMPREGANDO VELOCIDADE ESPACIAL IGUAL A 300000 H^{-1} E ALIMENTAÇÃO DE 50% V/V DE GLICEROL..... 101

FIGURA 4.42: EFEITO DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DOS GASES DA REFORMA, EMPREGANDO VELOCIDADE ESPACIAL IGUAL A 300000 H^{-1} E ALIMENTAÇÃO DE 50% V/V DE GLICEROL. 102

FIGURA 4.43: LINEARIZAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM (A) E LINEARIZAÇÃO DE ARRHENIUS (B) NA PRIMEIRA ABORDAGEM. 103

FIGURA 4.44: AJUSTE POLINOMIAL DA CONVERSÃO GLOBAL EM FUNÇÃO DO TEMPO ESPACIAL A 450°C E 50% V/V DE ALIMENTAÇÃO (A) E A 450°C E 30% V/V DE ALIMENTAÇÃO (B); LINEARIZAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM NA 2ª ABORDAGEM A 450°C E 50% V/V DE ALIMENTAÇÃO (C) E A 450°C E 30% V/V DE ALIMENTAÇÃO (D)..... 105

FIGURA 4.45: LINEARIZAÇÃO DE ARRHENIUS UTILIZANDO ORDEM IGUAL A 1 (A) E UTILIZANDO ORDEM IGUAL A 2,8 (B), OBTIDAS NA SEGUNDA ABORDAGEM. 106

FIGURA 4.46: AJUSTE POLINOMIAL DA CONCENTRAÇÃO DE H_2 EM FUNÇÃO DO TEMPO ESPACIAL A 450°C E 50% V/V DE ALIMENTAÇÃO (A) E A 450°C E 30% V/V DE ALIMENTAÇÃO (B); LINEARIZAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM A 450°C E 50% V/V DE ALIMENTAÇÃO NA 3ª ABORDAGEM (C) E A 450°C E 30% V/V DE ALIMENTAÇÃO (D)..... 108

Índice de Tabelas

TABELA 2.1: PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO GLICEROL (ADAPTADO DE AYOUB E ABDULLAH, 2012). 22

TABELA 2.2: COMPARAÇÃO DAS ESPECIFICAÇÕES DOS DIFERENTES TIPOS DE GLICEROL (ADAPTADO DE AYOUB E ABDULLAH, 2012). 25

TABELA 2.3: FONTES DE GLICEROL ENTRE OS ANOS DE 2005 E 2010 (ADAPTADO DE AYOUB; ABDULLAH, 2012) 26

TABELA 2.4: CATALISADORES À BASE DE NI PARA A REFORMA A VAPOR DO GLICEROL. . 44

TABELA 2.5: RESUMO DAS INFORMAÇÕES DE MODELAGEM CINÉTICA. 47

TABELA 3.1: COMPOSIÇÃO TEÓRICA DOS CATALISADORES (% EM MASSA). 48

TABELA 3.2: QUANTIDADE PESADA DOS PRECURSORES DOS SUPORTES. 48

TABELA 3.3: TEMPO DE RETENÇÃO DOS GASES NA COLUNA CARBOXEN 1010. 56

TABELA 3.4: FATORES DE CORREÇÃO PARA CADA GÁS 56

TABELA 3.5: CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO HPLC 57

TABELA 3.6: TEMPOS DE RETENÇÃO NO HPLC 57

TABELA 4.1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CATALISADORES DETERMINADA POR FRX (% MÁSSICA). 63

TABELA 4.2: ÁREA BET, VOLUME DE POROS E TAMANHO MÉDIO DE POROS DOS CATALISADORES E DOS SUPORTES. 65

TABELA 4.3: TAMANHO DE CRISTALITO E DISPERSÃO DO NÍQUEL PARA OS CATALISADORES ANTES E APÓS A REAÇÃO. 69

TABELA 4.4: GRAU DE REDUÇÃO DOS CATALISADORES CALCULADOS A PARTIR DOS PERFIS DE TPR. 71

TABELA 4.5: ACIDEZ POR MASSA E POR ÁREA DOS CATALISADORES. 73

TABELA 4.6: RENDIMENTO MÉDIO DOS SUBPRODUTOS LÍQUIDOS (ACROLEINA, ACETOL E ÁCIDO PROPANOICO) NO PRIMEIRO E NO SEGUNDO DIA DE REAÇÃO PARA OS CATALISADORES. 81

TABELA 4.7: COMPOSIÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO. 83

TABELA 4.8: EFEITO DA TEMPERATURA NOS RENDIMENTOS DOS SUBPRODUTOS LÍQUIDOS. 102

TABELA 4.9: RETAS OBTIDAS NA PRIMEIRA ABORDAGEM DE MODELAGEM PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM E DOS PARÂMETROS DE ARRHENIUS, RESPECTIVAMENTE. 103

TABELA 4.10: DADOS USADOS PARA OBTENÇÃO DA RETA 1. 103

TABELA 4.11: DADOS USADOS PARA OBTENÇÃO DA RETA 2. 103

TABELA 4.12: POLINÔMIOS AJUSTADOS NA SEGUNDA ABORDAGEM DA MODELAGEM A 450°C..... 105

TABELA 4.13: RETAS OBTIDAS NA SEGUNDA ABORDAGEM DE MODELAGEM PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM E VELOCIDADE ESPECÍFICA A 450°C. 105

TABELA 4.14: LINEARIZAÇÕES DE ARRHENIUS E ENERGIAS DE ATIVAÇÃO CALCULADAS EM CADA CASO DA SEGUNDA ABORDAGEM DA MODELAGEM. 107

TABELA 4.15: POLINÔMIOS AJUSTADOS NA TERCEIRA ABORDAGEM DA MODELAGEM A 450°C..... 108

TABELA 4.16: RETAS OBTIDAS NA TERCEIRA ABORDAGEM DE MODELAGEM PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM E VELOCIDADE ESPECÍFICA A 450°C. 108

TABELA 7.1: BALANÇOS DE CARBONO DOS TESTES DE ESTABILIDADE..... 119

TABELA 7.2: BALANÇOS DE CARBONO PARA OS TESTES DE AVALIAÇÃO DO GHSV..... 119

TABELA 7.3: BALANÇOS DE CARBONO PARA OS TESTES DE AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL NA ALIMENTAÇÃO. 120

SUMÁRIO

1: Introdução 17
2: Revisão Bibliográfica 21
2.1 – Hidrogênio 21
2.2 – Glicerol 22
2.2.1 – Rotas de conversão do glicerol 29
2.3 – Produção de Hidrogênio a partir do glicerol 29
2.4 – Reforma a vapor do glicerol 32
2.4.1. Termodinâmica 32
2.4.2. Mecanismo 36
2.5 – Catalisadores de níquel para a reforma 39
2.6 – Modelagem cinética 44
3 – Materiais e Métodos 48
3.1 – Preparo dos Catalisadores 48
3.2 – Caracterizações dos Catalisadores 49
3.2.1 – Fluorescência de Raios X 50
3.2.2 – Análise Textural 50
3.2.3 – Difração de raios X (DRX) 50
3.2.4- Redução à Temperatura Programada (TPR) 51
3.2.5 – Dessorção à temperatura programada de NH_3 (TPD - NH_3) 52
3.2.6 – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) 52
3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) 52
3.3 – Testes Catalíticos 53
3.3.1 – Avaliação das variáveis de reação 54
3.3.2 – Análises dos produtos da reação 55
3.3.3 – Desempenho Catalítico 58
3.4 – Modelagem Cinética 59
4 – Resultados e Discussões 63
4.1 - Fluorescência de raios X 63
4.2 – Análise Textural 63
4.3 – Difração de raios X (DRX) 65

4.4 – Redução à temperatura programada (TPR) 70
4.5 – Dessorção de NH_3 à temperatura programada (TPD-NH_3) 72
4.6 – Teste Difusional 73
4.7 – Testes catalíticos de estabilidade 74
4.7.1 – Termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) 81
4.7.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDS) 83
4.8 – Avaliação do efeito das variáveis de reação 85
4.8.1 – Avaliação da velocidade espacial 85
4.8.2 – Avaliação da concentração inicial de glicerol 95
4.8. 3 – Avaliação da temperatura 99
4.9 – Modelagem Cinética 102
5 – Conclusões e sugestões 109
5.1. Conclusões 109
5.2. Sugestões para trabalhos futuros 111
6 - Referências 112
7 - Anexo I: Balanços de carbono 119

1: Introdução

Atualmente, a maior parte da geração mundial de energia é proveniente de combustíveis fósseis, que são combustíveis não renováveis cuja queima está associada à liberação de gases intensificadores do efeito estufa, como dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano, e de gases causadores da chuva ácida, como óxidos de nitrogênio e enxofre. Dessa forma, devido ao temor de escassez dos combustíveis fósseis e à maior preocupação com as questões ambientais, existe uma demanda crescente de incorporação de biocombustíveis na matriz atual de geração de energia, dentre os quais se destaca o etanol e o biodiesel.

O Brasil é um dos países pioneiros na produção e uso de biocombustíveis, alcançando uma posição almejada por muitos países que procuram substituir gradativamente os recursos fósseis por fontes renováveis. Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo divulgados em 2017, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil, já são renováveis, enquanto no restante do mundo 86% da energia é proveniente de fontes não renováveis.

O biodiesel é produzido majoritariamente a partir da transesterificação de óleos vegetais, como soja e algodão, ou gorduras animais e consiste em uma mistura de ésteres que deve cumprir as especificações físico-químicas estipuladas pela ANP na resolução ANP nº 45 de 25/08/2014. A geração de biodiesel via transesterificação gera a glicerina como um subproduto, para cada 1 tonelada de biodiesel produzido, cerca de 110 kg de glicerol bruto ou 100 kg de glicerol puro são gerados (ADHIKARI *et al.*, 2008a). Dessa forma, o aumento da produção de biodiesel ao longo dos anos no Brasil e no mundo, vem seguido de um grande acúmulo de glicerol no mercado, causando uma queda vertiginosa no seu preço.

No Brasil, por exemplo, o aumento da produção de biodiesel está fortemente atrelado à obrigatoriedade, estipulada pela ANP, de adição do biodiesel no diesel desde 2008. Segundo dados da ANP, em 2008 a produção de biodiesel era equivalente à 1167128 m³ e aumentou para 3801339 m³ em 2016, o que equivale a um aumento de 226%. A partir de março de 2017, o teor obrigatório de adição do biodiesel no diesel passou a ser 8% em volume, conforme lei 13.263/2016 e espera-se ainda um aumento do teor obrigatório para 10% até março de 2019 pelo cronograma divulgado pela ANP conforme Lei 13.623/2016.

A glicerina gerada como subproduto na produção de biodiesel não atende as especificações de pureza exigidas para suas aplicações tradicionais como na indústria farmacêutica, de higiene ou alimentícia, o que gera problemas relacionados à disposição desse excesso de glicerina produzida. Grande parte da glicerina acaba sendo armazenada nas indústrias, esperando uma destinação adequada, sendo queimada em fornos e caldeiras para geração de energia ou vendida para uso como ração. Existe, portanto um grande esforço no sentido de desenvolver novas rotas de transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado, o que não só resolveria o problema de

destinação adequada, mas também contribuiria para tornar o biodiesel mais competitivo em relação ao diesel.

Dentre as rotas estudadas para conversão do glicerol estão a hidrogenólise, oxidação, fermentação, desidratação, carboxilação, esterificação e reforma. Nesse trabalho, estudou-se a reforma a vapor do glicerol para geração de hidrogênio, gás amplamente empregado nas refinarias de petróleo em uma série de reações e nas indústrias químicas para a produção de amônia, metanol e outros produtos. Além disso, pode ser utilizado como combustível alternativo em células a combustível, dispositivos eletroquímicos com alta eficiência e baixa emissão de poluentes, o que condiz com um futuro mais sustentável e mais ambientalmente consciente.

O hidrogênio é a molécula mais abundante do universo, pode ser gerado por diversos processos e seu uso não emite quantidades significativas de poluentes. Dessa forma, a substituição gradativa de combustíveis fósseis pelo hidrogênio é considerada por muitos ambientalistas e várias organizações industriais, como a solução para a poluição atmosférica e para o aquecimento global (PANT e GUPTA, 2008).

O hidrogênio pode ser produzido por uma variedade de fontes primárias de energia e por diferentes rotas tecnológicas. A maior parte do hidrogênio é atualmente produzida a partir de fontes não renováveis como petróleo, nafta, gás natural e carvão. Aproximadamente, metade da produção é obtida através do gás natural, seguido de óleos pesados e nafta. Apenas 4% e 1% são gerados pela eletrólise da água e a partir da biomassa, respectivamente. Em resumo, 95% da produção global é referente a processos baseados em combustíveis fósseis como matéria-prima (BALAT e KIRTAY, 2010). O processo comercial atual de geração de hidrogênio é a reforma a vapor do gás natural.

Dessa forma, a inserção de matéria-prima verde e renovável na matriz atual de geração de hidrogênio é essencial no sentido de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e contribuir para a geração de hidrogênio verde e sustentável. Nesse contexto, o uso do glicerol destaca-se como uma atraente alternativa.

As vantagens de utilizar o glicerol como matéria-prima em relação ao metano para a reforma a vapor é o maior rendimento em hidrogênio, visto que para cada mol de composto alimentado, 7 mols de hidrogênio são gerados na reforma a vapor do glicerol, enquanto apenas 3 mols são gerados para a reforma a vapor do metano. Além disso, para a reforma a vapor do metano, um combustível é consumido para a geração de outro combustível, o que não é verdade para o glicerol (SILVA *et al.*, 2015).

Existem também outros processos para geração de hidrogênio a partir do glicerol como reforma autotérmica, oxidação parcial, reforma em fase líquida (APR) e reforma com água supercrítica. No entanto, como já existe um aparato industrial estabelecido para a reforma a vapor do metano, a mudança da carga de alimentação é mais viável do que mudar o processo inteiro.

A reforma a vapor do glicerol é uma reação endotérmica e que ocorre com aumento do volume molar de gás, portanto deve ser conduzida idealmente em altas temperaturas e baixas pressões. Além disso, a alimentação de excesso de água, ou seja, uma alimentação com alta razão vapor/carbono é desejada, tanto pelo deslocamento do equilíbrio para os produtos, quanto pela minimização da formação de coque sobre os catalisadores, principal problema enfrentado (SEHESTED, 2006).

Os principais gases gerados na reforma a vapor são o hidrogênio (H_2) e o dióxido de carbono (CO_2). Outros gases também são gerados como o monóxido de carbono (CO), devido à reação incompleta de shift e o metano (CH_4), devido às reações de metanação. Produtos oxigenados (alcoóis, aldeídos e ácidos) e outros alcanos também podem ser gerados como subprodutos (CORTRIGHT *et al.*, 2002).

Nas últimas décadas, pesquisas extensivas foram feitas em prol do desenvolvimento de um catalisador heterogêneo para a reforma a vapor do glicerol que combine propriedades desejáveis. Os catalisadores usados na reforma devem ter alta atividade catalítica, alta seletividade para hidrogênio e baixa desativação (DAVE e PANT, 2011). Os catalisadores também precisam ter boa atividade para quebrar as ligações C-C, O-H e C-H dos oxigenados, e baixa atividade na quebra das ligações C-O, além de catalisar a reação de shift para converter o CO adsorvido na superfície em CO_2 (HUBER *et al*., 2003).

Os materiais mais estudados até o momento apresentam como fase ativa os metais Ni, Pt, Co e Ru. Os catalisadores baseados em metais nobres apresentam maior atividade catalítica e maior estabilidade, devido à maior resistência à deposição de coque. No entanto, o níquel também apresenta boa atividade catalítica e seu custo é muito inferior ao dos metais nobres, o que torna o seu uso mais vantajoso do ponto de vista econômico (JUN *et al.*, 2007).

Os suportes também estão sendo amplamente estudados, visto que o emprego de diferentes suportes confere propriedades diferentes aos catalisadores, pois a interação metal-suporte está correlacionada à estabilidade da fase metálica durante a reação, à dispersão da fase metálica e a outros fatores que contribuem para uma boa atividade catalítica (SILVA *et al.*, 2015). Além disso, os suportes podem adicionar propriedades de acidez ou basicidade aos catalisadores, que estão relacionadas a formação de subprodutos por reações laterais.

Segundo a literatura, alguns autores relataram que a formação de depósitos carbonáceos sobre o catalisador Ni/Al_2O_3 leva a uma rápida desativação. A formação de coque está associada a reações de desidratação, craqueamento e polimerização que ocorrem sobre os sítios ácidos da alumina (SILVA *et al.*, 2015). Já o suporte de nióbia ainda não foi estudado para a reforma a vapor do glicerol, no entanto sabe-se que o Brasil é o maior produtor de nióbio e sua utilização fornece propriedades interessantes ao catalisador como interação metal-suporte e mobilidade de oxigênio. Portanto, nesse trabalho, foi estudada a performance catalítica de catalisadores de níquel suportado em

alumina (Al_2O_3), nióbia (Nb_2O_5) e uma mistura dos dois óxidos, na reforma a vapor do glicerol.

Os catalisadores de níquel suportado em alumina precipitada, nióbia precipitada e alumina-nióbia coprecipitadas foram sintetizados por impregnação úmida do níquel nos suportes e propriedades como grau de redução, dispersão, fases cristalinas e tamanho de cristal do níquel antes e depois da reação foram obtidas e correlacionadas com o desempenho catalítico dos catalisadores.

Além disso, o catalisador Ni/Nb_2O_5-Al_2O_3 foi escolhido para um estudo mais aprofundado das variáveis de processo, como temperatura, alimentação de glicerol (razão água/glicerol) e velocidade espacial GHSV, de modo a determinar condições ideais para a reação de reforma do glicerol. Os dados coletados foram utilizados para o ajuste de um modelo simples de lei de potências, assumindo grande excesso de vapor, e a equação de Arrhenius foi utilizada para determinação da energia de ativação aparente e fator pré-exponencial da reação de reforma a vapor do glicerol.

2: Revisão Bibliográfica

2.1 – Hidrogênio

Considerando sua grande aplicação no cenário de crescente demanda energética atual, o hidrogênio constitui um elemento chave para o desenvolvimento de inúmeras áreas da engenharia química. Como aplicações pode-se citar o seu uso na fabricação de amônia e no refino do petróleo, para as reações de hidrodessulfurização e hidrocraqueamento, com o objetivo de produzir uma fração de petróleo mais pura e mais leve, reduzindo emissões de gases poluentes na queima. Além disso, o gás de síntese, constituído por hidrogênio e monóxido de carbono, pode ainda ser utilizado na indústria de produção de metanol, e para o uso nos atuais processos "Gas-to-Liquid" para a produção de hidrocarbonetos líquidos via reação de Fischer Tropsch. A distribuição da utilização do hidrogênio nos diversos ramos industriais pode ser observada na Figura 2.1.

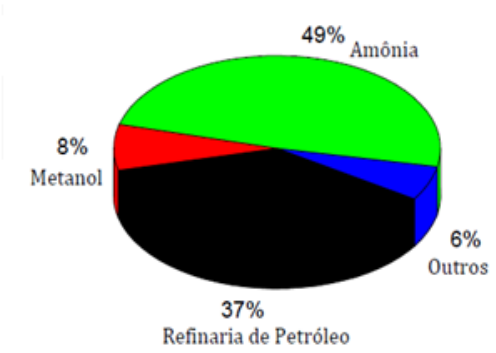


Figura 2.1: Aplicações do hidrogênio (Adaptado de BALAY e KIRTAY, 2010).

A maior parte do hidrogênio é produzida a partir de combustíveis fósseis, como gás natural e nafta. Apenas uma pequena parcela, 4%, é produzida a partir da eletrólise da água e o uso de derivados de biomassa como matéria-prima ainda é bem reduzido, apenas 1% (BALAY e KIRTAY, 2010). A distribuição percentual das fontes de geração de hidrogênio está representada na Figura 2.2.

Figura 2.2: Fontes de geração de hidrogênio (Adaptado de BALAY e KIRTAY, 2010).

A principal rota de produção de hidrogênio é a reforma a vapor. Dentre os tipos de carga usuais da reforma a vapor estão o gás natural, o gás de refinaria, o GLP e a nafta (Rostrup-Nielsen, 1993). O gás natural é o mais utilizado, pois apresenta alta razão hidrogênio/carbono, baixa tendência à formação de coque e baixos teores de contaminantes, o que simplifica o pré-tratamento da carga (DO BRASIL *et al.*,2011).

2.2 – Glicerol

O glicerol, também conhecido como 1,2,3-propanotriol, refere-se ao produto puro enquanto a glicerina é o produto comercial com pureza superior a 95%. O glicerol cru é aquele proveniente como subproduto da transesterificação do biodiesel, podendo conter impurezas. Aproximadamente 10 kg de glicerol cru são gerados na produção de 100 kg de biodiesel (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

O glicerol é uma substância com grande aplicação em diversas áreas industriais, pois além de ser um produto tecnicamente versátil, é compatível com a maioria das substâncias e é fácil de manusear, por não oferecer grandes riscos à saúde humana e ao meio ambiente, exceto em presença de agentes oxidantes fortes como o clorato de potássio ($KClO_3$), capaz de tornar o composto explosivo. Fisicamente, o glicerol é um líquido solúvel em água, claro, quase sem coloração, sem cheiro, viscoso, higroscópico e com alto ponto de ebulição. Quimicamente, é um álcool com três grupamentos hidroxila, capaz de reagir como álcool, no entanto estável sob a maioria das condições de armazenamento. A Tabela 2.1 mostra algumas das propriedades físicas e químicas do glicerol (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Tabela 2.1: Propriedades físicas e químicas do glicerol (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Propriedades	Valores
Fórmula Química	$C_3H_8O_3$
Massa Molecular	92,09 g/mol
Estado físico e cor	Líquido e incolor
Densidade	1,260 g/cm³
Ponto de Fusão	17,9ºC
Ponto de Ebulição	290ºC
Solubilidade em 100 partes	
Água	Infinita
Álcool	Infinita
Éter	Insolúvel
Viscosidade	
100% pureza	10 cP
50% pureza	25 cP
Difusividades	(DL x 10^5 cm²/s)
Etanol	0,56
Água	0,94

O glicerol pode ser utilizado em diversos ramos, destacando-se o seu uso na indústria de fármacos, cuidados pessoais, na geração de poliéters e polióis e na indústria de alimentação. A Figura 2.3 mostra essa distribuição de mercado para o glicerol.

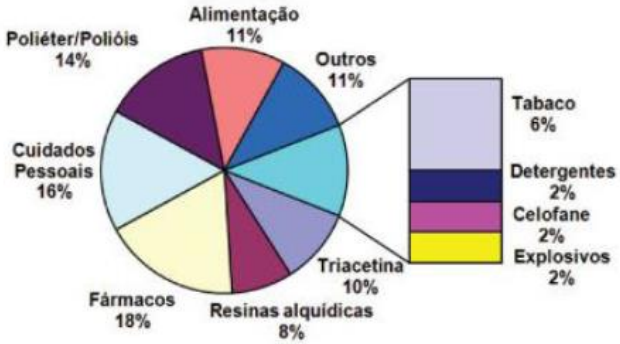


Figura 2.3: Distribuição de mercado para o glicerol no mundo (BEATRIZ et al., 2011).

O glicerol foi preparado pela primeira vez por Carl W. Scheele (químico sueco), em 1779, durante o processo de saponificação do óleo de oliva. O nome glicerol foi dado em 1811 pelo químico Michel Eugene Chevreul a partir da palavra grega glycos (doce), pois o glicerol apresenta sabor adocicado. A primeira aplicação técnica do glicerol foi em 1866, quando o trinitrato de glicerol foi produzido e absorvido em terra diatomácea, formando a conhecida dinamite, utilizada como explosivo (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Desde o final dos anos 40, o glicerol tem sido produzido a partir da epicloridrina, proveniente do propeno, derivado do petróleo. Tal reação é mostrada na Figura 2.4. O glicerol também pode ser produzido pela fermentação do álcool alélico e pela hidrogenação de carboidratos (BEATRIZ *et al.*, 2011).

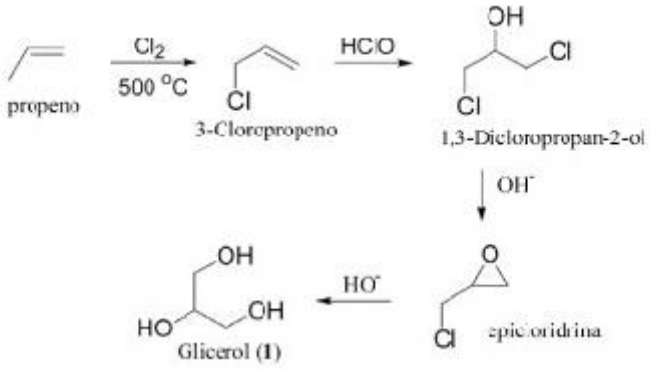


Figura 2.4: Produção do glicerol a partir do propeno (BEATRIZ *et al.*, 2011).

O glicerol também pode ser obtido como subproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, como mostra a

Figura 2.5. A transesterificação consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com um álcool de cadeia curta, como o etanol ou o metanol, em presença de um catalisador ácido, básico ou até mesmo de uma enzima. Há várias espécies vegetais no Brasil das quais se podem extrair o óleo para a síntese do biodiesel como soja, mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, pinhão manso, entre outras. A transesterificação básica é a mais empregada, utilizando-se hidróxidos de sódio ou potássio como catalisadores, devido à possibilidade de síntese à temperatura ambiente ao contrário da catálise ácida (aproximadamente 170ºC) (RINALDI *et al*., 2007).

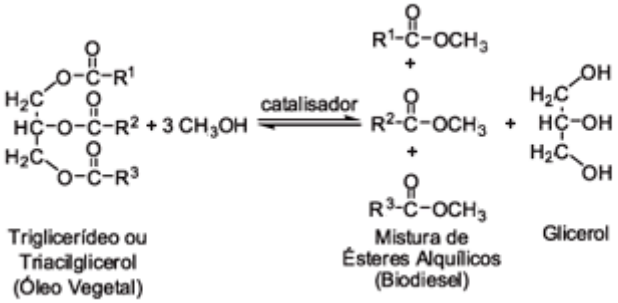


Figura 2.5: Reação de transesterificação para a formação de biodiesel (RINALDI *et al.,* 2007).

O glicerol formado é insolúvel e mais denso do que o biodiesel, podendo ser coletado na parte inferior de um decantador, como mostra a Figura 2.6.

Figura 2.6: Separação de fases entre biodiesel e glicerol em um funil decantador (Acervo próprio)

O glicerol formado via transesterificação contém grande quantidade de impurezas, como o catalisador empregado, álcool, ácidos graxos, sais e água. A Tabela 2.2 mostra as diferenças de composição e aspectos físicos do glicerol cru, do glicerol purificado e do glicerol comercial, utilizado nas indústrias alimentícias, de cosméticos, farmacêutica e higiene pessoal.

Tabela 2.2: Comparação das especificações dos diferentes tipos de glicerol (Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Parâmetro	Glicerol cru	Glicerol purificado	Refinado/glicerol comercial
Teor de glicerol (%)	60–80	99,1–99,8	99,2–99,98
Teor de umidade (%)	1,5–6,5	0,11–0,8	0,14–0,29
Cinzas (%)	1,5–2,5	0,054	<0,002
Sabão (%)	3,0–5,0	0,56	N/A
Acidez (pH)	0,7–1,3	0,10–0,16	0,04–0,07
Cloreto (ppm)	ND	1,0	0,6–9,5
Cor (*American Public Health Association*)	Escuro	Amarelo	Incolor

Percebe-se que as composições do glicerol cru são bem diferentes das composições do glicerol comercial, enquanto as composições do glicerol purificado e do comercial são mais similares. Essa diferença de composição e maior quantidade de impurezas gera uma preocupação quanto à contaminação do glicerol gerado pela transesterificação, sendo uma barreira para a sua utilização em grande parte do mercado atual, o qual requer uma pureza maior. Além disso, purificar o glicerol proveniente da transesterificação com uma concentração superior a 99% para uso em alimentos, fármacos e cosméticos possui um custo elevado. Dessa forma, grande parte do glicerol continua sendo armazenado nas indústrias de biodiesel, esperando uma disposição adequada ou uma forma viável economicamente de transformá-lo em produtos de maior valor agregado (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

O glicerol oriundo da produção do biodiesel apresenta grande quantidade de água, o que diminui o valor comercial do produto, mas torna sua utilização na reação de reforma para geração de hidrogênio uma atraente alternativa.

Apesar de existirem outras fontes de geração de glicerol como citado anteriormente, a maior parte do glicerol excedente no mercado é proveniente da produção de biodiesel como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Fontes de glicerol entre os anos de 2005 e 2010 (adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2012)

Fontes de glicerol	**Produção mundial (x10³ ton/ano)**			
	2005	**2006**	**2008**	**2010**
Sabão	167	146	125	83
Gordura	396	438	479	521
Biodiesel	375	521	1125	1583
Alcoóis de cadeia longa	125	167	250	250
Sintético	21	0	0	0
Outras	42	0	21	21
Total	1125	1271	2000	2458

A indústria de biodiesel produz continuamente grande volume de glicerol cru e é previsto que se a produção de biodiesel se mantiver no mesmo ritmo no futuro, o glicerol excedente criará problemas de disposição final para as indústrias. A produção de glicerol mundial se manteve relativamente estável e baixa de 1990 a 2003. Em 2004, a produção começou a aumentar suavemente devido ao aumento da produção de biodiesel e de 2005 para 2006, a produção surpreendentemente aumentou em 4 vezes, de 62 milhões de libras para 213 milhões de libras em apenas 1 ano. Esse aumento de produção foi devido ao início da produção de biodiesel em escala industrial por países como Estados Unidos, Malásia, Indonésia e China (AYOUB e ABDULLAH, 2012). A Figura 2.7 mostra essa tendência de aumento da produção de glicerol com o passar dos anos em cada país. Como consequência desse grande excesso de glicerol no mercado, houve uma queda dos preços do glicerol refinado e do glicerol cru como mostrado na Figura 2.8, a partir do ano de 2006.

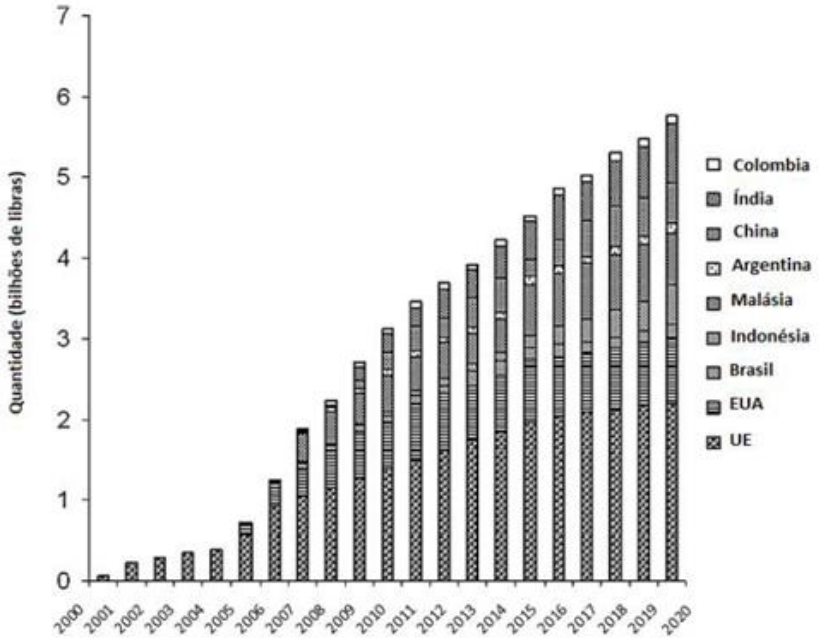


Figura 2.7: Evolução e projeção da produção de glicerol ao longo dos anos por país(AYOUB e ABDULLAH, 2012).

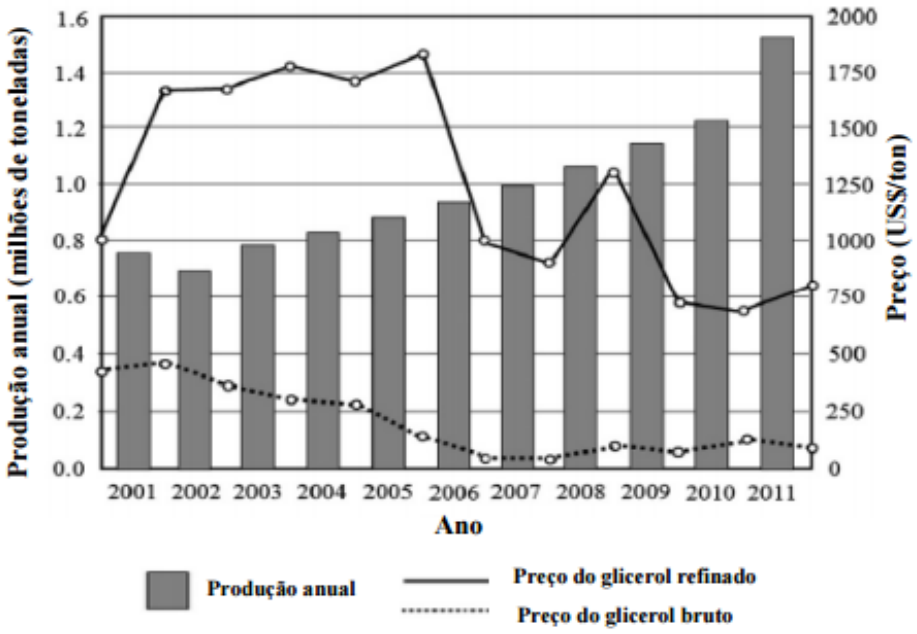


Figura 2.8: Produção mundial de glicerol e seu preço no mercado ao longo dos anos (Gonz, 2015).

O Brasil segue essa mesma tendência de aumento da produção de biodiesel e de glicerol, como pode ser observado na Figura 2.9, que mostra a evolução anual da produção de biodiesel no país, segundo a ANP. A Figura 2.10 mostra o aumento da produção de glicerol gerado na produção de biodiesel ao longo dos anos e por região.

Observa-se que as regiões com maior participação da produção de biodiesel são o Centro-Oeste e Sul, que contam com 24 e 14 usinas, respectivamente (ANP, 2017).

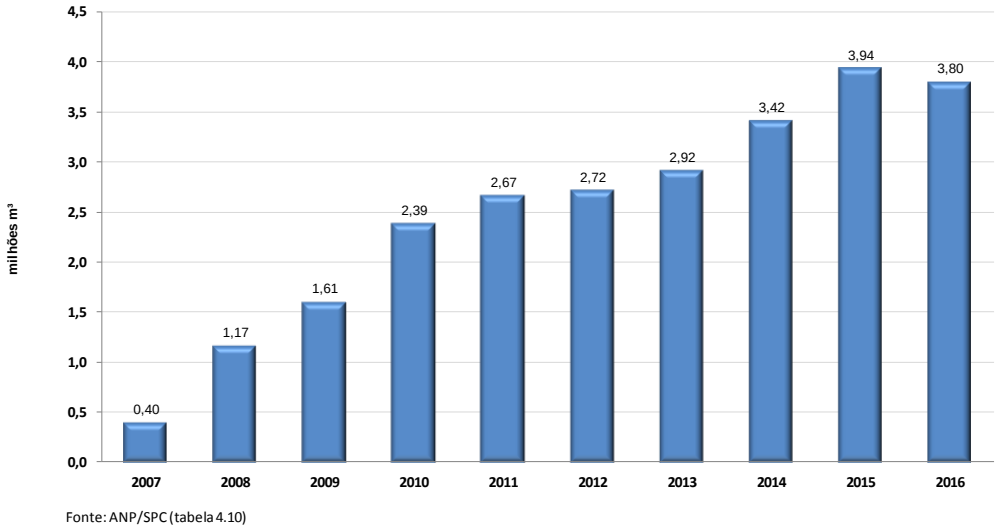


Figura 2.9: Evolução brasileira da produção de biodiesel (ANP, 2017).

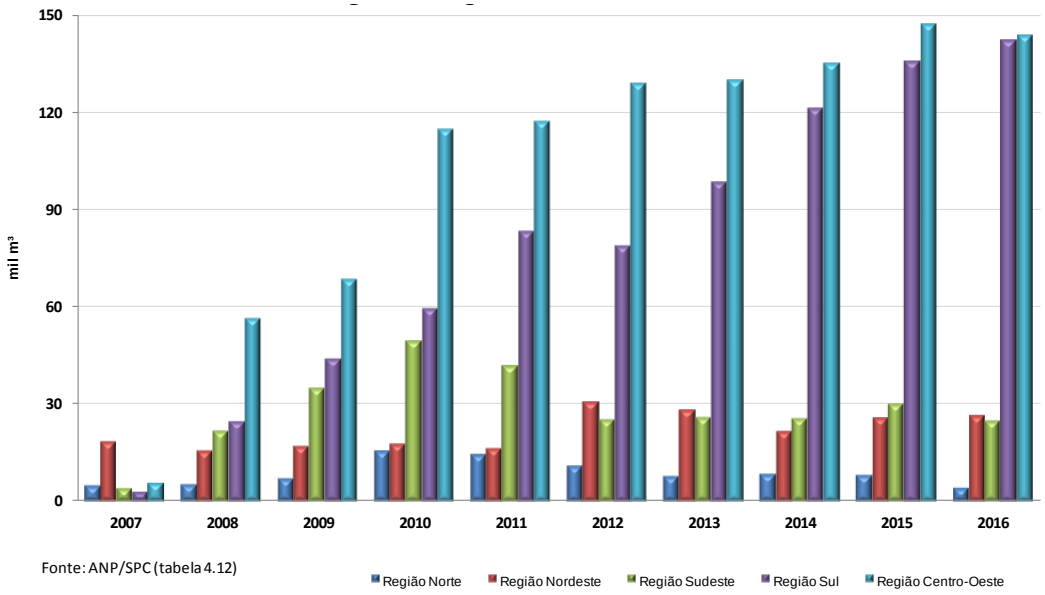


Figura 2.10: Evolução por ano da produção de biodiesel no Brasil por região (ANP, 2017).

Esse grande aumento da produção decorreu da obrigatoriedade da adição do biodiesel no diesel a partir de 2008, quando 2% de biodiesel era obrigatório. A partir de março de 2017, 8% em volume passou a ser obrigatório, conforme Lei 13.623/2016 e há uma expectativa de aumento dessa obrigatoriedade até 10 % em março de 2019, conforme cronograma de aumento da porcentagem do biodiesel no diesel, segundo a ANP.

2.2.1 – Rotas de conversão do glicerol

O glicerol, por apresentar três grupamentos hidroxila funcionais, é capaz de formar diversos produtos de aplicação comercial por uma série de rotas químicas, como apresentado na Figura 2.11. Algumas das rotas encontradas na literatura são a eterificação, fermentação, oxidação, desidratação, redução, gaseificação, carboxilação e hidrogenólise.

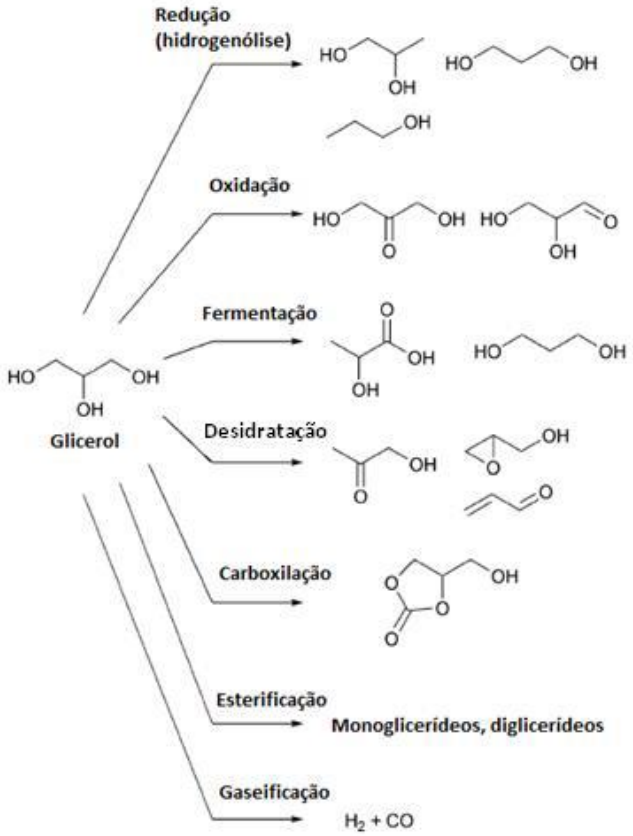


Figura 2.11: Principais rotas de conversão do glicerol (FREITAS, 2013).

A rota de maior interesse nesse trabalho é a gaseificação ou reforma do glicerol, para a produção de hidrogênio, que será apresentada em maiores detalhes.

2.3 – Produção de Hidrogênio a partir do glicerol

Para a produção de hidrogênio a partir do glicerol, diversas rotas tecnológicas vêm sendo estudadas, como a reforma a vapor, oxidação parcial não catalítica e a reforma autotérmica, desenvolvida com o intuito de aliar vantagens dos dois processos anteriores. A reforma em fase líquida (APR- *Aqueous Phase Reforming*) também é bastante estudada para conversão do glicerol.

A oxidação parcial converte o glicerol em gás de síntese com concentração subestequiométrica de oxigênio, de modo a evitar a combustão completa do glicerol que gera dióxido de carbono e água. A seletividade ao gás de síntese pode ser ajustada pela variação da alimentação de oxigênio, como mostra a Eq. 2.1, onde x varia de 0 a 3 (LIN *et al.*, 2013).

$$C_3H_8O_3 + (3-x)/2O_2 \rightarrow xCO + (3-x)CO_2 + 4H_2$$
$$\Delta H^o = -598 + 283 * x \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{(Eq.2.1)}$$

Como a oxidação parcial é altamente exotérmica, o aumento de temperatura no forno e consequentemente o aumento da taxa de consumo de oxigênio, podem provocar várias reações laterais, como a combustão completa (Eq. 2.2).

$$C_3H_8O_3 + 7/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \quad \Delta H^o = -1565 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{(Eq.2.2)}$$

Para aumentar o rendimento em hidrogênio, pode-se alimentar água ao sistema juntamente com o oxigênio e glicerol. Esse sistema é denominado reforma autotérmica, onde ocorre tanto a reação de oxidação parcial quanto a reforma a vapor convencional. As principais vantagens desse sistema em relação à oxidação parcial é a diminuição da quantidade de oxigênio necessária para o processo e o aumento no rendimento em gás de síntese. A principal vantagem em relação à reforma a vapor é o menor custo energético, visto que a oxidação parcial, reação exotérmica, fornece o calor necessário para a reforma a vapor, dessa forma o calor global do sistema pode ser devidamente ajustado. Além disso, a proporção entre hidrogênio e monóxido de carbono no gás de síntese pode ser ajustada pela variação das quantidades de oxigênio e vapor de água na alimentação, como mostra a Eq. 2.3. (LIN *et al.*, 2013). Esse ajuste da proporção H_2/CO é essencial, por exemplo, para utilização do gás de síntese na reação de Fischer Tropsch, na qual a razão deve ser próxima de 2.

$$C_3H_8O_3 + (3/4-x)O_2 + (3/2-y)H_2O \rightarrow (3-(2x+y))CO_2 + (2x+y)CO + (11/2-y)H_2$$
$$\Delta H^o = -532 + 566 * x + 261 * y \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{(Eq.2.3)}$$

Similarmente a outros compostos derivados de biomassa, o glicerol apresenta alto ponto de ebulição (aproximadamente 300 ºC). Além disso, o glicerol sofre reações de decomposição em temperaturas próximas ao seu ponto de ebulição. Dessa forma, a vaporização do glicerol não só demanda grande quantidade de energia como também degrada parte da alimentação (LIN *et al.*, 2013).

De modo a superar esse desafio, Dumesic inventou o processo de reforma em fase aquosa (APR) sem pré-vaporização do glicerol. Nesse processo, são utilizadas pressões maiores do que na reforma a vapor (25-35 bar) e a temperatura de reação é menor (200-250°C), favorecendo a reação de shift (ADHIKARI *et al.*, 2009a). Assim,

hidrogênio de alta pureza (com níveis de CO em ppm) pode ser obtido por APR e pode ser aplicado em células a combustível de membrana polimérica (LIN *et al.*, 2013). Além disso, a pressão de operação facilita a purificação do hidrogênio formado e o CO_2 pode ser separado eficientemente por sequestro de CO_2, por exemplo (FREITAS, 2013).

A reforma a vapor do glicerol, reação estudada nesse trabalho, é uma reação limitada pelo equilíbrio, que é composta por duas etapas: a decomposição do glicerol seguida da reação de shift, mostradas nas equações 2.4 e 2.5 respectivamente. A equação global é apresentada na equação 2.6.

$$C_3H_8O_3 \rightleftharpoons 3CO + 4H_2 \ (\Delta H_r^{298\ K} = 251\ kJ\ mol^{-1}) \quad \text{(Eq.2.4)}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \ (\Delta H_r^{298\ K} = -41\ kJ\ mol^{-1}) \quad \text{(Eq.2.5)}$$

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 7H_2 + 3CO_2 (\Delta H_r^{298\ K} = 128\ kJ\ mol^{-1}) \quad \text{(Eq.2.6)}$$

A vantagem da reforma a vapor do glicerol em relação à reforma a vapor do metano é o maior rendimento em hidrogênio obtido para a reforma do glicerol, visto que estequiometricamente 7 mols de hidrogênio podem ser extraídos por mol de glicerol alimentado, enquanto apenas 3 mols podem ser extraídos por mol de metano (SILVA *et al.*, 2014).

Além disso, o metano é um combustível amplamente utilizado, já o glicerol encontra-se em grande excesso no mercado devido à grande produção de biodiesel por transesterificação. Dessa forma, a reforma do metano, além de apresentar um custo maior para aquisição do reagente, representa o consumo de um combustível para a geração de outro combustível, o que não é verdade no caso do glicerol.

Uma das grandes vantagens da reforma a vapor sobre outros processos existentes para conversão de glicerol em hidrogênio, como reforma autotérmica, oxidação parcial, reforma em fase aquosa e reforma com água supercrítica, é devido ao fato de já existir um aparato industrial estabelecido para a reforma a vapor do metano. Dessa forma, uma mudança na carga de alimentação do metano para o glicerol exigiria poucas mudanças em relação a uma mudança no processo empregado, que demandaria compra de reatores específicos para a reação e mudanças maiores nas condições operacionais (SILVA *et al*, 2014).

O processo de reforma a vapor do glicerol ainda apresenta alguns desafios que precisam ser superados para atingir o nível comercial, como a vaporização da carga e a ocorrência de reações paralelas, como as reações que levam à formação de metano e monóxido de carbono, reduzindo a pureza do hidrogênio e sua taxa de produção.

Outros desafios são a produção de coque que leva a desativação do catalisador ao longo do tempo, afetando a taxa de produção de hidrogênio, e a produção de CO_2,

cuja liberação é alvo de preocupação ambiental e é restringida pela legislação (SILVA *et al*, 2014).

De modo a solucionar esses desafios, novos catalisadores são desenvolvidos de modo a proporcionar maior conversão de glicerol, maiores estabilidade e resistência à deposição de coque. Outros estudos focam no design de novos processos acoplando a reação de reforma com a remoção seletiva de hidrogênio ou dióxido de carbono (SILVA *et al*, 2014).

2.4 – Reforma a vapor do glicerol

2.4.1. Termodinâmica

De modo a maximizar a produção de hidrogênio deve-se entender como a termodinâmica da reação é influenciada pelos diferentes parâmetros e um dos parâmetros mais importantes para qualquer reação é a temperatura (SILVA *et al.*, 2015). Como a decomposição do glicerol (Eq. 2.4) é altamente endotérmica e necessita de mais calor do que a reação de shift (Eq. 2.5) pode fornecer, o processo global da reforma (Eq. 2.6) é endotérmico, portanto, altas temperaturas favorecem a produção de hidrogênio e a conversão global do glicerol, como pode ser observado nas Figuras 2.12 e 2.13.

Como se pode observar na Figura 2.13, o número de mols de CO produzidos aumenta com o aumento da temperatura e o número de mols de CO_2 sofre uma leve redução, o que pode ser explicado pelo desfavorecimento da reação de shift em altas temperaturas. Além disso, observa-se um decréscimo da produção de CH_4 em altas temperaturas, o que também pode ser explicado pela exotermicidade das reações de metanação (Eqs. 2.7 e 2.8) e hidrogenólise do glicerol (Eq. 2.9).

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \; (\Delta H_r^{298\ K} = -165\ kJ\ mol^{-1} \qquad \text{(Eq.2.7)}$$

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \; (\Delta H_r^{298\ K} = -165\ kJ\ mol^{-1}) \qquad \text{(Eq.2.8)}$$

$$C_3H_8O_3 + 2H_2 \leftrightarrow 2CH_4 + CO + 2H_2O \; (\Delta H_r^{298\ K} = -160\ kJ\ mol^{-1}) \qquad \text{(Eq.2.9)}$$

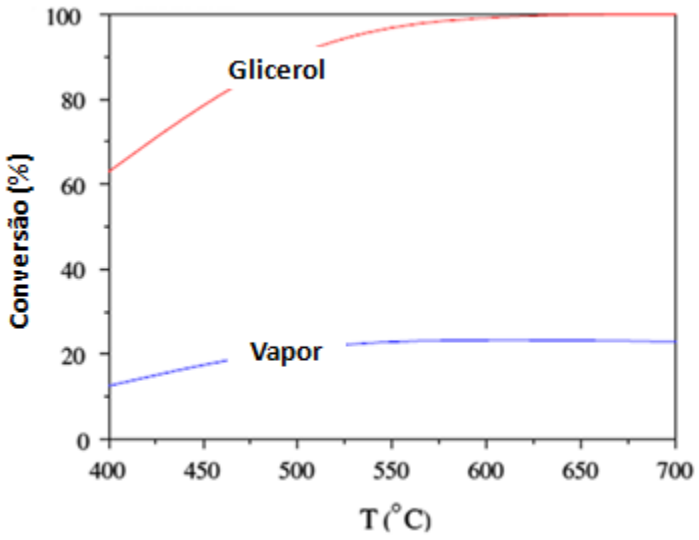


Figura 2.12: Influência da temperatura na conversão do glicerol e do vapor para razão vapor/carbono igual a 3 na alimentação (WANG *et al.*, 2013).

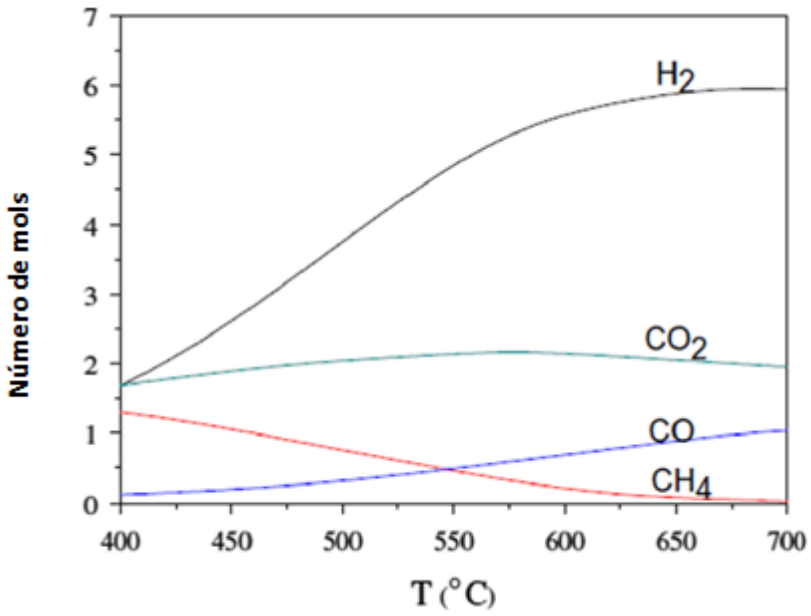


Figura 2.13: Influência da temperatura na produção de gases da reforma (WANG *et al.*, 2013)

Dessa forma, uma temperatura ótima deve ser determinada para garantir tanto uma boa atividade para a reação de decomposição do glicerol, quanto para a reação de shift. Além disso, como o emprego de altas temperaturas aumenta os custos operacionais do processo, outros meios de manter o rendimento em hidrogênio alto devem ser considerados (SILVA *et al.* 2014).

A razão água/glicerol na alimentação também é um fator importante para o processo, pois influencia consideravelmente o rendimento e seletividade em hidrogênio, além de ser um parâmetro importante para minimizar a formação de coque, que leva à

desativação dos catalisadores. Espera-se que altas razões água/glicerol desloquem o equilíbrio da reação de reforma para a produção de mais hidrogênio pelo principío de Le Chatelier, o que realmente é verificado por Hajjaji *et al.* (2014) em seu estudo termodinâmico sobre reforma a vapor do glicerol, como mostra a Figura 2.14.

Observa-se na Figura 2.14 que o rendimento de hidrogênio aumenta com o aumento da razão água/glicerol de 4 para 15, em qualquer temperatura, no entanto a taxa de aumento é menor para razões água/glicerol acima de 9 especialmente em altas temperaturas. Logo a razão água/glicerol não deve ser tão alta, pois inviabiliza economicamente o processo devido aos custos de vaporização da água, além disso deve-se atentar às condições de temperatura e pressão do processo.

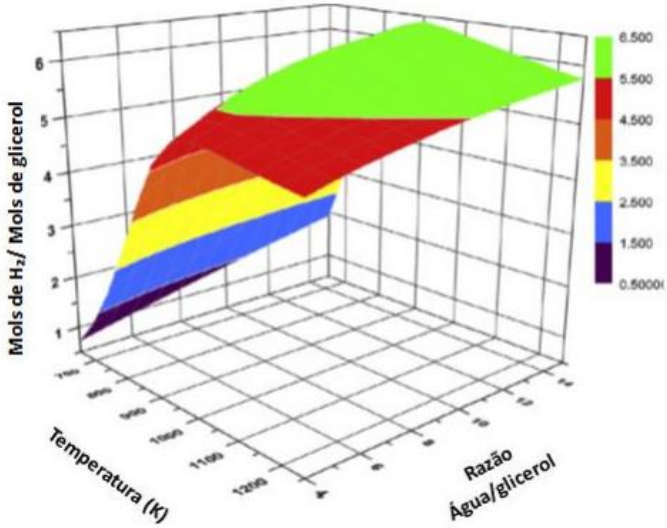


Figura 2.14: Efeito da razão água/glicerol no rendimento de hidrogênio (HAJJAJI *et al.,*2014).

Esses parâmetros de reação devem ser ajustados não somente para aumentar o rendimento em hidrogênio, mas também reduzir a formação de coque. Adkikari *et al.* (2007) sugeriram que a formação de coque ocorre pelas reações de desproporcionamento do CO (Eq.2.10), decomposição do metano (Eq.2.11) e hidrogenação dos óxidos de carbono (Eqs. 2.12 e 2.13).

$$2CO(g) \leftrightarrow CO_2(g) + C(s) \quad \text{(Eq.2.10)}$$

$$CH_4(g) \leftrightarrow 2H_2(g) + C(s) \quad \text{(Eq.2.11)}$$

$$CO(g) + H_2(g) \leftrightarrow H_2O(g) + C(s) \quad \text{(Eq.2.12)}$$

$$CO_2(g) + 2H_2(g) \leftrightarrow 2H_2O(g) + C(s) \quad \text{(Eq.2.13)}$$

Hajjaji *et al.* (2014) estudaram a termodinâmica de formação de coque e verificaram que altas temperaturas e razões água/glicerol devem ser empregadas para reduzir a formação de coque. Como mostra a Figura 2.15, para uma razão água/glicerol acima de 5, a formação de coque é inibida em toda a faixa de temperatura estudada.

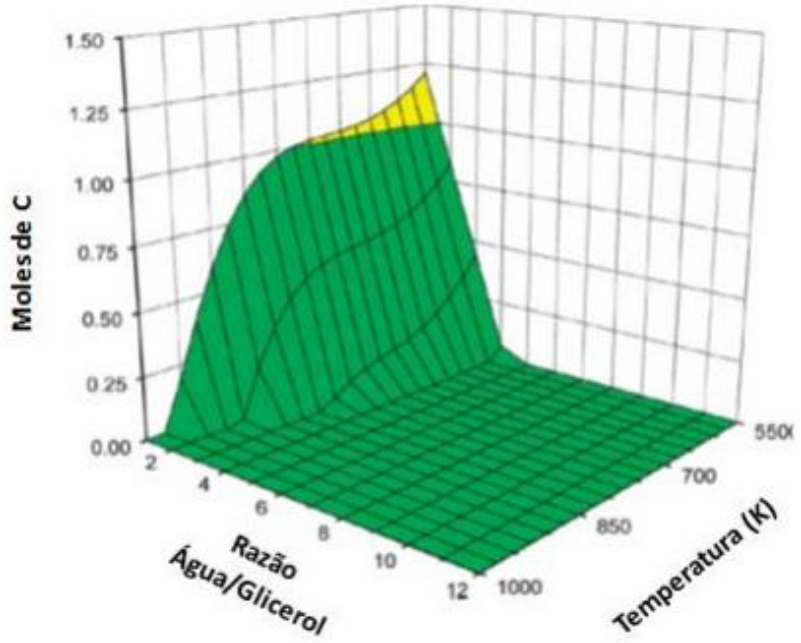


Figura 2.15: Efeito da temperatura e da razão água/glicerol na formação de coque (HAJJAJI *et al.,* 2014).

Por fim, a pressão também é um fator importante a ser considerado para a reação de reforma a vapor, visto que é uma reação em fase gasosa e ocorre com aumento de volume molar, 4 mols de reagente para 10 mols de produto. Dessa forma, pelo princípio de Le Chatelier, a reação de reforma é favorecida a baixas pressões como mostra a Figura 2.16. A baixa pressão de operação reduz custos relacionados à compressão do vapor e da carga alimentada ao processo (SILVA *et al.*, 2014).

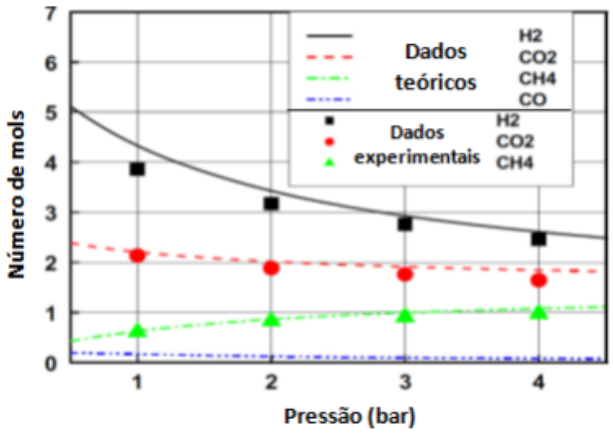


Figura 2.16: Efeito da pressão de operação na produção de gases da reforma (CHEN *et al.,*2011).

Zamzuri *et al.* (2016) estudaram o efeito das variáveis de processo: temperatura, razão água/glicerol e vazão de alimentação na seletividade de hidrogênio e conversão de glicerol, utilizando um método estatístico fatorial completo de dois níveis (2^3) e obtendo modelos e superfícies de resposta. No trabalho, observou-se que altas seletividades em H_2 e altas conversões de glicerol podem ser obtidas em altas temperaturas, baixas vazões de alimentação e altas razões água/glicerol. Além disso, aumentando a razão água/glicerol e a temperatura, a produção de metano é praticamente inibida devido ao deslocamento das reações de metanação para os reagentes. As condições ótimas para a seletividade foram: temperatura igual a 692 °C, vazão de alimentação igual a 1 mL/min e razão água/glicerol igual a 9,5:1.

2.4.2. Mecanismo

Um mecanismo de reação para a reforma a vapor do glicerol baseado nas expressões cinéticas de Langmuir-Hinsherwood foi proposto por Cheng *et al.* (2011), utilizando um catalisador de níquel suportado em alumina. O mecanismo está descrito na Figura 2.17.

$$C_3H_8O_3 + X_1 \Leftrightarrow C_3H_8O_3X_1$$
$$H_2O + 2X_2 \Leftrightarrow OHX_2 + HX_2$$
$$C_3H_8O_3X_1 + HX_2 \Rightarrow CH_2OHCHOHX_1 + CHOHX_2 + H_2$$
$$CHOHX_2 \Rightarrow COX_2 + H_2$$
$$CH_2OHCHOHX_1 + HX_2 \Rightarrow CH_2OHX_1 + CH_3OX_2$$
$$CH_2OHX_1 + X_2 \Rightarrow CH_2X_1 + OHX_2$$
$$CH_2X_1 + HX_2 \Rightarrow CH_3X_1 + X_2$$
$$CH_3X_1 + HX_2 \Rightarrow CH_4 + X_1 + X_2$$
$$CH_3OX_1 + X_2 \Rightarrow CH_2OX_1 + HX_2$$
$$CH_2OX_1 + X_2 \Rightarrow HCOX_1 + HX_2$$
$$HCOX_1 + X_2 \Rightarrow COX_1 + HX_2$$
$$COX_1 \Leftrightarrow CO + X_1$$
$$COX_1 + OHX_2 \Leftrightarrow CO_2 + HX_2 + X_1$$
$$HX_2 + HX_2 \Leftrightarrow H_2 + 2X_2$$

Figura 2.17: Mecanismo da reforma a vapor do glicerol proposto por Cheng *et al.* (2011).

Nesse mecanismo, observa-se adsorção do glicerol e do vapor de água em sítios distintos. Nesse caso, X_1 corresponde a um sítio ácido e X_2 a um sítio básico. O mecanismo se baseia na adsorção dissociativa da água em hidroxila e hidrogênio, o qual reage com o glicerol adsorvido, formando moléculas mais simples e hidrogênio. Posteriormente essas moléculas formadas reagem para formação de hidrogênio, CO, CO_2 e CH_4. Observam-se ainda etapas de dessorção do CO, liberando o sítio X_1 e do H_2, liberando o sítio X_2, por outro lado não há etapas de dessorção do CO_2 e do CH_4.

Pompeo *et al.* (2010) propuseram dois esquemas reacionais (Figura 2.18) para a reforma a vapor do glicerol, utilizando catalisadores de platina. O primeiro passo é a

desidrogenação do glicerol, levando a formação de 1,3-hidroxi-2-propanona e 2,3-hidroxi-propanal. No primeiro mecanismo, a desidratação da 1,3-hidroxi-propanona forma o acetol que por sua vez forma o propanal-2-oxo por desidrogenação. Nesse mecanismo, o ácido acético é formado por reações de hidratação-desidrogenação do etanal. Já os gases da reforma (H_2, CO e CO_2) são formados pela quebra das ligações C-C do ácido acético.

O segundo esquema proposto por Pompeo *et al.*(2010) não envolve reações de desidratação, apenas reações de hidrogenação e reações de quebra de ligações C-C dos compostos intermediários. Para essa rota, apenas H_2 e CO são os produtos gasosos. Assim, CO_2 e CH_4 só podem ser produzidos pela rota I.

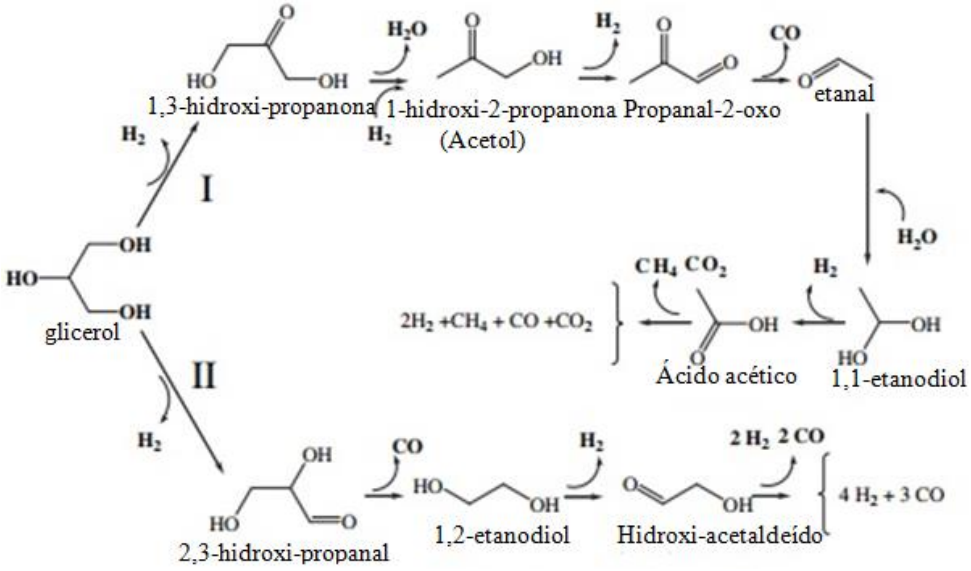


Figura 2.18: Mecanismos para a reforma a vapor do glicerol. (Adaptado de Pompeo, 2010)

Subprodutos como acroleína e acetol podem ainda ser formados pela desidratação do glicerol, a qual pode ocorrer de duas formas. A primeira forma é a desidratação da hidroxila central do glicerol, que leva ao 3-hidroxi-propanal, que também pode ser desidratado para a formação da acroleína. A segunda forma é pela desidratação da hidroxila terminal levando à α-hidroxi-acetona, conhecida como acetol (MOTA *et al.*, 2009). As reações de desidratação estão representadas na Figura 2.19.

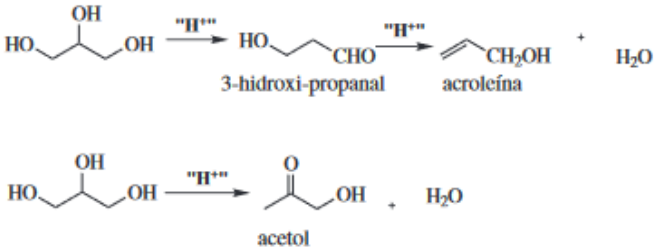


Figura 2.19: Reações de desidratação do glicerol para produção de acroleína ou acetol (MOTA, 2009).

O estudo de catalisadores ácidos heterogêneos para a desidratação de glicerol é bastante relevante. Chai *et al.* (2007) estudaram a desidratação do glicerol em fluxo contínuo e em temperaturas da ordem de 300°C, relatando que as melhores seletividades para a acroleína, entre 60% e 70%, foram obtidas para catalisadores com função acidez de Hammet (Ho) entre -3,0 e -8,2, tais como zeólitas HZSM-5, ácido nióbico e heteropoliácidos. Catalisadores com Ho menor que -8,2, como zircônia sulfatada e zeólita β, apresentam muitas reações laterais, diminuindo a seletividade para 30%. Já catalisadores com Ho maior que -3,0, como óxido de cério e de lantânio, possuem baixa atividade catalítica.

Tanabe (1987) estudou a acidez do ácido nióbico em função da temperatura de calcinação e a correlacionou com a atividade catalítica de determinadas reações como a desidratação do 2-butanol. Em baixas temperaturas de calcinação (100-300 ºC), o ácido nióbico apresenta uma alta força ácida dos sítios (Ho = -5,6), no entanto temperaturas de calcinação a partir de 500 ºC reduzem a acidez de Bronsted do material e consequentemente a atividade da reação de desidratação.

A acroleína é um intermediário da produção do ácido acrílico, utilizado na produção de polímeros superabsorventes com uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos e objetos decorativos. A acroleína também é usada para a produção de metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia (MOTA *et al*., 2009).

Atualmente a produção de ácido acrílico envolve a oxidação do propeno à acroleína sobre catalisadores de bismuto e molibdênio e depois oxidação ao ar da acroleína à ácido acrílico, como mostra a Figura 2.10. O desenvolvimento de catalisadores que realizam as duas etapas, levando o glicerol à ácido acrílico em uma só etapa, é uma promissora área de pesquisa. O Brasil não tem fábricas de ácido acrílico e o desenvolvimento de um processo desse tipo poderia resultar em uma economia de divisas (MOTA *et al*., 2009).

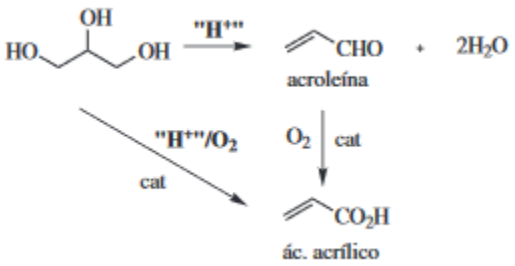


Figura 2.20: Rotas de produção do ácido acrílico a partir do glicerol (MOTA *et al,* 2009).

Corma *et al.* (2008) também descreveram a formação de subprodutos líquidos secundários da reforma a vapor do glicerol, formados a partir do acetol, como a acetona, pela hidrodesoxigenação do acetol através do intermediário propano-1,2-diol. A formação do ácido propanoico pode ser explicada pela reação de isomerização do acetol. O esquema reacional a partir do acetol está representado na Figura 2.21.

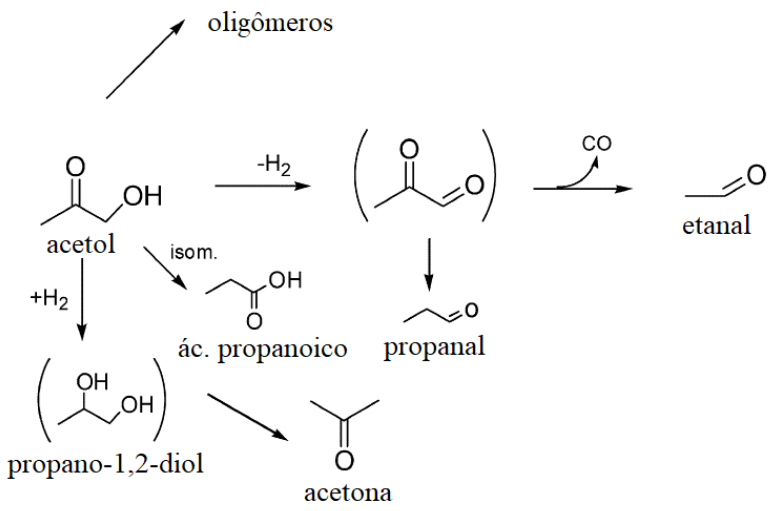


Figura 2.21: Subprodutos Líquidos secundários da reforma a vapor do glicerol (CORMA *et al.,* 2008).

A acroleína também pode sofrer oxidação em meio aquoso, gerando ácido propanóico, como sugerido por Sato *et al.* (2008) e Tsukuda *et al.* (2006). A adição nucleofílica da água a acroleína seguida da desidrogenação produz o ácido propanoico (SATO *et al.*, 2008). O ácido propanoico é aplicado como conservante de rações, grãos e alimentos, além de poder ser utilizado na alimentação animal (MELO *et al.*, 2007).

2.5 – Catalisadores de níquel para a reforma

Catalisadores à base de metais nobres são menos sensíveis à deposição de coque e possuem maior atividade para a reação de reforma. Apesar da maior atividade, o alto custo e a disponibilidade limitada desses metais, torna mais econômico comercialmente a utilização de catalisadores à base de metais não nobres como o níquel, que também têm boa atividade catalítica (JUN *et al.*, 2007).

Os catalisadores a base de níquel apresentam alta atividade e seletividade para produção de gás de síntese (CO e H_2) a partir da reforma de hidrocarbonetos. O maior problema relacionado é a deposição de coque que pode ser contornada pela utilização de excesso de água e temperaturas ao redor dos 800 ºC, pois nestas condições a formação de coque é termodinamicamente desfavorável (TSANG *et al.*, 1995).

O uso de diferentes suportes em catalisadores à base de níquel altera significativamente a performance catalítica. Zamzuri et al. (2016) compararam a performance catalítica de catalisadores de níquel suportado em Al_2O_3, La_2O_3, ZrO_2, SiO_2 e MgO a 650 ºC e razão água/glicerol igual a 6. As ordens de seletividade para o hidrogênio e conversão global de glicerol foram as seguintes: Al_2O_3 (72%) > La_2O_3 (68%) > ZrO_2 (59%) > MgO (50%) > SiO_2 (40%) para a seletividade e Al_2O_3 (80%) > MgO (73%) > La_2O_3 (70%) > ZrO_2 (57%) > SiO_2 (48%) para a conversão. O catalisador de Ni suportado em alumina apresentou a melhor performance catalítica, devido

principalmente à maior dispersão do níquel nesse suporte, no entanto, observou-se a desativação desse catalisador após 3 h de reação.

Adhikari *et al.* (2008b) também compararam a performance de catalisadores de níquel em diferentes suportes, MgO, CeO_2 e TiO_2, com uma razão água/glicerol igual a 9, observando a seguinte ordem para a seletividade de hidrogênio a 600 ºC: CeO_2 (70%) >MgO (40%) >TiO_2 (15%). Além disso, o catalisador de céria apresentou a menor deposição de carbono. Sugeriu-se então que a céria possui maior interação com a fase ativa de níquel metálico, o que leva a uma maior dispersão do metal e maior área superficial disponível. Pant *et al.* (2011) observaram que a presença da céria aumenta a redução das espécies de Ni^{+2}, aumentando a atividade catalítica. Além disso, como a céria apresenta dois estados de oxidação (+4/ +3), há um desprendimento de oxigênio durante a reação que reage com o carbono depositado, reduzindo assim a formação de coque.

Pant *et al.* (2011) também concluíram que o catalisador de Ni/Al_2O_3 sofria maior desativação que o catalisador de Ni/CeO_2 a 700 °C e após 20 h de reação. Uma análise termogravimétrica dos catalisadores após a reação mostrou 2% de formação de coque sobre o catalisador Ni/CeO_2 e 5% de coque sobre o catalisador Ni/Al_2O_3. A análise estrutural dos catalisadores permitiu concluir que o catalisador suportado em céria apresenta melhor dispersão do Ni metálico, menor sinterização, maior estabilidade térmica e capacidade de armazenamento de oxigênio.

A adição de céria como promotor aumenta a atividade dos catalisadores, pois estabiliza a fase ativa de níquel, pela redução da deposição de coque. Sugere-se também que a céria inibe as reações de desidratação, favorecidas normalmente em suportes ácidos, que levam a formação de hidrocarbonetos precursores do coque e consequentemente à desativação rápida. No entanto, a carga de céria não pode ser tão alta (SILVA *et al.*, 2015). Iriondo *et al.*(2010) sugeriram que para uma carga de 20% de ceria na alumina, a céria tende a interagir com a alumina ao invés do níquel, reduzindo a estabilização da fase ativa metálica e a superfície de alumina disponível para a dispersão do níquel. Também é possível que o maior tamanho dos cristalitos de céria diminua a interação entre a céria e o níquel.

Profeti *et al.* (2009*)* estudaram a atividade catalítica de Ni/CeO_2-Al_2O_3 modificado com metais nobres (Pt, Ir, Pd e Ru) para a reação de reforma do glicerol. A adição de metais nobres estabiliza os sítios ativos de níquel metálico, aumentando a conversão de glicerol e reduzindo a formação de coque. Além disso, essa estabilização do níquel da superfície interagindo com o suporte ocorre em temperaturas menores na presença de pequenas quantidades de metais nobres devido ao efeito de *spillover* do hidrogênio.

O caráter ácido do TiO_2 é responsável pela maior formação de coque, o que leva a uma menor atividade catalítica. Nichele *et al.* (2012) mostraram que Ni/TiO_2 apresenta atividade muito baixa em quebrar ligações C-C, mesmo em altas temperaturas e que a atividade da reação de shift é ainda menor. Isso é devido a baixa interação com o níquel metálico, que não é capaz de evitar a reoxidação da fase metálica ativa durante as condições da reforma, gerando o óxido do metal.

Sánchez *et al.* (2010) e Adhikari *et al.* (2007) analisaram a performance de catalisadores de Ni/Al_2O_3 para a reforma a vapor do glicerol. Sánchez *et al.* (2010) mostraram que é possível obter altas conversões de glicerol sem prejudicar a seletividade a hidrogênio com catalisadores de Ni suportado em Al_2O_3. 96,8% de conversão do glicerol foi obtida após 4 h de reação a 600 °C e aproximadamente 98,5% de seletividade a H_2. Com o aumento da temperatura para 650 °C, a conversão aumentou para 99% e a seletividade de H_2 para 99,7%. A seletividade não aumentou significativamente na faixa de temperatura considerada (600 - 700°C), no entanto, um aumento da seletividade foi observado pela diminuição da velocidade espacial horária mássica (WHSV) de 10 h^{-1} para 3,4 h^{-1}. Além disso, o grupo também observou a desativação do catalisador após 8 h de reação a 600 e 650 °C (MANFRO e SOUZA, 2014).

Muitos autores verificaram a formação de depósitos de carbono sobre o catalisador de Ni/Al_2O_3, que leva à desativação. Normalmente a formação de coque é associada a reações de desidratação, craqueamento e polimerização que ocorrem nos sítios ácidos da alumina (SILVA *et al*., 2015).

Adhikari *et al.*(2007) estudaram o efeito do teor de Ni nos catalisadores de Ni suportado em alumina sobre a conversão e a seletividade em H_2. Com 1,5% em massa de Ni, a conversão de glicerol foi de 75% e aumentou para 81% com o aumento do teor mássico de Ni para 2,5%. Similarmente, 94% de conversão foi obtida para o catalisador com 3,5% em massa de Ni. Embora a conversão tenha aumentado com o teor de Ni, a seletividade de H_2 se manteve praticamente estável em 70%.

Nichele *et al.* (2012) testaram um catalisador de Ni/ZrO_2, concluindo que este apresenta alta área superficial e alta estabilidade a 650 °C e razão vapor/glicerol igual à 9, apresentando conversão de 72% e rendimento em hidrogênio de 65%.

Manfro *et al.* (2012) estudaram catalisadores de Ni suportado em Al_2O_3, CeO_2 e ZrO_2 para a reforma a vapor do glicerol a 500 °C, a partir da alimentação de uma solução 10 vol.% de glicerol. Todos catalisadores apresentaram conversões próximas de 100 %, no entanto a seletividade de H_2 média durante 4 h de reação foi maior para o Ni suportado em ZrO_2 e mostrou a seguinte tendência: ZrO_2 (≈76%)> Al_2O_3 (68%) ≈ CeO_2 (67%). O catalisador suportado em CeO_2 mostrou menor atividade para a reação de shift, apresentando, portanto, maior seletividade a CO. Todos os catalisadores apresentaram baixa formação de CH_4 e na fase líquida, os principais subprodutos formados foram hidroxiacetona, ácido acético, ácido lático, acetaldeído, acroleína e etanol. A formação de coque foi maior no catalisador Ni/Al_2O_3, no entanto nenhuma desativação foi observada durante 8 h de reação.

Níquel suportado em SiC apresenta alta estabilidade e rendimento para gás de síntese. A natureza neutra do suporte contribui para a desidrogenação e descarbonilação, além de minimizar reações laterais de condensação e desidratação que ocorrem nos sítios básicos e ácidos, respectivamente (SILVA *et al*., 2015).

Sadanandam *et al.* (2012) avaliaram o efeito da temperatura e da razão molar água/glicerol sobre a performance de catalisadores de Ni suportado em SiO_2. Com o aumento da temperatura de 500 °C para 600 °C, a fração molar de H_2 aumentou de 63%

para 66%, mantendo a razão água/glicerol igual a 9. Calculando a seletividade para H_2, CO_2, CO e CH_4 de acordo com Adhikari *et al.* (2007), isso representa um aumento de seletividade em H_2 de 73% para 83,2%. Além disso, o aumento da temperatura aumentou a conversão de glicerol de 82% para 100%. No entanto, o aumento da temperatura desfavorece a reação de shift e, portanto, a fração molar de CO aumenta de 4,5% para 12,5%, o que representa um aumento da seletividade de CO de 12,2% para 36,8%. Com o aumento da razão água/glicerol foi possível obter maiores seletividades em hidrogênio e maiores conversões. As reações conduzidas a 600 °C usando razões água/vapor iguais a12, 15 e 18 obtiveram alta seletividade de H_2 com conversão total de glicerol. Além disso, observou-se que o aumento da razão água/glicerol aumenta a seletividade em H_2 e reduz a seletividade em CO; 97,7% de seletividade de H_2 foi obtida usando razão água/glicerol igual a 18 (MANFRO e SOUZA, 2014a).

Em muitos estudos, promotores são adicionados para melhorar a atividade catalítica. Iriondo *et al.*(2010) observaram que a adição de zircônia como promotor na alumina, não só aumenta a performance em relação ao catalisador não promovido, como também melhora a performance em relação ao catalisador promovido com céria. A adição de zircônia aumenta o rendimento em hidrogênio e a capacidade do catalisador em reformar produtos intermediários, mesmo a 500 °C, suprimindo reações secundárias. Essa melhora é atribuida a formação de espécies ZrO_2-Al_2O_3 que facilitam a redução do Ni^{2+}. Também é conhecido que a zircônia inibe a sinterização de sítios metálicos ativos na presença de água em altas temperaturas.

Yurdakul *et al.* (2016) estudaram catalisadores de Ni e Ni-Pd suportados em Al_2O_3-ZrO_2. A performance catalítica foi avaliada com uma razão vapor/carbono igual a 5, a pressão atmosférica, nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C por 4 h. Os resultados de atividade catalítica mostraram conversão de 100% de glicerol em todas as temperaturas e o maior rendimento em hidrogênio (73,84%) e seletividade (aproximadamente 97%) foram obtidos a 800 °C com o catalisador Ni-Pd/Al_2O_3-ZrO_2, valor superior ao rendimento (60%) e seletividade (aproximadamente 94%) do catalisador Ni/ Al_2O_3-ZrO_2 na mesma temperatura, o que reforça o caráter promotor do paládio. A 600°C o rendimento do Ni-Pd é reduzido para 60%, enquanto o rendimento do catalisador apenas com Ni é reduzido para aproximadamente 45%.

Com o objetivo de reduzir a acidez da alumina, reduzindo a sinterização e a desativação, suportes de alumina têm sido modificados com La_2O_3. A diminuição na formação de carbono com o aumento da carga de La_2O_3 é devido à formação de espécies de carbonato de lantânio que removem as espécies de carbono depositadas nos sítios de níquel (SILVA *et al.*, 2015).

A modificação da alumina com promotores básicos, como La_2O_3, CeO_2, MgO e ZrO_2, pode melhorar a atividade catalítica e a estabilidade do catalisador para a reação de reforma, pois atuam prevenindo a incorporação do Ni na fase da alumina, estabilizando as partículas de Ni metálico e reduzindo a acidez do suporte.

Outros promotores como Mo e Ca também foram estudados e reportados que melhoram a performance catalítica em comparação com os catalisadores sem

promotores, pela mesma razão mencionada para modificadores básicos (SILVA *et al.*, 2015).

Calles *et al.* (2014) observaram uma melhora na performance catalítica de catalisadores de Ni suportado em SBA-15 a 600 °C e razão água/glicerol igual a 6, quando promovidos com Mg e Ca. O catalisador Ni/Ca/SBA-15 alcançou a maior conversão de glicerol (98,4%) e rendimento a gases (69,9% em massa) com 53% de hidrogênio em volume, além de apresentar a menor deposição de coque. A melhora na atividade catalítica foi associada à diminuição do tamanho de cristalito no Ni e ao aumento da interação do suporte com o Ni.

O magnésio é bastante empregando na literatura como promotor de catalisadores de Ni/Al_2O_3 para reforma a vapor de hidrocarbonetos, pois aumenta a capacidade de adsorção do vapor e aumenta a estabilidade do Ni impedindo sua sinterização (IRIONDO *et al.*, 2008).

Óxidos mistos à base de Ni-Mg-Al obtidos a partir de hidrotalcitas tem mostrado uma boa performance em muitas reações de interesse industrial como reforma do metano e do etanol. Além disso, catalisadores à base de Cu-Mg-Al derivados de hidrotalcita exibem alta atividade para a reação de shift. Manfro e Souza (2014b) estudaram a atividade de catalisadores com 20% m/m de Ni e 0, 5 e 10% de Cu derivados de compostos tipo-hidrotalcita para a reforma a vapor do glicerol. A maior conversão (aproximadamente 100%), a 500 ºC e para uma alimentação de solução 20% de glicerol, foi para o catalisador com níquel puro e a maior seletividade em hidrogênio (68%) foi obtida para o catalisador modificado com 5% de Cu. Os principais produtos formados em fase líquida foram o ácido lático, acetol, acetaldeído, acroleína e uma pequena quantidade de ácido acético. A caracterização após a reação mostrou que os catalisadores modificados com cobre apresentam maior resistência à deposição de coque.

Thyssen *et al.* (2017) estudaram o efeito da adição de diferentes teores de MgO (10%, 30% e 50% m/m), como promotor em catalisadores de níquel suportado em $MgO-SiO_2$. Observou-se que a interação do níquel com o suporte aumenta com o aumento da adição do óxido de magnésio, devido à formação de um silicato hidratado de Ni-Mg e de uma solução sólida $MgNiO_2$. Os resultados catalíticos mostraram rendimentos similares de H_2 e dos outros gases da reforma a 600 °C e razão água/glicerol igual a 12, no entanto a deposição de coque foi menor no catalisador com 10% m/m de Ni suportado em 30% m/m $MgO-SiO_2$. Os catalisadores suportados nos óxidos mistos apresentaram atividade catalítica superior ao catalisador suportado em MgO puro, visto que a conversão a gás está na faixa de 64-80% para os catalisadores com óxidos mistos e apenas 46% para o catalisador com MgO. O catalisador suportado em SiO_2 puro apresenta alta atividade catalítica para a reforma, 73% de conversão à gás, no entanto apresenta a maior formação de coque dentre os catalisadores (6,6 $mmol/g_{cat}.h$).

Estudos mostram que a adição de MgO como promotor tende a aumentar a reforma do carbono, devido à facilidade de interação entre as espécies carbonáceas adsorvidas e o oxigênio, acelerando a gaseificação do coque para CO e CO_2. Além

disso, a alta afinidade da água com o MgO facilita a reação do coque com a água adsorvida para a formação de CO e CO_2 (Trimm *et al.*, 1997).

A Tabela 2.4 mostra um resumo das principais informações apresentadas na revisão bibliográfica.

Tabela 2.4: Catalisadores à base de Ni para a reforma a vapor do glicerol.

Catalisador	T (ºC)	*Razão A/G	Conversão Glicerol (%)	Sel./Rend. (%)	Referências
Ni/MgO	600	9	100	70 /**nd	Adhikari *et al.* (2008)
Ni/CeO_2	600	9	100	40 / nd	Adhikari *et al.* (2008)
Ni/Al_2O_3	650	6	80	72 / nd	Zamzuri *et al.* (2016)
Ni/La_2O_3	650	6	70	68 / nd	Zamzuri *et al.* (2016)
Ni/ZrO_2	650	9	72	nd / 65	Nichele et al. 2012
Ni/ZrO_2	650	6	57	59 / nd	Zamzuri *et al.* (2016)
Ni/SiO_2	650	6	48	40 / nd	Zamzuri *et al.* (2016)
Ni/MgO	650	6	73	50 / nd	Zamzuri *et al.* (2016)
Ni/TiO_2	600	9	60	15 / nd	Adhikari *et al.* (2008)
Ni/Al_2O_3	600	16	96.8	98.5 / nd	Sánchez *et al.* (2010)
Ni/Al_2O_3	650	16	99	99.7 / nd	Sánchez *et al.* (2010)
Ni/Al_2O_3	500	9	100	68 / nd	Manfro *et al.* (2012)
Ni/CeO_2	500	9	100	67 / nd	Manfro *et al.* (2012)
Ni/ZrO_2	500	9	100	76 / nd	Manfro *et al.* (2012)
Ni/SiO_2	500	9	82	73 / nd	Sadanandam *et al.* (2012)
Ni/SiO_2	600	9	100	83.2 / nd	Sadanandam *et al.* (2012)
Ni/Ca/SBA-15	600	6	98.4	nd / 69.9	Calles *et al.* (2014)
Ni/Al_2O_3	500	4	100	65/ nd	Manfro e Souza (2014b)
Ni-5Cu/ Al_2O_3	500	4	90	68 / nd	Manfro e Souza (2014b)
Ni/xMgO-SiO_2	650	12	64-80 à gás	nd / 79-81	Thyssen *et al.*(2017)
Ni/MgO	650	12	46 à gás	nd / 56	Thyssen *et al.*(2017)
Ni/SiO_2	650	12	73 à gás	nd / 93	Thyssen *et al.*(2017)
Ni-Pd/ Al_2O_3-ZrO_2	600	5	100	nd/ 60	Yurdakul *et al.* (2016)
Ni/ Al_2O_3-ZrO_2	600	5	100	nd/ 45	Yurdakul *et al.* (2016)
Ni-Pd/ Al_2O_3-ZrO_2	800	5	100	97/ 73.8	Yurdakul *et al.* (2016)
Ni/ Al_2O_3-ZrO_2	800	5	100	94 / 60	Yurdakul *et al.* (2016)
Ni-Sn/CeO_2-C	350	9	nd	nd / 48	Pastor-Pérez *et al.* (2017)

*Razão A/G – razão água/glicerol

**nd – não disponível

2.6 – Modelagem cinética

O estabelecimento de uma expressão para a taxa de reação é essencial para o design do reator, além disso, a compreensão do mecanismo de reação contribui para o aperfeiçoamento do design de catalisadores, viabilizando assim a operação em escala industrial. Muitos autores estudaram a cinética da reação de reforma a vapor nos últimos anos e propuseram diferentes mecanismos para diferentes catalisadores, no entanto, ainda não há uma concordância nessa área (SILVA *et al.*, 2015).

O modelo de taxa mais empregado é o de lei de potências para determinação das ordens parciais do glicerol e da água e o emprego da lei de Arrrhenius para determinação da energia de ativação aparente. No entanto, alguns autores optam pela utilização de um modelo de taxa mais complexo baseado na abordagem de cinética heterogênea de Langmuir-Hinshelwood (LH) ou Eley-Rideal, em que as expressões da taxa são obtidas a partir das hipóteses adotada do mecanismo de reação.

Cheng *et al.* (2011) estudaram a cinética da reação de reforma do glicerol utilizando 15% m/m Ni/Al_2O_3. Adotando um modelo de lei de potências, determinaram a ordem em relação ao glicerol igual a 0,48, a ordem em relação à água igual a 0,34 e energia de ativação aparente igual a 60 kJ/mol na faixa de temperatura empregada (450 °C-550 °C). O grupo também testou modelos de Langmuir-Hinshelwood e determinaram que o mecanismo mais apropriado baseava-se na adsorção do glicerol e da água em sítios diferentes e com adsorção dissociativa da água, sendo a reação superficial a etapa limitante.

O catalisador 15% m/m Co/Al_2O_3 foi avaliado para a reforma do glicerol por Cheng *et al.* (2010a) e adotando-se um modelo de lei de potências observou-se que a dependência da taxa com a pressão parcial de glicerol é baixa, visto que a ordem determinada para o glicerol foi apenas de 0,1, enquanto a ordem determinada para a água foi de 0,4. A ordem do glicerol foi baixa devido à possível presença de um termo relativo à adsorção do glicerol no denominador da taxa de Langmuir-Hinshelwood, resultando numa ordem global aparentemente reduzida para o glicerol. A energia de ativação determinada foi de 67,2 kJ/mol (450 °C-550 °C).

O catalisador bimetálico $5\%Co10\%Ni/Al_2O_3$, estudado por Cheng *et al.* (2010b) em um outro trabalho, apresentou ordens de reação iguais a 0,25 e 0,36 para o glicerol e para a água, respectivamente. A energia de ativação aparente determinada na faixa de temperatura 500-550 °C foi de 63,3 kJ/mol. Pode-se observar que a energia de ativação aparente obtida para esses catalisadores de Ni e Co suportados em alumina são similares e estão dentro da faixa de 60-70 kJ/mol.

Go *et al.* (2015) realizaram o estudo cinético do catalisador $Ni\text{-}Fe\text{-}Ce/Al_2O_3$ utilizando um modelo de lei de potências, assumindo excesso de água. A quantidade de Ni, Fe e Ce suportados na Al_2O_3 foi respectivamente 15, 3 e 1% em massa. A energia de ativação e a ordem de reação foram 32,9 kJ/mol e 0,06 na faixa de temperatura de 450 °C-550 °C. Outro catalisador bimetálico estudado por Dou *et al.* (2014) foi o Ni-Cu-Al, preparado também por coprecipitação, obtendo uma energia de ativação aparente igual a 55,3 kJ/mol.

Pant *et al.* (2011) e Adhikari *et al.* (2009b) estudaram a cinética de catalisadores de níquel suportado em céria. O primeiro grupo preparou o catalisador por deposição-precipitação e calculou uma energia de ativação igual a 36,5 kJ/mol na faixa de temperatura de 400 °C a 700 °C, e as ordens não foram determinadas. Já o segundo grupo preparou o catalisador por impregnação úmida do níquel na céria e calculou as ordens de reação, iguais a 0,23 e 0 para o glicerol e para a água respectivamente, além

disso, observou uma energia de ativação de 103,4 kJ/mol na faixa de temperatura de 600-650 °C. A diferença de energia de ativação apresentada pelos dois grupos pode ser devido à diferente faixa de temperatura utilizada e principalmente aos diferentes métodos de preparação do catalisador. O método de deposição-precipitação pode aumentar a dispersão do níquel no suporte e reduzir a sinterização do catalisador em comparação ao método de impregnação úmida.

Dave *et al.* (2011) conduziram um estudo cinético da reforma a vapor do glicerol sobre o catalisador Ni-ZrO_2/CeO_2 utilizando um modelo de lei de potências, assumindo grande excesso de água. Os valores de energia de ativação na faixa de temperatura de 600 °C a 700 °C e a ordem de reação para o glicerol foram respectivamente 43,4 kJ/mol e 0,3.

Em termos de ordem do glicerol calculada, os catalisadores apresentam ordem de reação em relação ao glicerol na faixa de 0,06-0,5, com exceção do catalisador Ni-Mg-Al preparado por coprecipitação, estudado por Wang *et al.* (2013). Esse grupo ajustou um modelo de lei de potências e calculou uma energia de ativação igual a 37,8 kJ/mol e ordem em relação ao glicerol igual a 1, o que pode sugerir mecanismo de reação diferente ou etapa limitante diferente para esse catalisador.

As taxas de formação de H_2, CO_2, CO e CH_4 também foram ajustadas a um modelo de lei de potências por alguns autores como Cheng *et al.* (2011a), Cheng *et al.* (2010) e Cheng *et al.* (2011b) . Em todos os casos, a taxa de formação de CO foi inibida pelo vapor, ou seja, ordem negativa para o vapor, o que pode ser explicado pela adsorção competitiva do vapor no mesmo sítio ativo que o precursor de formação do CO ou devido ao consumo do CO pela reação de shift. Para os outros gases, valores positivos para ordem do glicerol e da água eram obtidos, o que mostra que tanto o glicerol quanto a água contribuem positivamente para a formação desses gases. A energia de ativação aparente dos gases apresentam valores similares na faixa de 60-75 kJ/mol, enquanto a formação de metano possui energia de ativação muito superior, na faixa de 100-120 kJ/mol (SILVA *et al.*, 2015).

Os dados apresentados nessa seção estão resumidos na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Resumo das informações de modelagem cinética.

Catalisador	**Preparo**	**Condições**	**Energia de ativação aparente (kJ/mol)**	**Ordem glicerol**	**Ordem água**	**Referências**
Ni/Al_2O_3	Impregnação úmida	450 - 550°C	59,8	0,48	0,34	Cheng *et al.* (2011)
Co/ Al_2O_3	Impregnação úmida	450-550ºC	67,2	0,1	0,40	Cheng *et al.* (2010a)
Co-Ni/Al_2O_3	Impregnação úmida	500-550ºC	63,3	0,25	0,36	Cheng *et al.* (2010b)
Ni-Fe-Ce/ Al_2O_3	Impregnação úmida	450-550ºC	32,9	0,06	nd	Go *et al.* (2015)
Ni-Cu-Al	Co-precipitação	500-600ºC	55,3	1	nd	Dou *et al.* (2014)
Ni/CeO_2	Deposição-Precipitação	400-700ºC	36,5	nd	nd	Pant *et al.* (2011)
Ni/CeO_2	Impregnação úmida	600-650ºC	103,4	0,23	0	Adhikari *et al.* (2009b)
Ni-ZrO_2-CeO_2	Impregnação úmida	600-700ºC	43,4	0,3	nd	Dave *et al.* (2011)
Ni-Mg-Al	Co-precipitação	450-650ºC	37,8	1	nd	Wang *et al.* (2013)

*****nd – não determinado

3 – Materiais e Métodos

3.1 – Preparo dos Catalisadores

Foram preparados 4 catalisadores com 20% em massa de NiO, variando o suporte empregado. Os suportes utilizados foram Al_2O_3 preparada por precipitação, Al_2O_3 preparada a partir da boemita, Nb_2O_5 preparada por precipitação e Al_2O_3- Nb_2O_5 preparada por coprecipitação. Este último suporte foi sintetizado para conter uma proporção de 90% de Al_2O_3 e 10% de Nb_2O_5. Os catalisadores foram denominados NiAl, NiAl-b, NiNb e NiNbAl, respectivamente.

O teor de níquel foi baseado no trabalho de CRUZ (2006), que estudou a atividade de catalisadores de níquel na reforma do etanol em fase líquida e observou que o melhor desempenho foi obtido para o catalisador com 20% de NiO. A Tabela 3.1 mostra a composição teórica dos catalisadores estudados.

Tabela 3.1: Composição teórica dos catalisadores (% em massa).

	% NiO	% Al_2O_3	% Nb_2O_5
NiAl	20	80	0
NiAl-b	20	80	0
NiNb	20	0	80
NiNbAl	20	72	8

A metodologia de preparo dos suportes por precipitação e coprecipitação foi adaptada de Stosic *et al.* (2012). Foram preparados 200 mL de uma solução A com os precursores dos suportes: oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) para a nióbia e nitrato de alumínio (Vetec) para a alumina. Foram preparados também 500 mL de uma solução B com 3,2% em massa de amônia, a partir do agente precipitante hidróxido de amônio (Vetec). A Tabela 3.2 mostra as quantidades pesadas dos precursores dos suportes para a síntese de 5 g de cada catalisador.

Tabela 3.2: Quantidade pesada dos precursores dos suportes.

	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].(H_2O)_{5.4}$ (g)	$Al(NO_3)_3.9H_2O$ (g)
NiAl	0	36,76
NiNb	16,41	0
NiNbAl	1,64	33,09

A solução B foi gotejada sobre a solução A através de uma bomba peristáltica com uma taxa de 1 mL/min, a temperatura ambiente e sob agitação vigorosa. O pH foi monitorado com fitas de pH ao longo da precipitação e encerrou-se a precipitação quando o pH estava em torno de 9. O precipitado foi filtrado a vácuo com papéis de filtro, lavado até pH igual a 7 com água destilada e seco a 100 °C em estufa por aproximadamente 24 h. Após a secagem, os suportes foram calcinados a 500 °C por 3 h, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar, numa vazão de 60 mL/min.

O suporte de alumina foi preparado pela calcinação de uma boemita comercial (Sasol) nas mesmas condições descritas para os demais suportes.

Após a preparação dos suportes, seguiu-se a etapa de impregnação a úmido da fase de níquel sobre o suporte. Nessa etapa, pesou-se uma quantidade de nitrato de níquel hexaidratado da VETEC ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$), de modo a obter no final da calcinação um catalisador com 20% em massa de NiO. A quantidade pesada foi solubilizada em 200 mL de água destilada e a solução resultante foi colocada em contato com o suporte sintetizado previamente. O excesso de água foi removido por evaporação em um rota evaporador a 85°C, sob vácuo e com uma rotação de 120 rpm. Nessa etapa, primeiramente deixou-se o suporte em contato com a solução por 1 h, sob rotação constante de 120 rpm, para garantir a homogeneização e completo molhamento do suporte. Em seguida, a temperatura foi aumentada e a bomba de vácuo foi acionada, iniciando o processo de evaporação da água.

Após a evaporação completa da água, o catalisador foi seco em estufa a 100°C por 24 h e calcinado a 500 °C por 3 h com uma taxa de 10 °C/min e sob fluxo de ar, com vazão de 60 mL/min.

Um esquema de todas as etapas da síntese dos catalisadores está apresentado na Figura 3.1.

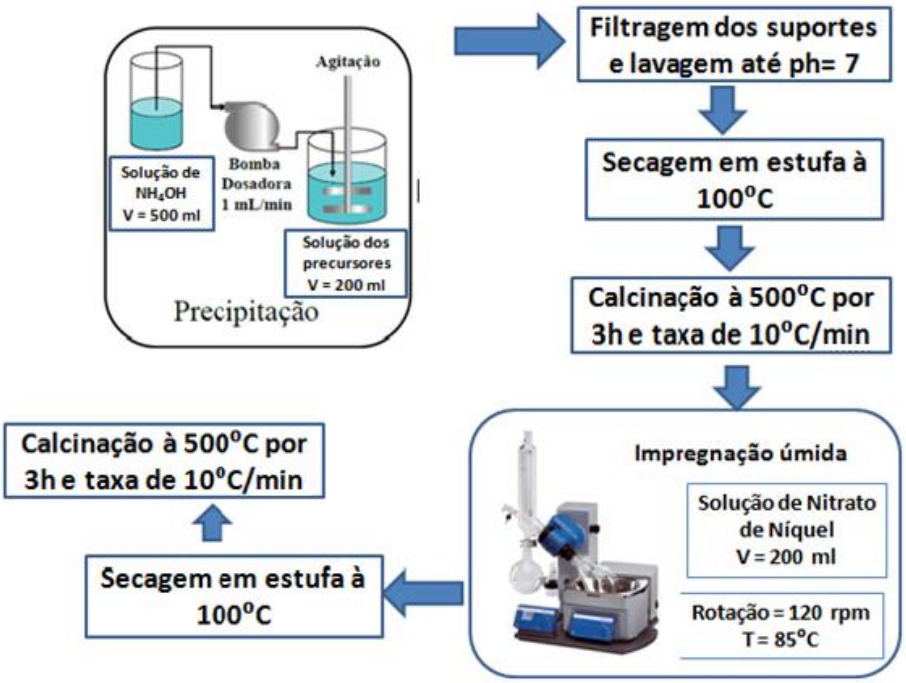


Figura 3.1: Esquema geral da síntese dos catalisadores.

3.2 – Caracterizações dos Catalisadores

As análises texturais dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ. As demais caracterizações e os testes

catalíticos foram realizados no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio – LabTecH/EQ/UFRJ.

3.2.1 – Fluorescência de Raios X

Para determinar as composições químicas dos catalisadores foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX). O espectrômetro utilizado foi da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. Para a realização das análises, uma amostra do suporte calcinado Nb_2O_5-Al_2O_3 e amostras dos catalisadores calcinados foram colocadas em porta amostra e cobertas com um filme fino de polipropileno.

3.2.2 – Análise Textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N_2, em um equipamento TriStar 3000. As áreas específicas dos catalisadores calcinados foram determinadas pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e o volume específico dos poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) a partir da isoterma de adsorção.

As amostras após pesadas eram submetidas a um tratamento térmico de secagem a 300 °C sob vácuo para eliminar a umidade presente. Em seguida, as amostras eram repesadas e a análise era iniciada à -196 °C, obtendo as isotermas de adsorção e dessorção em diferentes pressões relativas de nitrogênio.

3.2.3 – Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X permite identificar as fases cristalinas dos compostos sintetizados. As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de CuKα (30kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5° \leq 2\theta \leq 90°$ com passo de 0,05°, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Comittee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

O tamanho médio de cristalito de Ni dos catalisadores reduzidos *ex-situ* e dos catalisadores após os testes catalíticos de 30 h foi obtido através dos difratogramas respectivos, pela equação de Scherrer (Eq. 3.1).

$$d = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \qquad \text{(Eq.3.1)}$$

Onde:

d ⟶Tamanho médio do cristalito;

k ⟶ Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94);

λ ⟶ Comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu Kα, λ = 1,5488Å);

β ⟶ Largura do pico a meia altura, em radianos;

θ ⟶ Ângulo de difração

A dispersão da fase ativa dos catalisadores antes e após a reação foi estimada de acordo com Anderson (1975), Equação 3.2.

$$D = \frac{6 \times V_m}{d \times A_m} \qquad \text{(Eq.3.2)}$$

Onde:

D ⟶ Dispersão

V_m ⟶ Volume atômico do Ni (0,0109 nm³);

d ⟶ Tamanho médio dos cristais (nm)

A_m⟶ Área superficial de um átomo de Ni (0,0649 nm²)

3.2.4- Redução à Temperatura Programada (TPR)

O método consiste em obter o perfil de redução de precursores de catalisador metálico com a temperatura, a partir da passagem pelo catalisador de uma mistura gasosa redutora e o monitoramento do consumo deste gás redutor com um TCD ou através do acoplamento de um espectrômetro de massas na saída de gases da unidade. Nesse trabalho, a análise foi realizada com o acoplamento do espectrômetro de massas modelo QMG-220 (Pfeiffer).

Nessa análise, as amostras foram pesadas de modo a ter 10 mg de fase ativa em cada amostra de catalisador, o que corresponde a 50 mg de catalisador calcinado. Para a remoção de umidade, as amostras foram pré-tratadas, aquecendo-as até a temperatura de 150 °C com uma taxa de 10 °C/min e permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Esse pré-tratamento foi feito sob vazão de 30 mL/min de argônio. Após resfriadas e após a estabilização do sinal do H_2 no espectrômetro de massas, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de 10°C/min com uma vazão de 30 mL/min de uma mistura 1,80% H_2/Ar.

Sabendo-se o consumo teórico de H_2 para a redução total do NiO e o consumo obtido experimentalmente, pela integração dos picos de consumo de H_2, o grau de redução de cada catalisador foi estimado. Além disso, pela observação dos perfis, a temperatura de redução para os testes catalíticos foi fixada para todos os catalisadores.

3.2.5 – Dessorção à temperatura programada de NH_3 (TPD - NH_3)

Para avaliar a acidez total dos catalisadores, a análise de dessorção a temperatura programada de NH_3 foi utilizada. Nessa análise, primeiramente os catalisadores foram reduzidos *in situ* com uma vazão de 30 mL/min de uma mistura redutora 1,8% H_2/Ar, aquecendo-se as amostras até a temperatura de redução escolhida através do TPR (800 ºC) com uma taxa de 10 °C/min e permanecendo nessa temperatura por 30 minutos.

Em seguida as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. A adsorção de amônia foi realizada em 70 °C por 30 minutos, com uma vazão de 30 mL/min de uma mistura de 4% NH_3/He. Após esse período, realizou-se uma purga com He puro por 60 minutos para remoção da amônia fisissorvida. A dessorção de amônia quimissorvida foi realizada pelo aquecimento da amostra até 800 °C com uma taxa de 20 °C/min. Os gases efluentes da unidade foram analisados pelo espectrômetro de massas QMG-220 (Pfeiffer), sendo a razão m/z = 15 utilizada para a quantificação da amônia dessorvida.

A integração dos picos (intensidade vs tempo) de dessorção da amônia permitiu estimar a quantidade de amônia quimissorvida no catalisador, o que está relacionada à sua acidez.

3.2.6 – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica e análise térmica diferencial foram realizadas em um equipamento da marca TA modelo SDT Q600, para a quantificação do coque formado durante a reação. O equipamento é capaz de medir a perda de massa da amostra e a diferença de temperatura entre o cadinho com a amostra e o cadinho de referência, em função da temperatura. Uma massa entre 3 e 10 mg da amostra do catalisador após a reação foi pesada no próprio equipamento. Após a pesagem, as amostras foram aquecidas no forno do equipamento até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em vazão de ar sintético de 50 mL/min.

Os picos de perda de massa na curva do TG associados aos picos exotérmicos no DTA foram atribuídos à queima do coque. Dessa forma, foi possível quantificar o coque formado.

3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar aspectos morfológicos dos catalisadores antes e após a reação para fins comparativos. O equipamento utilizado foi um microscópio da marca Hitachi, modelo TM-3030.

Uma ideia qualitativa dos elementos na superfície do catalisador antes e após a reação foi obtida através de um microscópio TM -1000, da marca Hitachi, acoplado com um detector EDS Oxford. Com essa análise, foi possível estimar qualitativamente o coque depositado na superfície do catalisador durante a reação.

3.3 – Testes Catalíticos

As reações de reforma a vapor do glicerol foram realizadas em um reator de leito fixo de quartzo, à pressão atmosférica, a 500 °C e com uma velocidade espacial GHSV (Gas Hourly Space Velocity) de 200.000 h^{-1}, que representa a relação entre a vazão de gás reagente alimentado por volume de catalisador. A alimentação consistia de uma solução 20% em volume de glicerol PA (VETEC) e era realizada através de uma bomba Eldex modelo 1 SM. A vaporização desta solução era feita em fluxo de He em um vaporizador a 225°C. A linha por onde passava os reagentes vaporizados também era mantida aquecida, para evitar que ocorresse a condensação.

Para o cálculo da velocidade espacial GHSV, foi necessária a determinação da densidade dos catalisadores, aproximadamente 2 g/cm³, que foi medida através da técnica de picnometria. Essa técnica consiste na determinação de 4 massas e substituição de seus valores na equação 3.3.

$$\frac{\rho_s}{\rho_{água}} = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \qquad \text{(Eq.3.3)}$$

Onde:

ρ_s ⟶Densidade do catalisador à 25°C;

$\rho_{água}$ ⟶Densidade da água à 25°C;

m_1⟶Massa do picnômetro vazio;

m_2⟶ Massa do picnômetro com catalisador;

m_3⟶ Massa do picnômetro com catalisador e água;

m_4⟶ Massa do picnômetro com água.

A temperatura do vaporizador e o volume específico da solução de alimentação foram determinados através do software Hysys 3.2, utilizando um reator de Gibbs com pacote termodinâmico UNIQUAC.

O teste difusional extra partícula foi realizado a 500 ºC para determinação da massa de catalisador a ser utilizada nos testes catalíticos. Nesse teste, obteve-se a média das conversões durante 3 horas de reação para diferentes massas do catalisador mais ativo (100, 150, 200 e 250 mg), mantendo-se o GHSV estabelecido de 200.000 h^{-1}. A massa escolhida foi aquela a partir da qual não mais se observava variação da média das

conversões para o mesmo GHSV, ou seja, a massa a partir da qual a cinética é a etapa controladora.

A partir dessas informações foi possível calcular a vazão de alimentação da solução e a vazão de He necessárias para se obter o GHSV desejado de 200.000 h^{-1}. Para uma massa de 150 mg de catalisador, a vazão de alimentação da solução 20% de glicerol é igual a 0,106 mL/min e a vazão de He é igual a 51 mL/min. A composição da fase gasosa na temperatura de 225 °C é 20% de He, 64% de água e 16% de glicerol (em volume).

Antes do início de cada reação, os catalisadores eram misturados com carbeto de silício, em uma proporção 1:5 (catalisador/carbeto) e reduzidos *in situ* empregando-se uma mistura redutora de H_2/N_2, com uma vazão de H_2 igual a 30 mL/min e vazão de N_2 igual a 60 mL/min, totalizando uma vazão de 90 mL/min. A redução era realizada a partir do aquecimento dos catalisadores até 800 °C com uma taxa de 10 °C/min e permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

Um esquema simplificado da unidade dos testes catalíticos é apresentado na Figura 3.2.

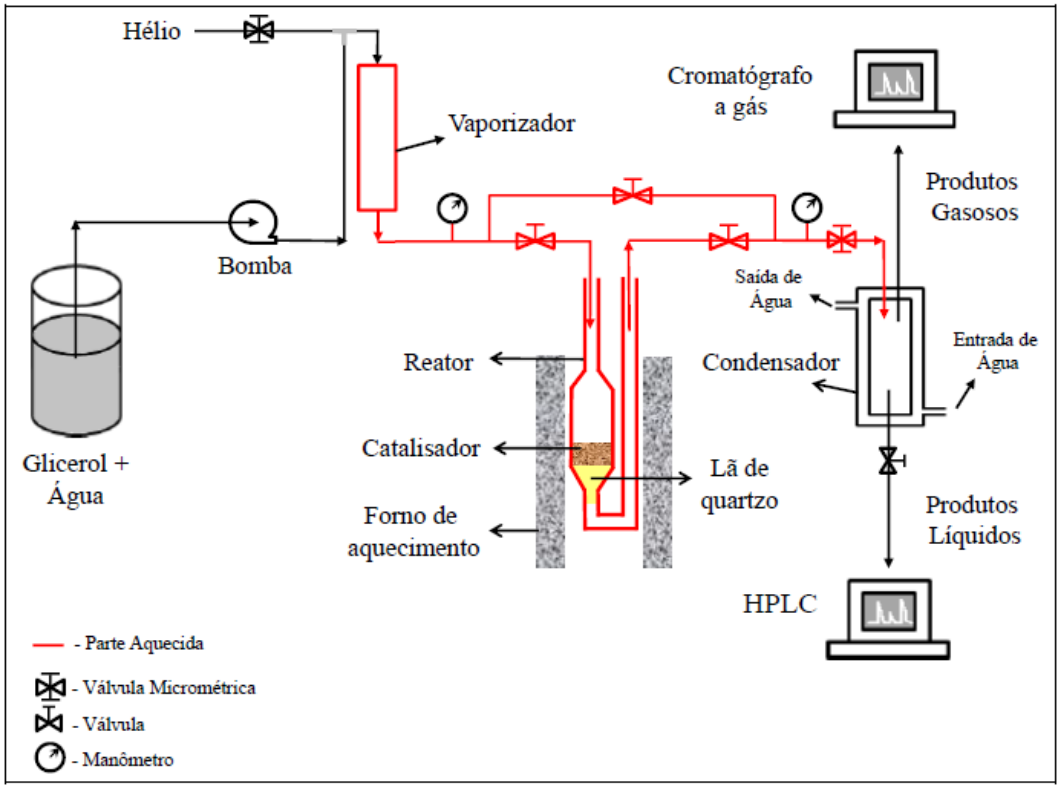


Figura 3.2: Esquema da unidade de reação (MANFRO, 2013).

3.3.1 – Avaliação das variáveis de reação

A influência das variáveis temperatura, velocidade espacial GHSV e concentração de glicerol na alimentação sobre o desempenho catalítico do catalisador

NiNbAl foi estudada. Este catalisador foi escolhido para uma análise mais detalhada, pois apresentou melhor desempenho catalítico no teste de estabilidade de 30 h.

O efeito da temperatura foi avaliado mantendo a concentração inicial de glicerol igual à 50% v/v e a velocidade espacial GHSV igual a 300.000 h^{-1}. A faixa de temperatura estudada foi de 450 °C a 650 °C, de 50 em 50 °C.

O efeito da velocidade espacial foi avaliado em duas condições diferentes de concentração inicial de glicerol, 50% v/v e 30% v/v de glicerol, a 450 °C. Estudou-se ainda esse efeito a 500°C, com alimentação de glicerol igual à 30% v/v. A faixa de GHSV estudada foi de 200.000 h^{-1} a 500.000 h^{-1}, de 50.000 em 50.000 h^{-1}.

A concentração inicial de glicerol foi variada de 20% v/v a 50% v/v, de 10% em 10% v/v, a 450 °C e com velocidade espacial igual a 500.000 h^{-1}.

Cada reação foi realizada durante 2 h, os produtos gasosos eram analisados de 30 em 30 minutos por cromatografia gasosa, já os produtos líquidos eram coletados de 15 em 15 minutos durante a primeira hora de reação e de 30 em 30 minutos durante a segunda hora de reação, sendo analisados posteriormente por cromatografia líquida HPLC. O desempenho catalítico apresentado é uma média aritmética dos resultados obtidos.

3.3.2 – Análises dos produtos da reação

A saída do reator era conectada a um condensador de vidro, no qual circulava água fria a aproximadamente 3 °C na parte externa, de modo a promover a condensação de subprodutos líquidos, como a acroleína, e a condensação do glicerol não reagido. A fração líquida era coletada e analisada posteriormente por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). A fração não condensada seguia para o cromatógrafo a gás (CG), onde era analisada.

A coleta da amostra líquida e injeção do produto gasoso no CG eram realizadas de hora em hora, durante 30 h de reação, nos testes de estabilidade dos catalisadores. A vazão de gás também era medida para o cálculo posterior do rendimento e taxa de formação de H_2.

A fase gasosa foi analisada *on-line* por cromatografia gasosa com um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GC – 2014, equipado com duas colunas (RtQ – PLOT e Carboxen 1010) e com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionizador de chama (FID).

A coluna Carboxen 1010 permitia a identificação de H_2, CO, CO_2 e CH_4 através do TCD, exceto o CH_4 que era analisado pelo FID, por apresentar um pico mais bem definido e intenso. A área do CH_4 era obtida pelo FID e multiplicada por um fator de conversão da área do FID para a área do TCD, determinada em Manfro (2013).

O gás de arraste da coluna foi o hélio com uma vazão total de 25 mL/min e vazão na coluna de 2,78 mL/min. A temperatura dos injetores foi de 120 ºC e a temperatura dos detectores, tanto do FID quanto do TCD, foi 250 ºC. A coluna era mantida a 40 ºC por 20 minutos e era aquecida até 120 ºC com uma taxa de 10 ºC/min, mantendo-se nessa temperatura por 10 minutos.

Os tempos de retenção dos gases estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Tempo de retenção dos gases na coluna Carboxen 1010.

Gases	Tempo de retenção (min)
H_2	1,75
CO	3,36
CO_2	15,47
CH_4	6,30

Para a quantificação da vazão molar dos gases, as áreas dos picos foram calculadas por integração e corrigidas por fatores determinados para cada gás em trabalhos anteriores. Dessa forma, a fração molar de cada gás era obtida pela razão entre a área corrigida do gás e a soma das áreas corrigidas. Os fatores estão apresentados na Tabela 3.4 e os exemplos de cromatogramas obtidos no TCD e no FID estão apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

Tabela 3.4: Fatores de correção para cada gás

	Fator de Correção
H_2	0,94
CO	42
CH_4	35,7
CO_2	48

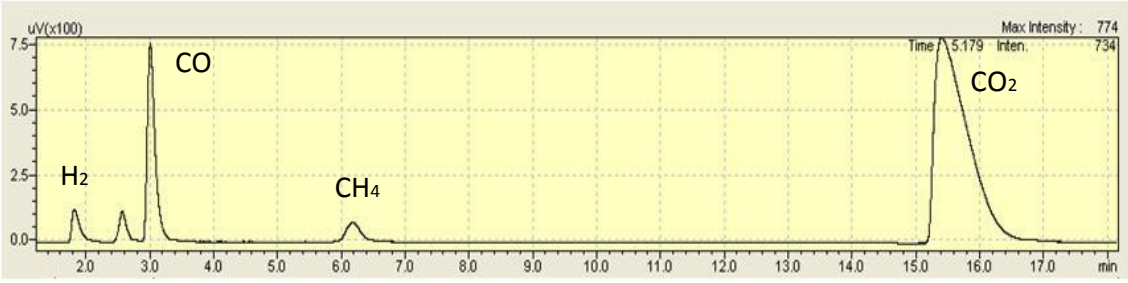


Figura 3.3: Cromatograma obtido no TCD.

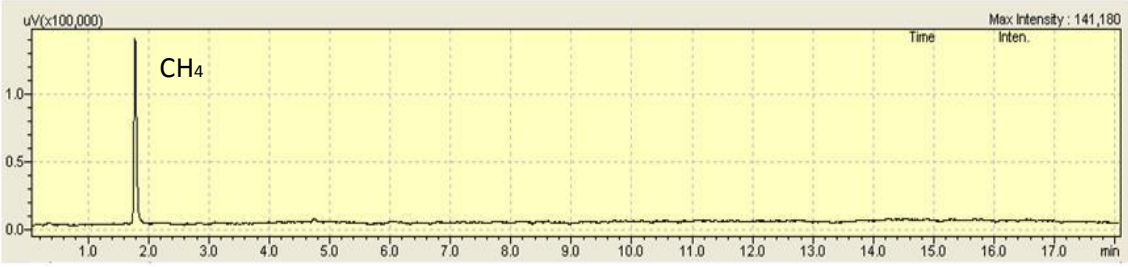


Figura 3.4: Cromatograma obtido no FID.

Os subprodutos líquidos e o glicerol não reagido foram quantificados por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Em trabalhos anteriores do grupo curvas de calibração de cada composto foram construídas pela análise de soluções de concentração conhecida. Além disso, os tempos de retenção de cada composto também já haviam sido determinados pelo grupo.

O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo *Prominence.* O sistema é composto por: desgaseificador DGU-20A, bomba de pistão duplo LC-20AT, controladora CBM-20AT, forno CTO-20A, detector de índice de refração RID-10A e detector de ultravioleta e visível (UV/VIS) SPD-20AV. A coluna utilizada foi da Bio-Rad modelo Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm).

Nesse trabalho, apenas foram identificados na fase líquida uma quantidade significativa de glicerol e acroleína, por isso, apenas esses compostos foram quantificados. O glicerol é analisado pelo detector RID e a acroleína é analisada no detector UV/VIS. As condições de operação usadas no HPLC estão apresentadas na Tabela 3.5 e os tempos de retenção dos dois compostos mencionados são mostrados na Tabela 3.6.

Tabela 3.5: Condições de operação do HPLC

Variável	**Valor**
Fase móvel	0,005M H_2SO_4
Vazão	0,6 mL/min
Temperatura da Coluna e Detectores	30°C
Comprimento de Onda UV/VIS	210 nm
Volume de Injeção	20µL

Tabela 3.6: Tempos de retenção no HPLC

Compostos	**Tempo de retenção (min)**
Glicerol	13,5
Acroleina	27,5

Os cromatogramas obtidos pelo UV/VIS e pelo RID estão apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. No UV/VIS o pico no tempo de 27,5 minutos corresponde à acroleína e no RID, o pico em 13,5 minutos corresponde à saída do glicerol.

Figura 3.5: Cromatograma obtido pelo detector UV/VIS.

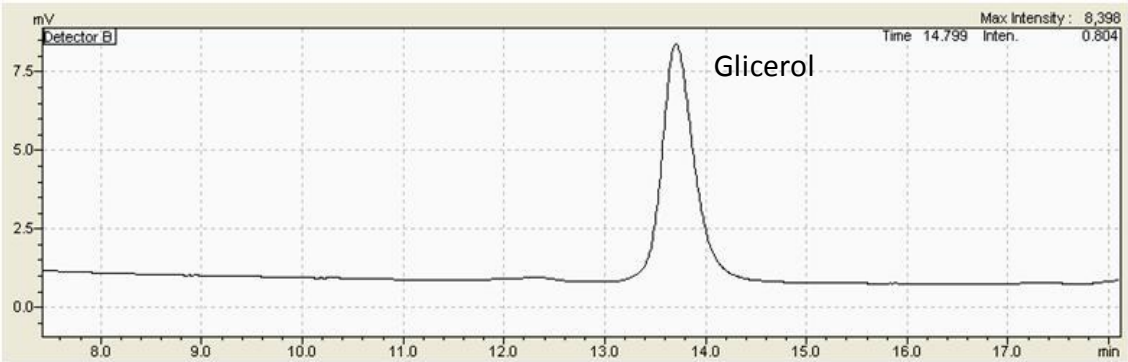


Figura 3.6: Cromatograma obtido pelo detector RID.

3.3.3 – Desempenho Catalítico

O desempenho catalítico dos catalisadores foi avaliado através das seguintes equações:

1. Conversão Global do Glicerol, Eq.3.4.

$$X(\%) = \frac{N_{Glicerol}^{Entrada}(mol/h) - N_{Glicerol}^{Saída}(mol/h)}{N_{Glicerol}^{Entrada}(mol/h)} \times 100 \qquad \text{(Eq.3.4)}$$

2. Conversão a gás do glicerol, Eq.3.5.

$$XG = \frac{Mols\ de\ carbono\ nos\ produtos\ gasosos}{Mols\ de\ carbono\ na\ entrada} \times 100 \qquad \text{(Eq.3.5)}$$

3. Seletividade de H_2, Eq.3.6.

$$S_{H_2}(\%) = \frac{Mols\ de\ H_2\ produzido}{Mols\ de\ carbono\ nos\ produtos\ gasosos} \times \frac{1}{RR} \times 100 \qquad \text{(Eq.3.6)}$$

onde RR é a razão entre H_2/CO_2 na reforma a vapor do glicerol (7/3)

4. Rendimento de compostos oxigenados líquidos, Eq.3.7.

$$Y_i(\%) = \frac{N^{Saída}_{Produtos\ Líquidos}(mol/h)}{N^{Entrada}_{Glicerol}(mol/h)} \times 100 \qquad \text{(Eq.3.7)}$$

5. Rendimento de H_2, Eq.3.8.

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{N^{Saída}_{H_2}(mol/h)}{7 \times N^{Entrada}_{Glicerol}(mol/h)} \times 100 \qquad \text{(Eq.3.8)}$$

6. Taxa de formação de H_2, Eq.3.9.

$$Taxa\ de\ H_2\left(\frac{mol}{g_{cat}min}\right) = \frac{N^{Entrada}_{Glicerol}\left(\frac{mol}{min}\right) \times XG \times fração omolar\ de\ H_2 \text{x}10}{Massa\ de\ catalisador\ (g)} \times 10^6 \qquad \text{(Eq.3.9)}$$

7. Rendimento dos gases da reforma, Eq.3.10.

$$Y_j(\%) = \frac{Mols\ de\ C\ da\ espécie\ j}{Mols\ de\ C\ da\ alimentação} \times 100 \qquad \text{(Eq.3.10)}$$

3.4 – Modelagem Cinética

Para realizar a modelagem cinética da reação de reforma, adotou-se um modelo simples de Lei de Potências, como apresentado na equação 3.11.

$$Taxa\ = k \times C^{\alpha}_{glicerol} \times C^{\beta}_{água} \qquad \text{(Eq. 3.11)}$$

Como a concentração estequiométrica é equivalente a uma alimentação de 57% v/v de glicerol, pode-se adotar que o vapor de água está em excesso para as condições estudadas nesse trabalho e a equação da taxa pode ser simplificada, dependendo apenas da concentração de glicerol, como mostra a equação 3.12.

$$Taxa\ = k \times C^{\alpha}_{glicerol}$$
(Eq.3.12)

onde:

k – velocidade específica da reação;

$C_{glicerol}$ – Concentração média de glicerol entre a entrada e a saída;

α – ordem de reação em relação ao glicerol;

Taxa – Taxa de geração de hidrogênio acumulada;

Na primeira abordagem, utilizou-se a taxa de geração de hidrogênio calculada pela equação 3.9 e a concentração média de glicerol no leito catalítico, calculada como média da concentração na entrada e da concentração na saída. Para essa abordagem, utilizou-se os dados de avaliação da concentração de alimentação do glicerol (20% - 50% v/v de glicerol) e a concentração de saída foi calculada segundo a Equação 3.13, na qual o fator de expansão ε é obtido a partir da Equação 3.14.

$$C_{glicerol}^{saída} = C_{glicerol}^{entrada} \times \frac{(1-Xa)}{(1+\varepsilon \times Xa)} \qquad \text{(Eq.3.13)}$$

onde:

Xa – Conversão total de glicerol;

ε – fator de expansão;

$C_{glicerol}^{saída}$- Concentração de glicerol na saída do reator;

$C_{glicerol}^{entrada}$ - Concentração de glicerol na entrada do reator;

$$\varepsilon = \frac{y_{ao}}{a} \times \Delta \boldsymbol{\nu} \qquad \text{(Eq.3.14)}$$

onde:

ε – fator de expansão;

y_{ao} – fração molar gasosa de glicerol na alimentação;

a – coeficiente estequiométrico do glicerol para a reação de reforma;

$\Delta\nu$ – variação total de coeficientes estequiométricos na reação de reforma;

Na segunda abordagem, utilizou-se a abordagem diferencial para o ajuste da taxa de reação. A expressão da taxa continua a mesma expressa na Equação 3.12, no entanto, o valor da taxa utilizado foi obtido através do balanço molar de glicerol no reator tubular como mostrado na Equação 3.15. Já as concentrações de glicerol utilizadas foram as concentrações instantâneas de glicerol em cada tempo espacial. Os dados utilizados para essa abordagem foram os dados de avaliação da influência da velocidade espacial GHSV.

$$(-r)_{glicerol}^{consumo} = \frac{C_{glicerol}^{entrada}}{(1+\varepsilon \times Xa)} \times \frac{dXa}{d\tau} \qquad \text{(Eq.3.15)}$$

Acoplando este resultado com a expressão da taxa apresentada na Eq. 3.12, temos:

$$k \times (C_{glicerol}^{entrada})^{a} \times \frac{(1-Xa)^{\alpha}}{(1+\varepsilon \times Xa)^{\alpha}} = \frac{C_{glicerol}^{entrada}}{(1+\varepsilon \times Xa)} * \frac{dXa}{d\tau} \quad \text{(Eq.3.16)}$$

Linearizando a expressão, obtém-se a Equação 3.17 a seguir:

$$\ln\left(\frac{C_{glicerol}^{entrada}}{(1+\varepsilon \times Xa)} \times \frac{dXa}{d\tau}\right) = lnk + \alpha \times ln\left(C_{glicerol}^{entrada} \times \frac{1-Xa}{1+\varepsilon \times Xa}\right) \quad \text{(Eq.3.17)}$$

Após obtenção da ordem de reação através do coeficiente angular da reta expressa na Eq.3.17, calculou-se as velocidades específicas em cada temperatura através do balanço molar do glicerol expresso na Eq.3.16, substituindo as conversões obtidas no limite superior de integração. A expressão derivada da Eq.3.16 para obtenção da velocidade específica está apresentada a seguir na Eq. 3.18.

$$k = \frac{(C_{glicerol}^{entrada})^{1-a}}{\tau} \times \int_{0}^{Xa} \frac{(1+\varepsilon \times Xa)^{\alpha-1}}{(1-Xa)^{a}} dXa \quad \text{(Eq.3.18)}$$

Em uma terceira abordagem, utilizando-se ainda os dados de variação de GHSV e realizando o balanço molar de hidrogênio no reator tubular, pode-se obter o valor da taxa de geração de hidrogênio pela Eq.3.19.

$$(r)_{hidrogênio}^{geração} = \frac{dC_{hidrogênio}}{d\tau} \quad \text{(Eq.3.19)}$$

Acoplando este resultado com a expressão da taxa 3.12 e linearizando, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{dC_{hidrogênio}}{d\tau}\right) = lnk + \alpha \times \ln\left(C_{glicerol}^{entrada} \times \frac{(1-Xa)}{(1+\varepsilon \times Xa)}\right) \quad \text{(Eq.3.20)}$$

Para a segunda e a terceira abordagem, utilizou-se os dados referentes às reações de avaliação das velocidades/tempos espaciais. Os ensaios foram realizados a 450 ºC e empregando duas alimentações de glicerol distintas, 30% v/v de glicerol e 50% v/v de glicerol. Para a alimentação menos concentrada, adotou-se a hipótese de grande excesso de água e para a alimentação mais concentrada, adotou-se a hipótese de alimentação estequiométrica, de modo a calcular a ordem em relação a água, pela diferença das ordens observadas. Neste último caso, a taxa com alimentação estequiométrica pode ser escrita a partir da equação 3.21.

$$Taxa = k' \times C_{glicerol}^{\alpha+\beta} = k' \times C_{glicerol}^{\alpha'} \quad \text{(Eq.3.21)}$$

A energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial foram obtidos através da equação de Arrhenius mostrada na Equação 3.22. Os dados utilizados foram os de variação da temperatura de reação.

$$k = k_o \times e^{\frac{-Ea}{R*T}} \quad \text{(Eq.3.22)}$$

Linearizando, obtém-se:

$$\ln k = \ln ko - \frac{Ea}{R \times T} \quad \text{(Eq.3.23)}$$

onde:

k – velocidade específica;

ko – fator pré-exponencial;

Ea – Energia de ativação aparente;

R – Constante universal dos gases;

T – Temperatura da reação (Kelvin).

4 – Resultados e Discussão

4.1 - Fluorescência de raios X

A composição química dos catalisadores preparados após a calcinação a 500ºC é apresentada na Tabela 4.1. As porcentagens mássicas de NiO obtidas pela fluorescência de raios X são similares as porcentagens mássicas teóricas. O catalisador NiAl apresentou a maior diferença entre o valor nominal e o valor real, esta diferença deve estar associada a erros ocorridos durante o preparo e/ou ao erro de medida do equipamento.

Tabela 4.1: Composição química dos catalisadores determinada por FRX (% mássica).

Catalisador	% NiO	% Al_2O_3	%Nb_2O_5
NiAl	28	72	0
NiAl-b	21	79	0
NiNb	23	0	77
NiNbAl	23	69	8

4.2 – Análise Textural

As isotermas de adsorção física de nitrogênio para os catalisadores calcinados e para os suportes estão apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2. Analisando os gráficos, observa-se que as isotermas são do Tipo IV, característico de materiais mesoporosos (poros entre 20 e 500 Å), para todos os catalisadores e suportes. Observa-se ainda o fenômeno de histerese, devido à condensação capilar, e que o formato da histerese varia de acordo com o suporte empregado, mesmo para os catalisadores NiAl e NiAl-b, cujos suportes são do mesmo material, preparados, no entanto, de maneiras diferentes. O catalisador com alumina sintetizada a partir da boemita iniciou o fenômeno de histerese em uma pressão relativa de 0,6 e o catalisador com alumina precipitada iniciou o fenômeno de histerese em uma pressão relativa menor, igual à 0,4. Isso está de acordo com o maior volume e tamanho de poros encontrados para o catalisador NiAl-b, como observado na Tabela 4.2, visto que a histerese ocorre em pressões relativas mais altas quanto maior o tamanho e volume de poros.

Comparando as áreas BET dos catalisadores com as áreas dos respectivos suportes, observa-se que a área dos suportes são maiores, visto que a adição de partículas de níquel pode bloquear os poros do suporte durante a deposição do metal.

O catalisador NiNb apresentou a menor área BET, como observado na Tabela 4.2, o que está de acordo com a literatura. No entanto, este catalisador apresenta o maior tamanho médio de poros. Os catalisadores NiAl e NiAl-b apresentaram áreas BET semelhantes, em torno de 145 m²/g, no entanto, observa-se que o volume de poros e o tamanho de poros é maior para o catalisador NiAl-b, o que pode ser explicado pela diferença no modo de preparo. O catalisador NiNbAl apresentou área BET de 137 m^2/g, praticamente igual à área do catalisador NiAl, indicando que a adição de 10% m/m de nióbia por impregnação não reduziu a área do catalisador.

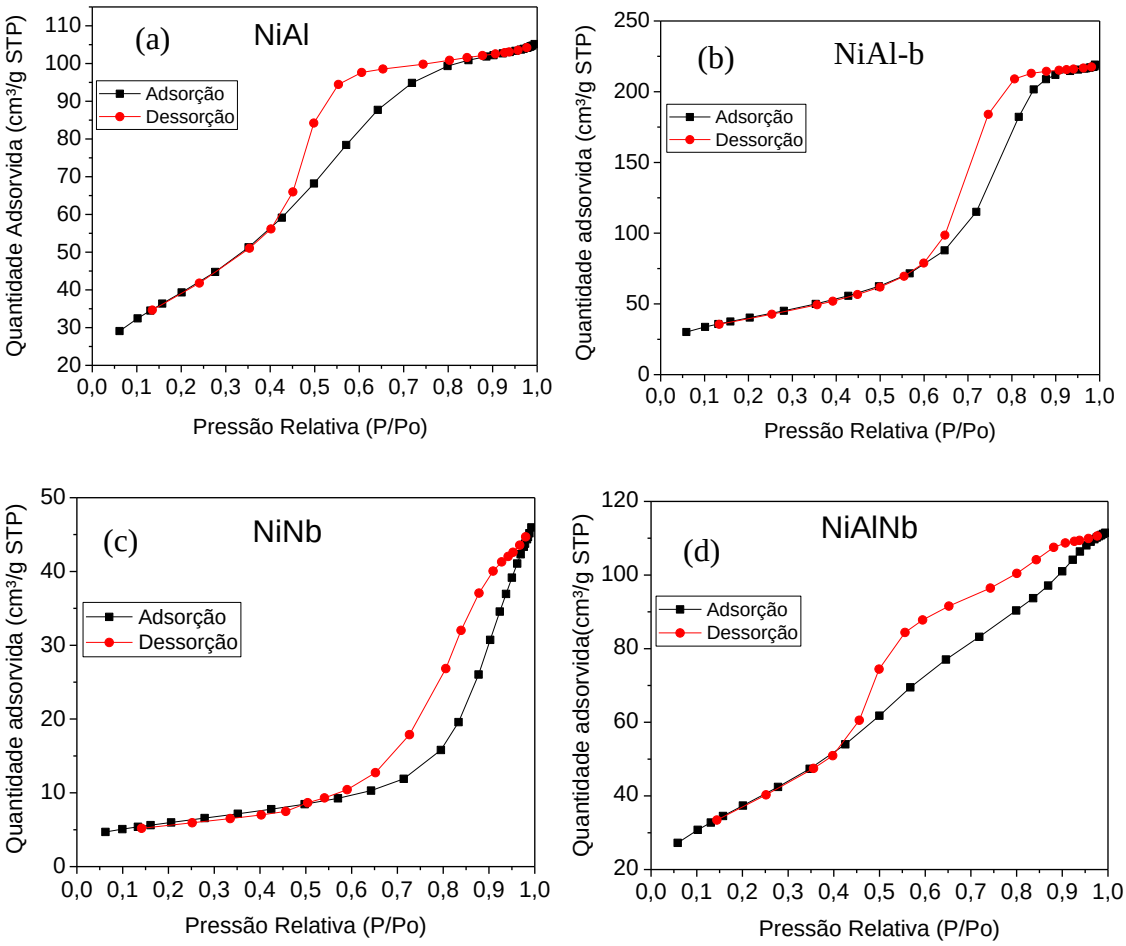
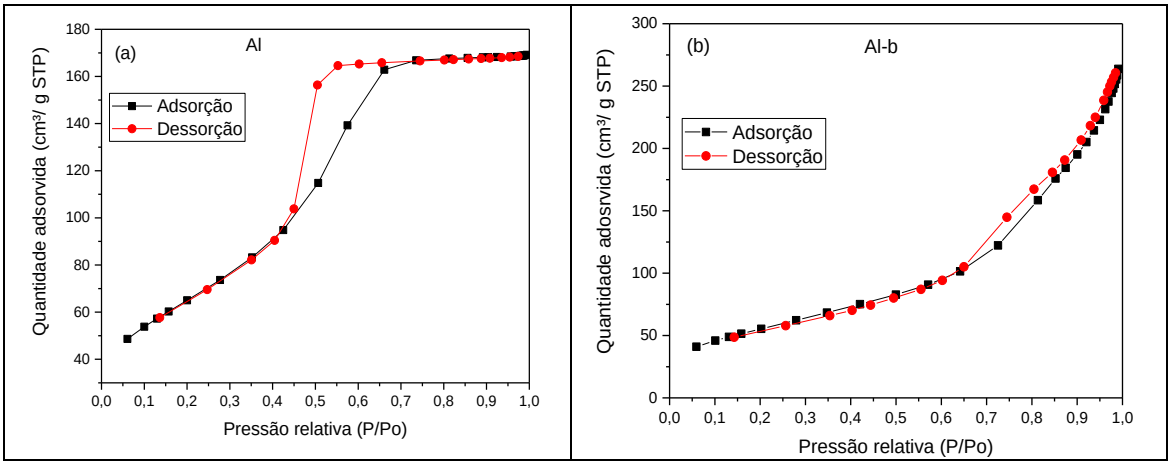


Figura 4.1: Isotermas de adsorção física de nitrogênio nos catalisadores NiAl (a), NiAl-b (b), NiNb (c) e NiNbAl (d).



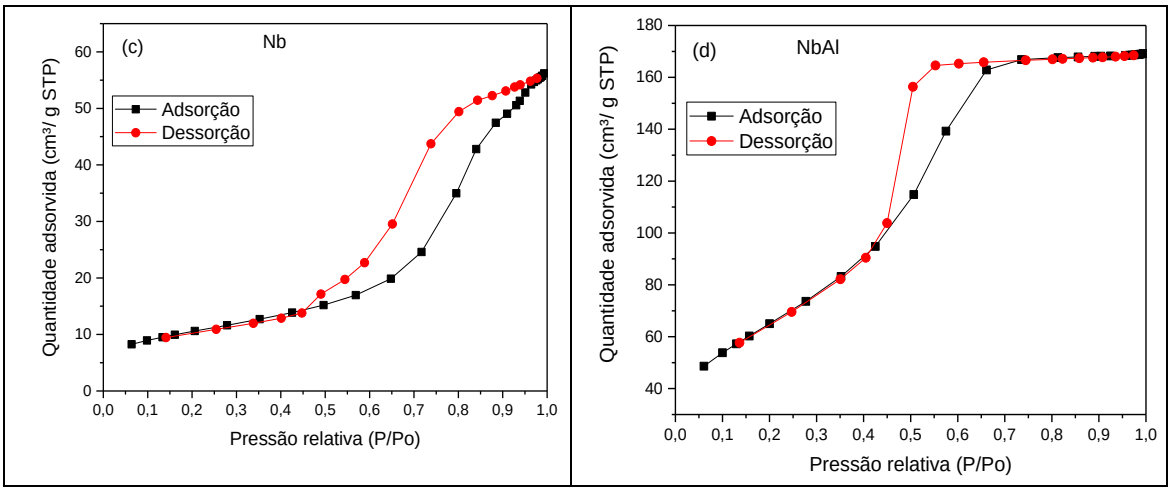


Figura 4.2: Isotermas de adsorção física de nitrogênio nos suportes Al (a), Al-b (b), Nb (c) e NbAl (d).

Tabela 4.2: Área BET, volume de poros e tamanho médio de poros dos catalisadores e dos suportes.

Catalisadores/Suportes	Área BET (m^2/g)	Volume de Poros (cm^3/g)	Tamanho médio de poro (Å)
NiAl	144	0,16	37,5
Al	237	0,26	36,6
NiAl-b	145	0,34	65,4
Al-b	201	0,36	81,8
NiNbAl	137	0,17	91,5
NbAl	254	0,17	60,2
NiNb	21	0,07	44,2
Nb	38	0,08	36,6

Frydman *et al.* (1999) obtiveram uma área específica de 25 m²/g para o suporte de nióbia obtida por calcinação do ácido nióbico (99,8% de pureza) a 600 ºC. Mendes *et al.* (2003) obtiveram uma área de 196,9 m²/g para o suporte de alumina e verificaram que a adição de 10% de Nb_2O_5 em massa no suporte de alumina por impregnação úmida não afetou a área específica (195,9 m²/g), o que está de acordo com o observado neste trabalho. Comparando os valores das áreas observadas por esses autores com as respectivas áreas dos suportes apresentadas neste trabalho, observa-se claramente que uma vantagem de preparar os suportes por (co)precipitação, em relação à impregnação, é a maior área obtida para os suportes.

4.3 – Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do catalisador NiAl-b são apresentados na Figura 4.3. Observa-se primeiramente que os picos largos referentes à γ- alumina se mantêm em todos os estágios analisados, ou seja, no suporte, no catalisador calcinado, no catalisador reduzido e no catalisador após a reação.

Para o catalisador calcinado observa-se o aparecimento de picos nos ângulos 2θ iguais a 37.3º, 43,6º e 63,3º referentes ao NiO (JCPDS 47-1049), o que confirma o sucesso da calcinação em converter o nitrato de níquel impregnado em óxido de níquel. Há ainda picos referentes ao aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$), em 37,0º, 45,0º e 65,6º (JCPDS 10-339).

No difratograma do catalisador reduzido, observa-se o desaparecimento dos picos referentes ao óxido de níquel e o aparecimento dos picos referentes ao níquel metálico em 2θ iguais a 44,6º, 51,8º e 76,4º (JCPDS 04-0850), o que confirma que a redução do catalisador foi eficiente. No catalisador utilizado após a reação, verifica-se que o perfil da difração não se altera significativamente em comparação com o catalisador reduzido, exceto pela redução da intensidade dos picos referentes ao níquel metálico, o que sugere uma redução da cristalinidade. No entanto, não houve o reaparecimento dos picos referentes ao óxido de níquel, o que mostra uma estabilização da fase ativa durante a reação.

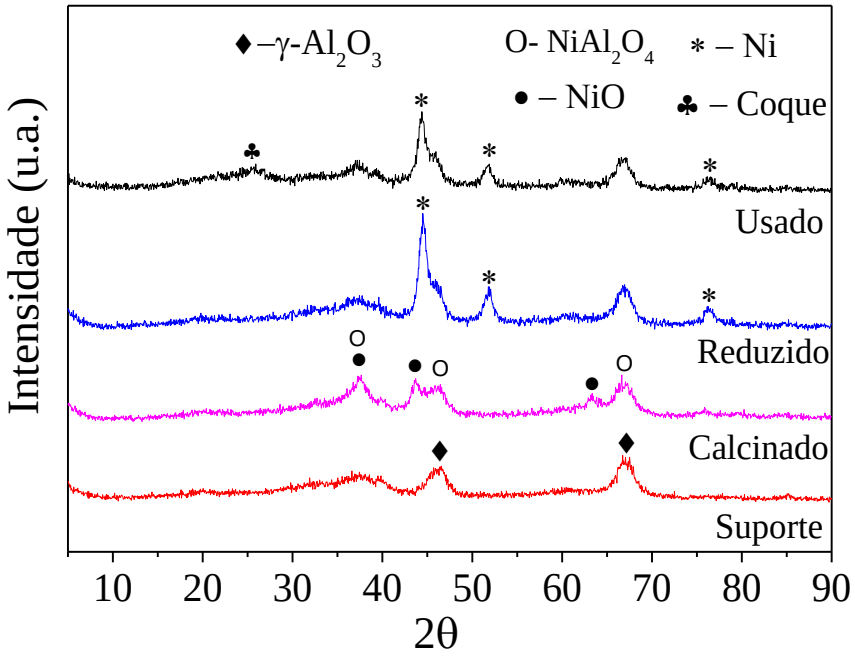


Figura 4.3: Difratogramas do suporte Al-b e do catalisador NiAl-b em diferentes estágios.

Os difratogramas dos catalisadores NiAl, NiNbAl e NiNb são apresentados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente. Como no caso anterior, observam-se os picos referentes ao óxido de níquel no catalisador calcinado e os picos referentes ao níquel metálico no catalisador reduzido. Além disso, não se observa o reaparecimento dos picos do óxido nos catalisadores após reação.

Comparando-se os difratogramas do catalisador reduzido e do catalisador após a reação, observa-se que as intensidades dos picos associados ao níquel metálico diminuem e as larguras aumentam, o que sugere um fenômeno de sinterização das partículas de níquel durante a reação. Observa-se ainda no catalisador usado o aparecimento de um ombro em torno do ângulo 2θ de 26°, o qual é atribuído ao coque formado durante a reação (WANG *et al.*,2009).

Os picos em 2θ iguais a 34º e 35,7º (JCPDS 29-1131) são atribuídos ao carbeto de silício utilizado como diluente do catalisador para o teste catalítico.

Os picos referentes à nióbia (Nb_2O_5) não são observados nos difratogramas do catalisador NiNbAl, o que sugere uma boa dispersão da nióbia na alumina. Abdel-Rehim et al. (2006) sintetizaram catalisadores de nióbia suportada em alumina pela impregnação úmida da nióbia na alumina (de 8 a 27% em massa) e não verificaram picos relacionados à nióbia. Portanto, eles concluíram que o suporte de alumina previne o crescimento de grandes cristais de nióbia, mesmo para um teor de nióbia acima do teor teórico da monocamada. Mendes et al. (2003) também não observaram picos de nióbia para um catalisador 10% m/m de nióbia na alumina.

No catalisador NiAl calcinado observa-se picos referentes ao aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$), como no catalisador NiAl-b. A fase espinélio não é observada no catalisador NiNbAl calcinado, sugerindo que a nióbia previne a sua formação pela diminuição da interação do óxido de níquel com o suporte de alumina. Para os catalisadores reduzidos não se observa a presença dessa espécie. Wang e Lu (1998) também observaram a prevenção da formação do aluminato de níquel pela incorporação de CeO_2 em catalisadores de $Ni/CeO_2/Al_2O_3$.

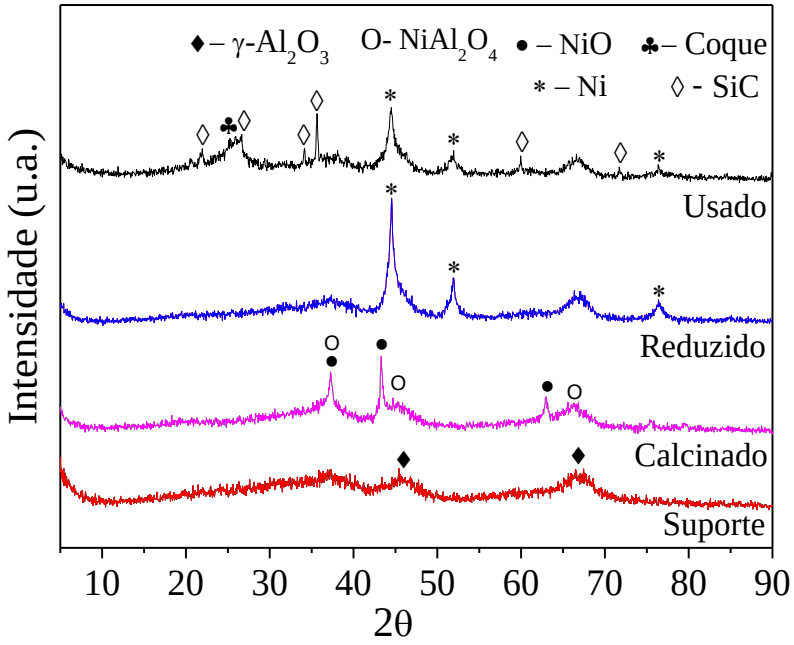


Figura 4.4: Difratogramas do suporte Al e do catalisador NiAl em diferentes estágios.

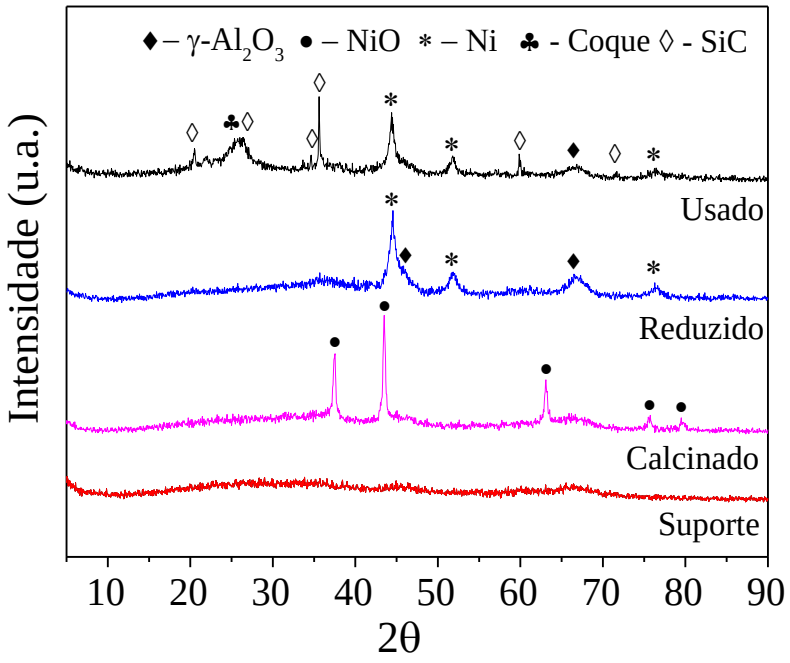


Figura 4.5: Difratogramas do suporte NbAl e do catalisador NiNbAl em diferentes estágios.

Nos difratogramas do NiNb, é possível observar picos em 23°, 28,8°, 37,1°, 46,5°, 50,7°, 55,6°, 56,3° e 59,3° e picos em 28,9°, 36,6°, 50,9°, 63,6° e 71,2°, relacionados a uma mistura de duas fases cristalinas da nióbia: hexagonal (JCPDS 28-0317) e ortorrômbica (JCPDS 27-1003), respectivamente. Pela análise dos difratogramas, nota-se que a fase cristalina hexagonal é predominante no suporte e no catalisador calcinado, enquanto a fase ortorrômbica é predominante no catalisador reduzido, o que indica que a primeira fase cristalina está sendo convertida na segunda pelo aumento da temperatura.

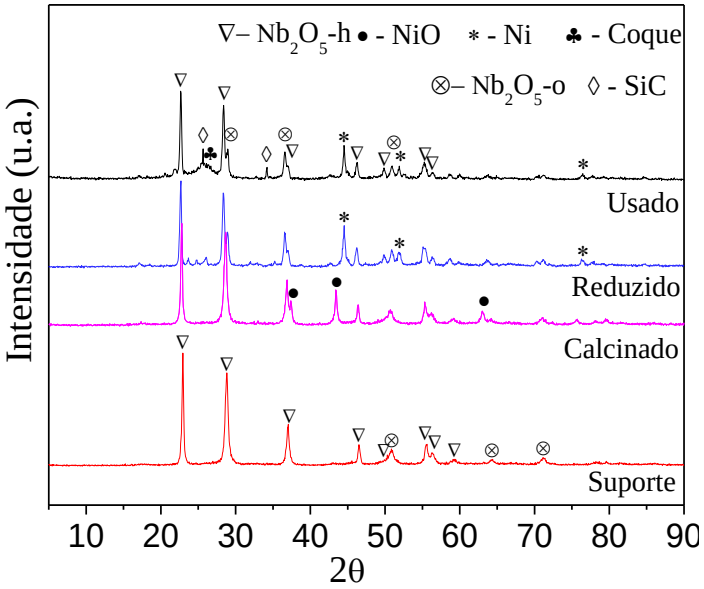


Figura 4.6: Difratogramas do suporte Nb e do catalisador NiNb em diferentes estágios.

Os tamanhos de cristalito do níquel obtidos a partir dos difratogramas de raios X, através da equação de Scherrer, e a dispersão do níquel, calculadas pela correlação de Anderson, são apresentados na Tabela 4.3 para os catalisadores reduzidos e para os catalisadores após os testes catalíticos.

Para o cálculo do tamanho de cristalito de Ni metálico utilizou-se o pico referente à 2θ igual a 51,9 º, pois os demais sofrem maior interferência do suporte de alumina, como observado nos difratogramas apresentados.

Tabela 4.3: Tamanho de cristalito e dispersão do níquel para os catalisadores antes e após a reação.

Catalisador	Tamanho de cristalito do níquel (nm)	Dispersão do níquel (%)
NiAl reduzido	6,7 ± 0,8	15,0
NiAl usado	8,2 ± 2,0	12,3
NiAl-b reduzido	5,1 ± 0,4	19,8
NiAl-b usado	5,2 ± 0,6	19,4
NiNb reduzido	11,9 ± 1,4	8,5
NiNb usado	17,7 ± 4,1	5,7
NiNbAl reduzido	6,0 ± 0,6	16,8
NiNbAl usado	7,7 ± 1,3	13,1

Analisando os resultados observa-se que o menor tamanho de cristalito e consequentemente a maior dispersão de níquel dentre os catalisadores reduzidos foram obtidos para o catalisador NiAl-b, cujo tamanho de cristalito é aproximadamente 5 nm e a dispersão cerca de 20%. O catalisador NiNbAl apresentou tamanho de cristalito (6 nm) e dispersão (17%) similares.

O catalisador NiAl apresentou tamanho de cristalito igual à 6,7 nm e dispersão igual à 15%, enquanto o catalisador NiNb apresentou o maior tamanho de cristalito (12 nm) e menor dispersão (8,5%), devido à menor área específica do suporte de nióbia em relação aos suportes de alumina.

Comparando-se ainda os catalisadores reduzidos com os catalisadores após a reação observa-se um aumento no tamanho de cristalito de níquel e redução na dispersão para todos os catalisadores, exceto para o NiAl-b. Isso pode ser explicado pela sinterização dos cristais de níquel metálico e por uma baixa interação da fase ativa metálica com os suportes, principalmente no caso do catalisador suportado em nióbia. O catalisador NiAl-b é o mais resistente ao processo de sinterização.

O tamanho de cristalito de níquel dos catalisadores suportados em alumina é menor do que o tamanho reportado por Senseni *et al.* (2016) para um catalisador de 20% m/m de níquel suportado em alumina preparado pelo método sol-gel (18,9 nm). Florez-Rodriguez *et al.* (2014) também reportaram um tamanho de cristalito maior (11 nm) para um catalisador com 13% m/m de níquel suportado em alumina preparado por impregnação úmida.

A dispersão do níquel observada para o catalisador NiNb é muito maior do que o observado por Chary *et al.* (2003) para um catalisador preparado por impregnação úmida de 15% m/m de níquel em nióbia preparada por calcinação do pentóxido de

nióbio hidratado. Eles reportaram uma dispersão de apenas 0,90% em contraste com a dispersão de 8,5% obtida para o catalisador neste trabalho. Dessa forma, conclui-se que a nióbia preparada por precipitação apresenta uma maior interação com a fase metálica do que a nióbia preparada por calcinação do precursor.

4.4 – Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 4.7 mostra os perfis de TPR dos catalisadores calcinados e a Tabela 4.4 mostra os graus de redução correspondentes. Primeiramente, é possível observar que a interação entre a fase de níquel e o suporte é mais forte nos catalisadores suportados em alumina do que no catalisador suportado em nióbia, visto que há um deslocamento dos picos de redução dos catalisadores suportados em alumina para maiores temperaturas. Esse resultado está de acordo com a maior dispersão obtida para os catalisadores suportados em alumina. Além disso, o NiAl-b apresenta a interação mais forte , o que é indicado pela presença de apenas um pico em altas temperaturas (800 ºC) e está relacionado à maior resistência ao processo de sinterização mencionado na análise dos tamanhos de cristalitos por DRX.

Vários autores, tais como Sánchez *et al.* (2010), Rynkowski *et al.* (1993) e Zhu *et al.* (2008), reportam a existência de três tipos de espécies de níquel no suporte de alumina: NiO livre ou bulk, com picos de redução abaixo de 400 ºC, NiO interagindo com a alumina, com picos de redução entre 400 ºC e 690 ºC, e NiO incorporado na alumina para a formação da fase espinélio ($NiAl_2O_4$), com temperaturas de redução acima de 700 ºC.

Para os catalisadores NiAl, NiNbAl e NiAl-b, é possível observar que os picos principais de redução estão centralizados entre 775 ºC e 800 ºC, associados à redução do aluminato de níquel. Picos relacionados ao aluminato de níquel foram observados nos difratogramas para os catalisadores NiAl e NiAl-b. Além disso, a espécie aluminato de níquel pode ser formada em altas temperaturas durante a análise de TPR (CAMACHO RODRIGUES *et al.*, 2003), explicando sua presença no perfil de redução do NiNbAl. Para os catalisadores NiAl e NiNbAl, há também um pico de menor intensidade com máximo em 425 ºC–430 ºC, o qual está relacionado à redução do óxido de níquel que interage com a alumina.

Analisando o catalisador NiNb, dois picos relacionados à redução do NiO são observados no perfil de TPR: o primeiro apresenta um máximo em 435 ºC e o segundo em 510 ºC. O perfil de redução do NiNb apresenta também um pico a 915 ºC, relacionado à redução do suporte, da fase Nb_2O_5 para NbO_2. Mendes et al. (2003) observaram dois picos relacionados à redução da nióbia, o primeiro a 934 ºC e o segundo a 1172 ºC. Como a análise neste trabalho foi conduzida até 1000 ºC, apenas o primeiro pico foi observado.

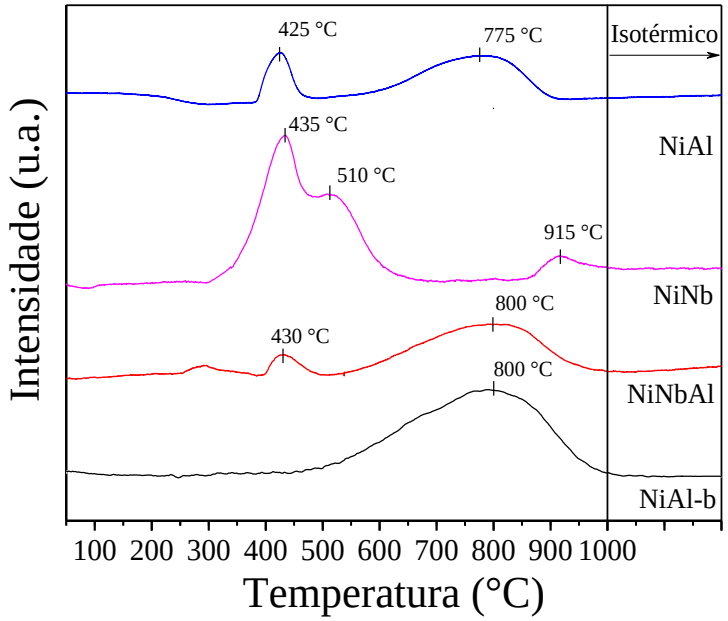


Figura 4.7: Perfis de redução dos catalisadores.

Comparando os graus de redução calculados para os catalisadores NiAl e NiAl-b, apresentados na Tabela 4.4, observa-se que o catalisador NiAl-b apresenta um maior grau de redução (90% para NiAl-b e 60% para NiAl) e interação mais forte com o suporte de alumina, visto que todas as espécies de níquel reduziram em uma faixa de temperatura superior a 500 ºC. Logo, espera-se que a dispersão e a resistência a sinterização sejam maiores no catalisador suportado na alumina sintetizada a partir da boemita, assim como foi observado pelos tamanhos de cristalito de níquel apresentados (Tabela 4.3).

O grau de redução para os catalisadores NiNb (80%) e NiNbAl (80%) foram superiores ao grau de redução do NiAl (60%). Assim, a adição de nióbia no catalisador de alumina melhorou a redutibilidade do catalisador, o que pode estar associado com a prevenção da formação do aluminato de níquel durante a preparação do catalisador, espécie de difícil redutibilidade.

Tabela 4.4: Grau de redução dos catalisadores calculados a partir dos perfis de TPR.

Catalisador	Grau de redução (%)
NiAl	60
NiAl-b	90
NiNb	80
NiNbAl	80

4.5 – Dessorção de NH_3 à temperatura programada (TPD-NH_3)

Os perfis de TPD-NH_3 estão mostrados na Figura 4.8. A literatura classifica picos de dessorção de amônia abaixo de 400 ºC como dessorção de sítios ácidos fracos, enquanto que acima dessa temperatura, os sítios são classificados como fortes (RIBEIRO et al., 2005). Para os catalisadores NiAl e NiAl-b, os perfis de dessorção são similares: a amônia dessorve em uma faixa de temperatura de 100 ºC até 500 ºC e o máximo do pico está localizado aproximadamente em 220 ºC – 230 ºC, indicando a predominância de sítios ácidos fracos.

A adição de nióbia no catalisador NiNbAl desloca o pico de dessorção para temperaturas maiores, com o máximo em 250 ºC e um ombro largo ao redor de 450 ºC, indicando que a nióbia aumenta a força dos sítios ácidos. Para o catalisador NiNb, apenas um pico estreito e isolado é observado em 515 ºC, indicando que neste catalisador há predominância de sítios ácidos fortes.

A Tabela 4.5 mostra a acidez dos catalisadores, expressa como quantidade de NH_3 dessorvida por massa ou por área específica. O catalisador NiAl-b apresenta a maior acidez por massa de catalisador (458,9 μmol NH_3/g_{cat}) e por área (3,1 μmol NH_3/m^2). A acidez por área do catalisador NiNb (2,9 μmol NH_3/m^2) é superior à acidez por área dos catalisadores NiAl (2,2 μmol NH_3/m^2) e NiNbAl (2,3 μmol NH_3/m^2), os quais apresentam aproximadamente a mesma acidez. A acidez por massa obtida para o catalisador NiAl (313 μmol $gcat^{-1}$) está de acordo com o valor reportado por Gandarias *et al.* (2012) para catalisadores de Ni-Cu/Al_2O_3 (330 μmol /g_{cat}). A acidez do catalisador NiNb é próxima ao valor reportado por Silva et al. (2000) para o Nb_2O_5 (2,99 μmol/m^2).

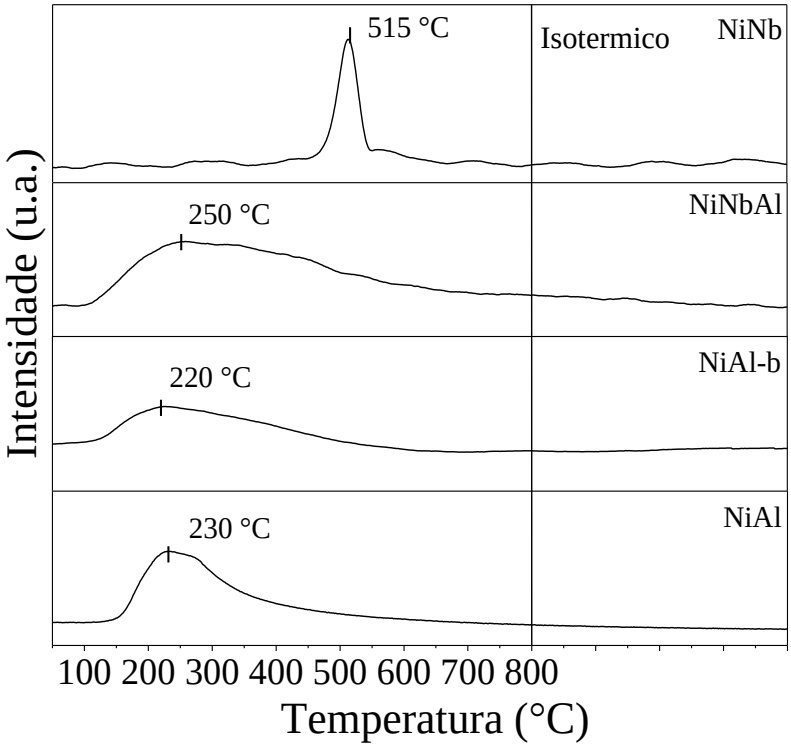


Figura 4.8: Perfis de TPD-NH_3 dos catalisadores calcinados.

Tabela 4.5: Acidez por massa e por área dos catalisadores.

Catalisadores	Acidez total por massa ($\mu mol\ NH_3/g_{cat}$)	Acidez total por área ($\mu mol\ NH_3/m^2$)	Tipo de predominância de força ácida
NiAl	313,5	2,2	Fraco
NiAl-b	458,9	3,1	Fraco
NiNb	60,0	2,9	Forte
NiNbAl	308,7	2,3	Fraco

4.6 – Teste Difusional

O teste difusional é realizado com o objetivo de garantir que todos os dados obtidos nos testes catalíticos são referentes ao regime de controle cinético e não ao regime de controle difusional. Para a realização do teste, fixou-se a velocidade espacial GHSV em 200000 h^{-1} e obteve-se a média das conversões nas primeiras 3 horas de reação a 500 ^{o}C, para diferentes massas do catalisador NiAl. A Figura 4.9 mostra o teste difusional realizado para o catalisador mais ativo, ou seja, para o catalisador NiAl, que apresentou maior conversão na primeira hora de reação. O teste é realizado para o catalisador mais ativo, pois ele apresenta a maior probabilidade de estar limitado pela transferência de massa, desse modo garantindo-se que o mais ativo se encontra livre de limitação difusional, os demais também não serão limitados pela difusão.

Observando o comportamento da curva, percebe-se que a partir de 150 mg, a conversão não varia com a massa, mantendo a mesma velocidade espacial, o que caracteriza que a difusão é rápida e não limita o processo. Dessa forma, a menor massa possível no regime cinético, 150 mg, foi utilizada para os demais testes catalíticos.

O teste em branco com o reator vazio também foi realizado nas mesmas condições dos testes catalíticos e observou-se uma conversão de apenas 10% para o glicerol.

Considerou-se que os catalisadores são um pó muito fino, pois passaram na peneira de 150 Mesh, logo problemas relacionados à limitação pela difusão interna foram desprezados.

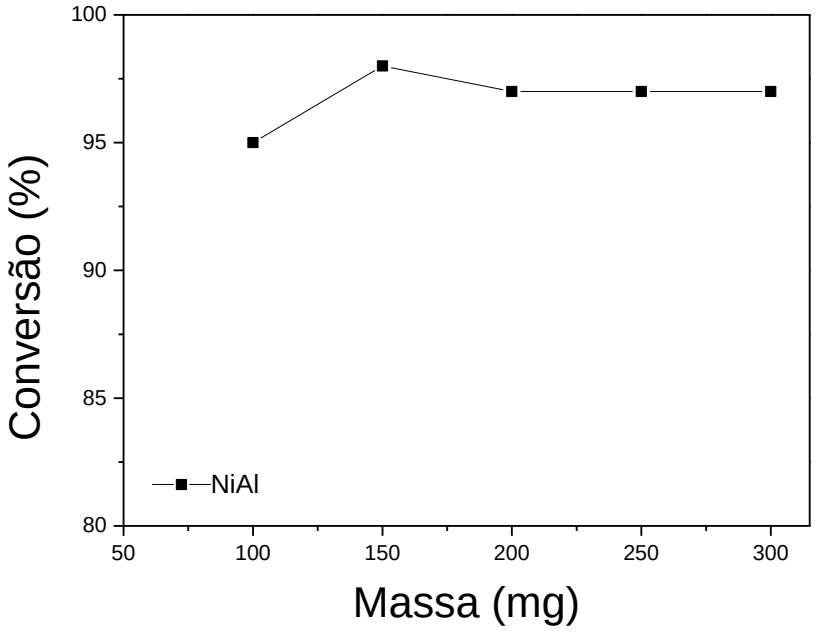


Figura 4.9: Teste difusional para o catalisador NiAl, com GHSV de 200.000 h^{-1} e temperatura de 500 ^{o}C.

4.7 – Testes catalíticos de estabilidade

A Figura 4.10 mostra a conversão de glicerol durante 30 h de reação a 500 ^{o}C. Os catalisadores NiAl e NiAl-b apresentaram praticamente conversão total durante o primeiro dia de reação (até 8 h), enquanto os catalisadores NiNbAl e NiNb apresentaram 90% de conversão. A desativação foi observada após 24 h de reação para os catalisadores suportados em alumina e foi muito mais significativa para o catalisador NiAl. Essa diferença entre os catalisadores de alumina pode estar associada ao maior grau de redução e maior dispersão observada para o NiAl-b, portanto a disponibilidade de sítios ativos de níquel é maior para este catalisador e consequentemente a desativação é menor. O catalisador NiNb também apresentou uma desativação severa após 26 h de reação e o catalisador NiNbAl foi o único que não sofreu o processo de desativação durante todo o período de reação. A desativação desses catalisadores está associada ao processo de sinterização, como mostrado na Tabela 4.3, e à formação de coque, que será avaliada através das análises de TG mostradas posteriormente.

Sanchez et al. (2010) verificaram que catalisadores de níquel suportado em alumina sofreram desativação após 8 h de reforma a vapor do glicerol a 700 ºC, o que está de acordo com a desativação observada neste trabalho. Esses autores associaram a desativação com a formação de eteno, o qual é um precursor da deposição de coque. Além disso, a formação de coque é favorecida em sítios ácidos do catalisador, os quais estão presentes tanto nos suportes de alumina quanto de nióbia.

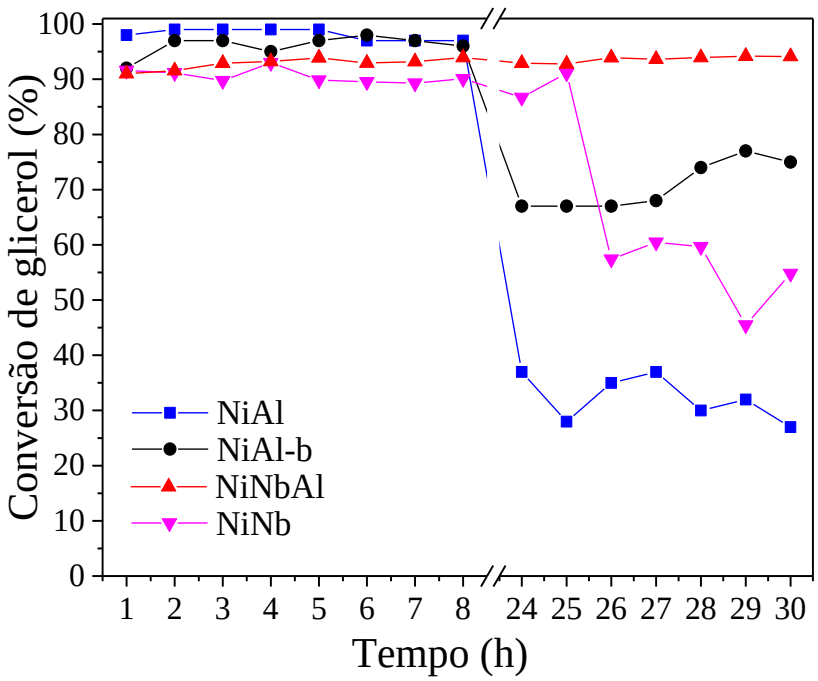


Figura 4.10: Conversão de glicerol dos catalisadores ao longo do tempo de reação.

A conversão de glicerol a gás está apresentada na Figura 4.11 e mostra que apesar da conversão global ser similar para os catalisadores nas primeiras horas de reação, a maior parte do glicerol não é convertida na reação de reforma para os catalisadores NiAl e NiAl-b, mas convertida em reações laterais para formação de coque e subprodutos líquidos (acroleína, acetol e ácido propanóico). Como será mostrado posteriormente, o catalisador NiAl apresentou alta formação de coque e o catalisador NiAl-b apresentou a maior formação de subprodutos líquidos, o que pode ser observado na Tabela 4.6. Já o catalisador NiNbAl apresentou a maior conversão a gás durante todo o período de reação, especialmente a partir de 24 h, com valores próximos a 80 %. O catalisador NiNb apresentou uma diminuição na conversão a gás durante o tempo de reação, o que está de acordo com os decréscimos observados na conversão global, no rendimento de hidrogênio (Figura 4.12) e na taxa de geração de hidrogênio (Figura 4.13).

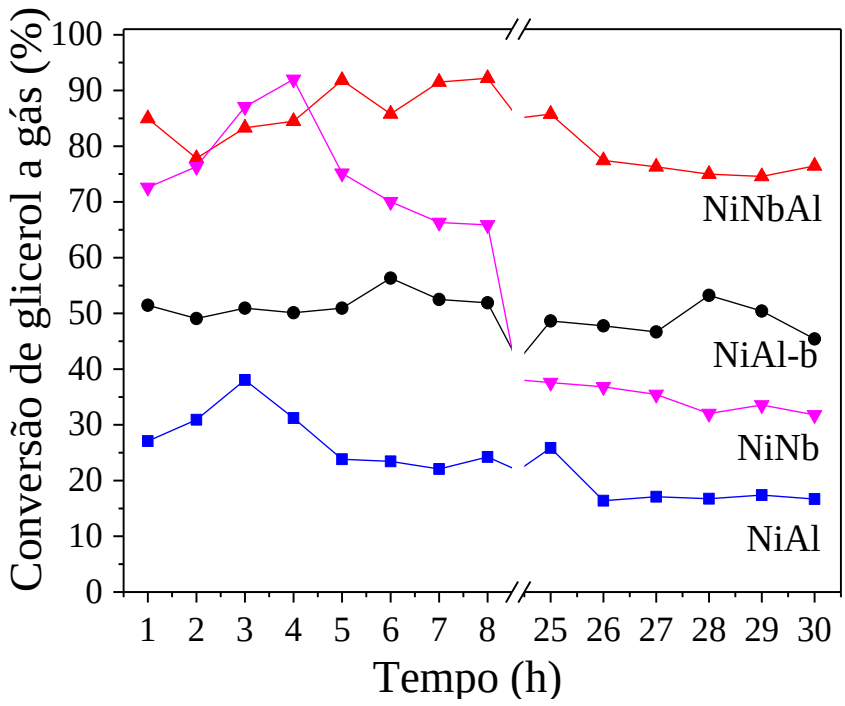


Figura 4.11: Conversão de glicerol a gás para os catalisadores ao longo do tempo.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram, respectivamente, os rendimentos em H_2 e as taxas de formação de H_2 para os catalisadores estudados. O rendimento em H_2 e a taxa de geração de hidrogênio são maiores para o catalisador NiNbAl, o rendimento e taxa médios durante 30 h de reação são aproximadamente 50 % e 9374 μmol H_2/g.min. O alto rendimento e a alta taxa de geração de hidrogênio sugerem uma boa atividade catalítica tanto para a reação de reforma quanto para a reação de shift. O catalisador NiNb apresentou um decréscimo de rendimento de H_2 e taxa após 24 h de reação, o rendimento e taxa médios foram 34 % e 6320 μmol H_2/g.min.

O catalisador NiAl apresentou a pior performance catalítica, tanto em termos de conversão de glicerol quanto em produção de hidrogênio; o rendimento médio em H_2 é apenas 16% e a taxa média de produção é aproximadamente 2720 μmol H_2/g.min. Considerando a alta formação de coque neste catalisador, isso sugere que o hidrogênio está sendo consumido para formação de coque pelas reações de hidrogenação do CO (Eq. 2.12) e do CO_2 (Eq.2.13).

Iriondo *et al.* (2012) estudaram a influência da adição de ZrO_2 como promotor em catalisadores de alumina. Ni/ZrO_2 apresentou o menor rendimento em hidrogênio (< 5 % a 500 ºC), enquanto os catalisadores Ni/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3-xZrO_2 (x = 3,5 – 14,1%) apresentaram rendimento em H_2 na faixa de 50%; o melhor rendimento em H_2 (63%) foi obtido para o catalisador contendo 7% em massa de ZrO_2. Comparando o catalisador suportado em zircônia com o catalisador suportado em nióbia, apresentado neste trabalho, conclui-se que o catalisador de níquel suportado em nióbia apresenta maior rendimento em hidrogênio do que o catalisador de níquel suportado em zircônia. Além disso, a adição de 10 % m/m de Nb_2O_5 na alumina também melhorou o rendimento de

hidrogênio, assim como a adição de 7% m/m de ZrO_2: o rendimento médio de hidrogênio foi 16% para NiAl e 50% para o catalisador NiNbAl. Esse valor é menor do que o valor apresentado para o catalisador modificado com zircônia no estudo citado anteriormente.

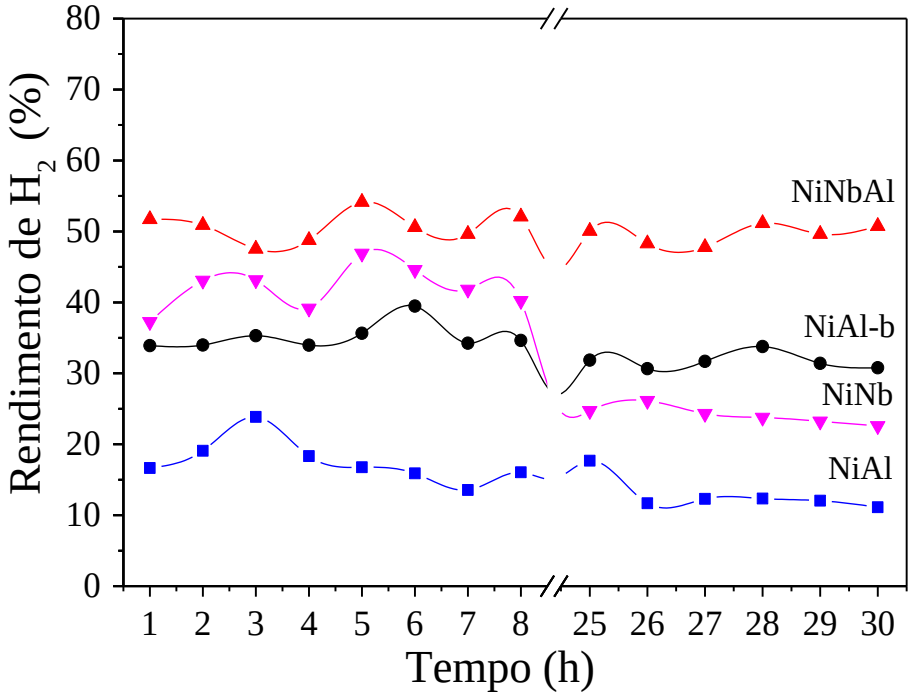


Figura 4.12: Rendimento de H_2 dos catalisadores ao longo do tempo.

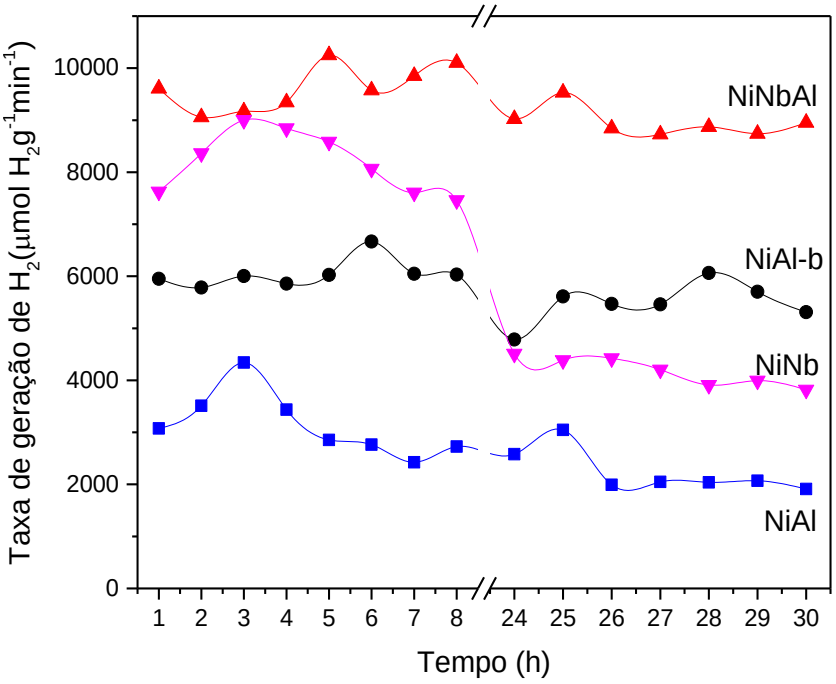


Figura 4.13: Taxa de geração de H_2 dos catalisadores ao longo do tempo de reação.

A seletividade de H_2 é apresentada na Figura 4.14. Como a seletividade deve ser comparada a isoconversão, pode-se comparar as seletividades apenas nas primeiras horas de reação em que as conversões são praticamente iguais entre 90 e 100% para os catalisadores. A seletividade em H_2 na primeira hora de reação segue a seguinte ordem: NiAl-b (66,9%) > NiAl (61,5%) > NiNbAl (60,9%) > NiNb (51,3%). Manfro et al. (2014b) obtiveram seletividade semelhante (65%) para um catalisador de níquel suportado em alumina a 500 ºC. Sánchez *et al.* (2010) obtiveram alta conversão e alta seletividade de H_2 utilizando catalisador de níquel suportado em alumina. Os autores reportaram conversão de glicerol igual a 96,8% após 4 h de reação a 600 ºC e aproximadamente 98,5% de seletividade de H_2, superior a seletividade obtida para o catalisador NiAl nesse estudo, o que deve estar relacionado com a maior temperatura empregada.

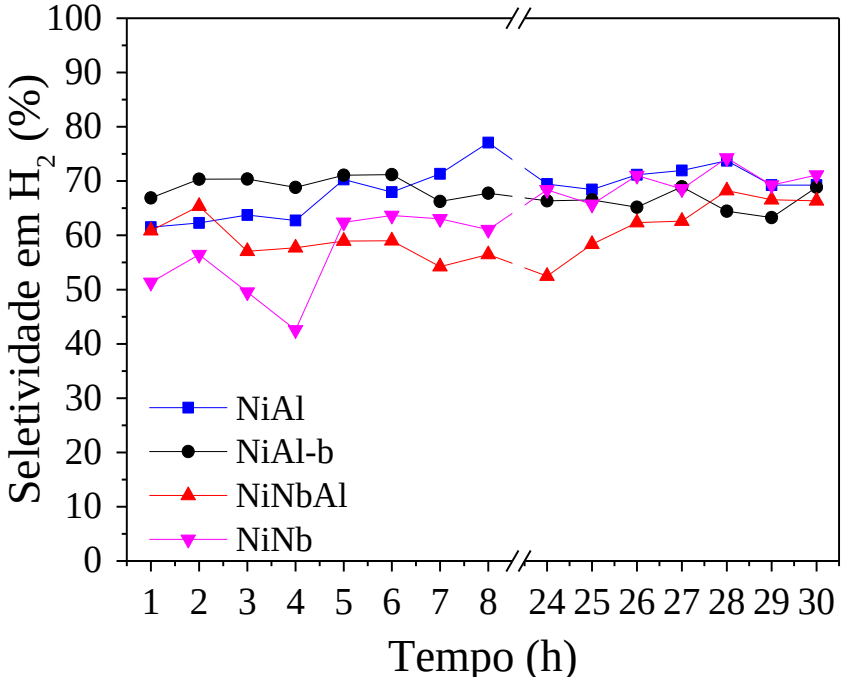


Figura 4.14: Seletividade de H_2 obtida para os catalisadores estudados.

Os rendimentos em CO e CO_2 estão mostrados nas Figuras 4.15 e 4.16, respectivamente. Nas primeiras horas de reação, o catalisador NiNb apresentou o maior rendimento em CO no início da reação, sugerindo que a reação de shift não é favorecida com este catalisador. O catalisador NiNbAl apresentou os maiores rendimentos em CO_2, assim como os maiores rendimentos em H_2 (Figura 4.12), mostrando a maior atividade desse catalisador para a reforma a vapor.

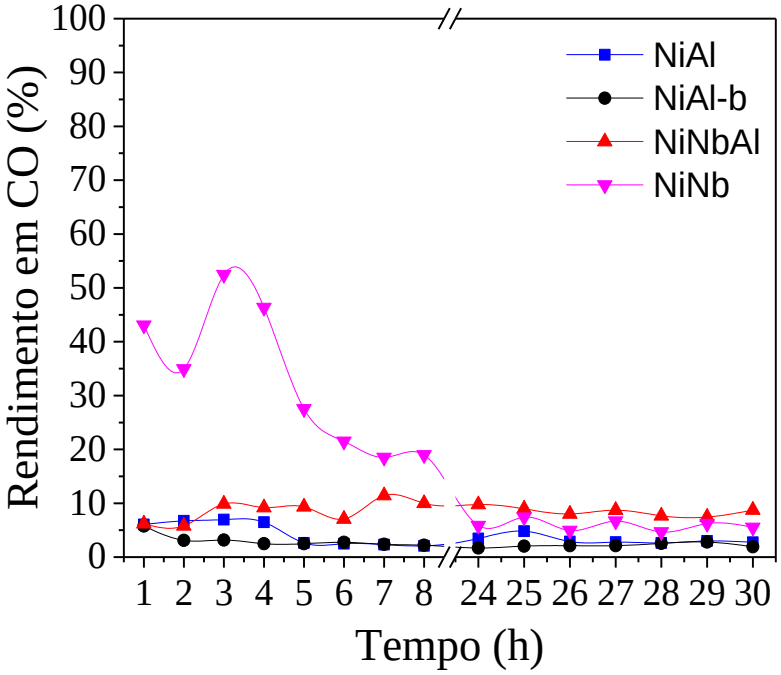


Figura 4.15: Rendimento em CO dos catalisadores.

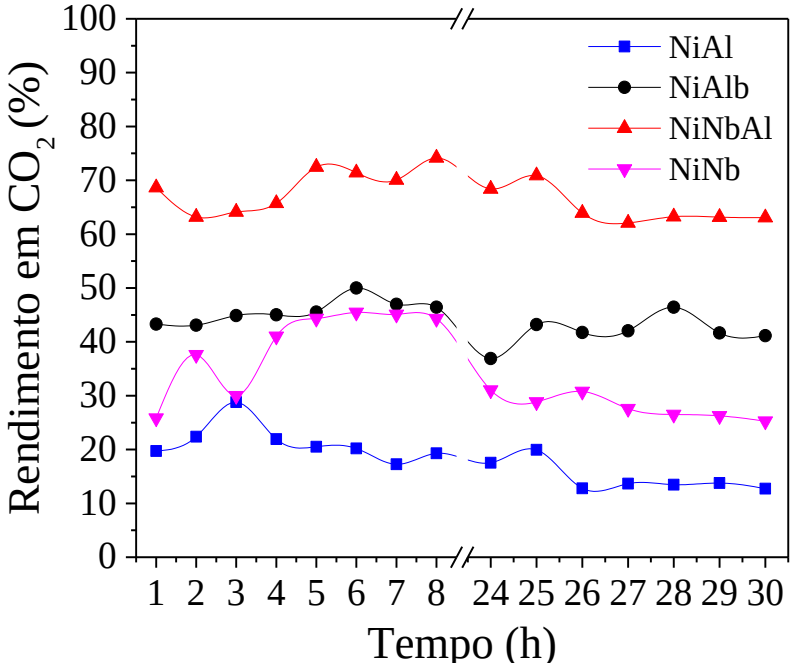


Figura 4.16: Rendimento em CO_2 dos catalisadores.

A Figura 4.17 mostra o rendimento de CH_4 para os catalisadores. O catalisador NiNbAl apresentou o maior rendimento em CH_4, o que acoplado com a maior conversão e rendimento em H_2, indicam que o metano pode estar sendo formado

diretamente pela decomposição do glicerol (Eq.4.1), que também contribui para a geração de hidrogênio.

$$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 2CO + CH_4 + H_2 + 2H_2O \quad \text{(Eq.4.1)}$$

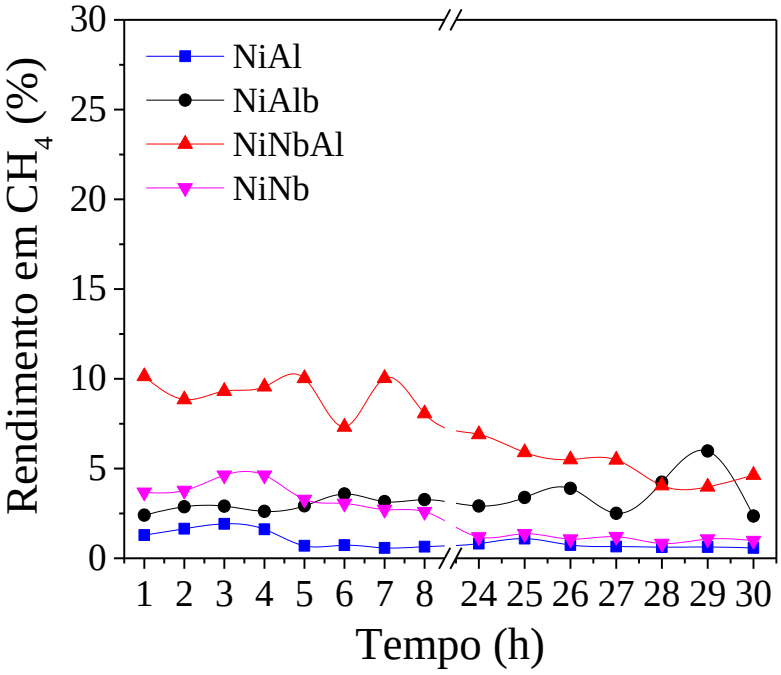


Figura 4.17: Rendimento em CH_4 dos catalisadores.

A Tabela 4.6 mostra o rendimento dos subprodutos líquidos formados no primeiro e no segundo dia de reação. O principal subproduto formado foi a acroleína, especialmente para o catalisador NiAl-b, o qual apresentou o maior rendimento neste subproduto dentre os catalisadores, o que pode ser explicado por sua maior acidez por massa. Por outro lado, os catalisadores NiNb e NiNbAl apresentaram apenas traços de acroleína. O rendimento médio de acroleina no primeiro dia de reação foi 8,6 % para o NiAl-b e 2,7 % para o NiAl. Acroleína e acetol, dois dos subprodutos observados, são formados pela desidratação do glicerol, a qual ocorre principalmente em sítios ácidos dos suportes, como observado por diversos autores (MANFRO et al., 2013b; HAIDER et al., 2012 e ATIA et al. 2011).

Vários autores sugerem que a formação do ácido propanóico ocorre pela oxidação da acroleina em solução aquosa (SATO et al., 2008 e TSUKUDA et al., 2007). Acetol e ácido propanóico também foram observados em quantidade considerável para o catalisador NiAl-b. Os rendimentos desses subprodutos para este catalisador foram 6,7 % e 2,7 %, respectivamente, no primeiro dia de reação, e reduziram no segundo dia. Dessa forma, muitas reações paralelas ocorrem para o catalisador NiAl-b, o que afeta a sua taxa de geração de hidrogênio.

Embora o catalisador NiNb apresente a maior acidez por área, o baixo rendimento em acroleína pode ser explicado pela baixa área específica do suporte, o que reduz a disponibilidade de sítios ácidos para a desidratação. Outra explicação pode estar associada a maior força dos sítios ácidos para o catalisador NiNb, o que pode dificultar a liberação da acroleína e favorecer a formação de coque.

Observa-se ainda pelos dados da Tabela 4.6 que o rendimento em acroleína diminui do primeiro para o segundo dia de reação para os catalisadores NiAl e NiAl-b, o que pode estar associado a formação de coque, que recobre os sítios ácidos do suporte.

Tabela 4.6: Rendimento médio dos subprodutos líquidos (acroleína, acetol e ácido propanóico) no primeiro e no segundo dia de reação para os catalisadores.

Catalisador	R_{acr} (1-8 h)	R_{acr} (24-30 h)	R_{ace} (1-8 h)	R_{ace} (24-30 h)	R_{acp} (1-8 h)	R_{acp} (24-30 h)
NiAl	2,7	0,2	2,5	2,1	Traços	Traços
NiAl-b	8,6	1,0	6,7	2,3	2,7	0,7
NiNbAl	Traços	Traços	1,0	0,9	0,1	0,2
NiNb	Traços	Traços	1,2	2,9	0,3	0,8

4.7.1 – Termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 4.18 mostra os perfis de TG e DTA dos catalisadores após a reação de 30 h. A análise foi realizada sob fluxo de ar, de modo a observar a perda de massa referente à queima do coque depositado. A queima do coque, por ser um fenômeno exotérmico, ocorre com liberação de energia, por isso observam-se picos no DTA voltados para cima que indicam temperatura superior no cadinho com a amostra em comparação com o cadinho vazio de referência.

Os catalisadores NiAl e NiNb perderam aproximadamente 70% da sua massa inicial, o que indica grande formação de coque nesses catalisadores, o que promove a grande desativação observada e o baixo rendimento em H_2, principalmente para o catalisador NiAl. Os catalisadores NiNbAl e NiAl-b apresentaram menor formação de coque, 40% e 30%, respectivamente, o que está diretamente relacionado com a maior dispersão de níquel observada para estes catalisadores, visto que quanto menor o tamanho das partículas de níquel, mais difícil é a formação de coque (LISBOA *et al.*, 2005).

O suporte de nióbia tem a capacidade de remover parte do coque formado, através da sua redução e liberação de oxigênio. Logo, conclui-se que o depósito de coque nesse catalisador ao longo da reação possivelmente foi maior do que o medido na

análise de TG ao fim da reação, o que pode explicar a desativação mais rápida desse catalisador em comparação com os catalisadores suportados em alumina.

Observando-se os picos de DTA, percebe-se que o NiAl-b apresenta o pico mais intenso em temperatura mais baixa (470 ºC) quando comparado aos outros catalisadores, indicando formação preferencial de coque filamentoso, o que corrobora uma desativação menos severa em comparação com o catalisador NiAl. O coque filamentoso, menos prejudicial ao catalisador, apresenta picos de queima em uma faixa de temperatura inferior ao pico de queima do coque amorfo, como reportado na literatura (JACKSON *et al.*, 1981 e QUITETE *et al.*, 2015).

Para os catalisadores NiAl e NiNb, o pico máximo de DTA está aproximadamente a 600-610 ºC, o que indica maior presença de coque amorfo, relacionado a desativação severa sofrida por esses catalisadores. Para o catalisador NiNbAl, é possível observar dois picos do perfil de DTA : o primeiro pico (~ 450 ºC) está relacionado a queima do coque filamentoso e o segundo (~ 600 ºC), relacionado à queima do coque amorfo. Portanto, o NiNbAl apresentou maior presença de coque filamentoso do que os demais catalisadores preparados por precipitação (NiAl e NiNb). Wang e Lu (1998) mostraram que os depósitos de carbono formados durante a reforma de CO_2 do metano são mais ativos no catalisador $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ do que no catalisador Ni/Al_2O_3, com picos de queima em 500-650ºC e 680ºC, respectivamente.

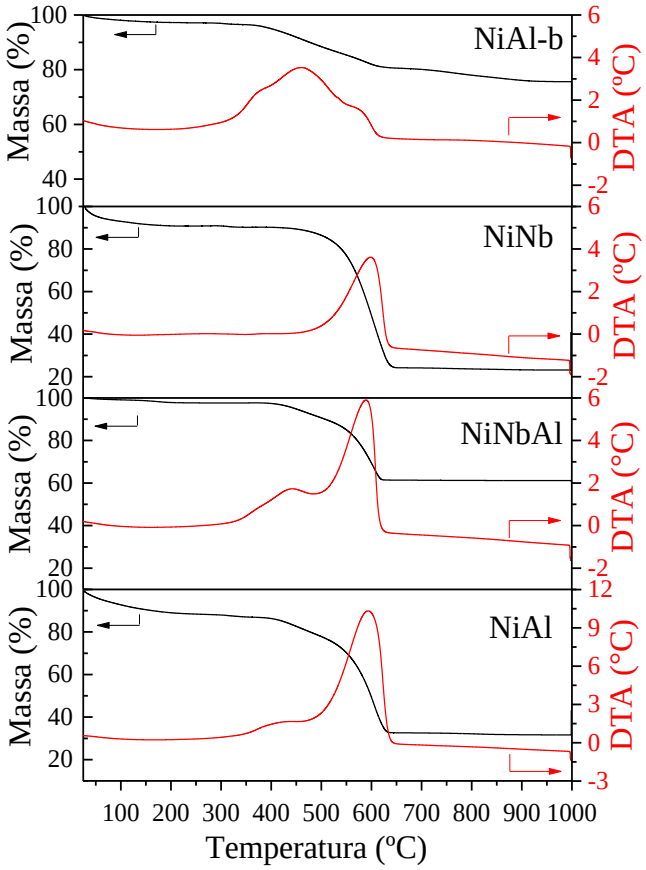


Figura 4.18: Perfis de TGA e DTA dos catalisadores após a reação.

A Tabela 4.7 mostra um resumo das informações discutidas e observadas nos perfis de TGA/DTA dos catalisadores após a reação.

Tabela 4.7: Perda de massa no TGA, temperaturas dos picos de DTA da queima do coque e tipo predominante de coque para os catalisadores após as reações.

Catalisador	Perda de massa (%)	Temperatura Pico 1 (ºC)	Temperatura Pico 2 (ºC)	Temperatura Pico 3 (ºC)	Coque predominante
NiAl	70	450	605	-	Amorfo
NiAl-b	30	400	470	564	Filamentoso
NiNbAl	40	456	600	-	Amorfo
NiNb	70	610	-	-	Amorfo

4.7.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDS)

A Tabela 4.8 mostra uma estimativa qualitativa da composição na superfície dos catalisadores após a reação, obtidas pela técnica de energia dispersiva de raios X. Comparando-se as frações de carbono obtidas pelo EDS e as porcentagens de carbono obtidas pelo TG, observa-se que as composições na superfície são significativamente maiores, o que indica que o coque formado se deposita sobre a superfície do catalisador, englobando as partículas de níquel metálico e do suporte.

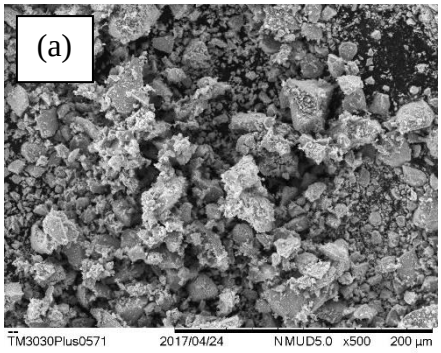
Observa-se ainda que a composição de carbono na superfície é menor para o catalisador NiAl-b em comparação com os demais, logo a deposição de coque superficial é menor sobre esse catalisador.

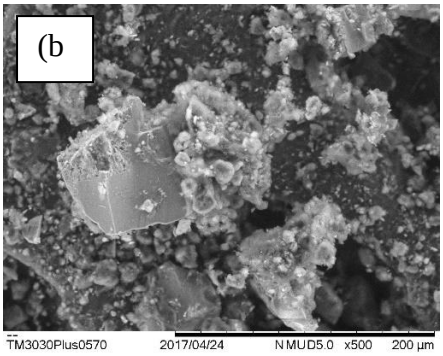
Tabela 4.8: Composição química superficial dos catalisadores após a reação.

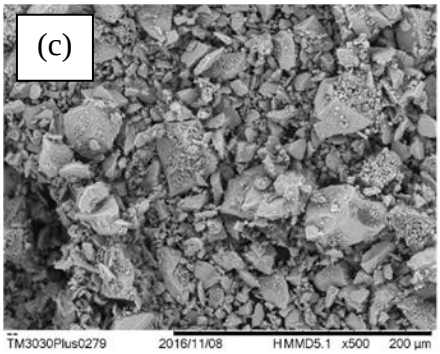
	NiAl usado	NiNb usado	NiNbAl usado	NiAl-b usado
C (%)	90,8	82,9	88,7	51,1
Al (%)	2,0	0	1,7	17,3
O (%)	4,7	7,7	4,1	25,0
Ni (%)	2,0	2,2	4,3	6,0
Si (%)	0,59	0,4	0,6	0,6
Nb (%)	0	6,5	0,7	0

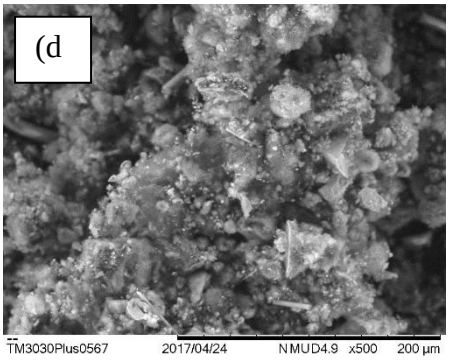
A Figura 4.19 (a-h) mostra a morfologia dos catalisadores antes e após a reação, observada no microscópio eletrônico de varredura (MEV). É possível notar, especialmente para o catalisador NiNb, a deposição de coque amorfo do tipo esponjoso que recobre a superfície do catalisador. A Figura 4.20 (a-d) mostra a morfologia dos catalisadores usados com uma amplificação maior, de modo a observar o coque filamentoso formado durante a reação. A presença do coque filamentoso é mais

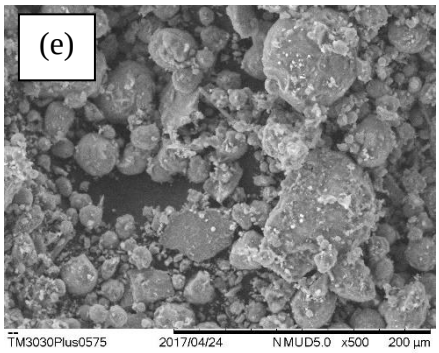
evidente para os catalisadores NiNbAl e NiAl-b, corroborando os resultados obtidos pela análise termogravimétrica.

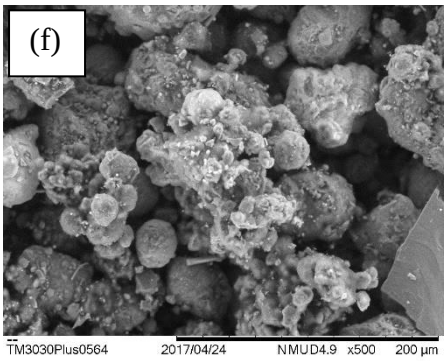


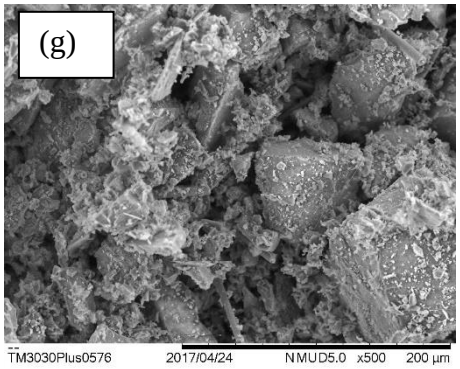












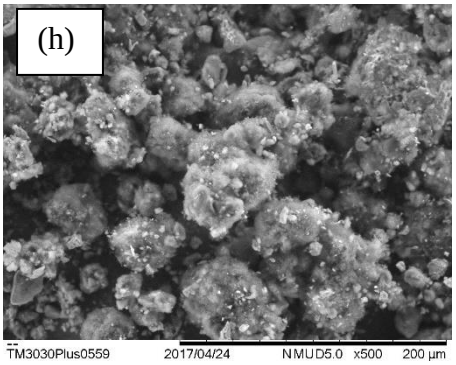


Figura 4.19: Micrografias, com ampliação de 500x, dos catalisadores antes da reação: NiAl (a), NiNb (c), NiAl-b (e) e NiNbAl (g); e após a reação: NiAl (b), NiNb (d), NiAl-b (f) e NiNbAl (h).

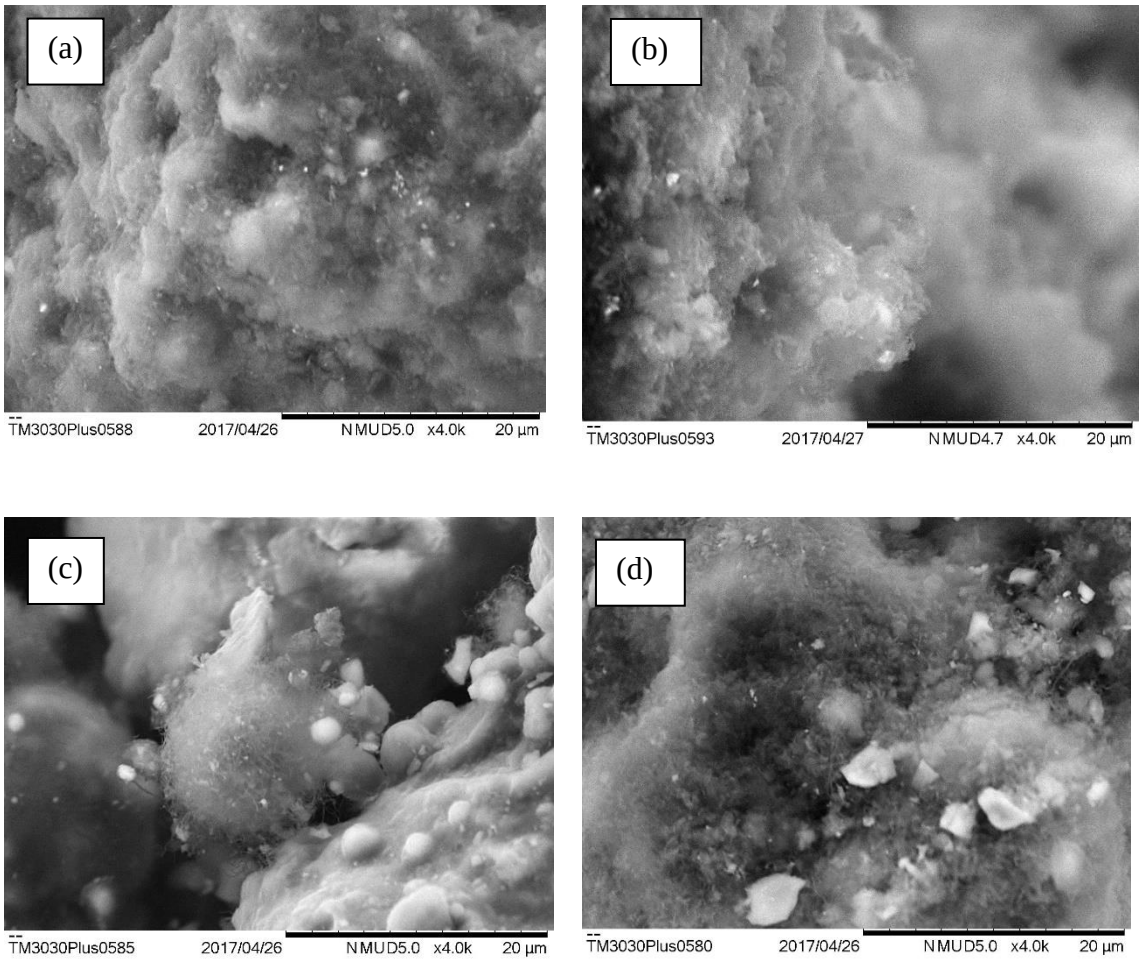


Figura 4.20: Micrografias dos catalisadores após a reação, com ampliação de 4000x: NiAl (a), NiNb (b), NiAl-b (c) e NiNbAl (d).

4.8 – Avaliação do efeito das variáveis de reação

A influência das variáveis velocidade espacial, concentração de glicerol na alimentação e temperatura, sobre o desempenho catalítico do catalisador NiNbAl foi estudada. Este catalisador foi escolhido para uma análise mais profunda, pois apresentou melhor desempenho catalítico no teste de estabilidade de 30 h.

4.8.1 – Avaliação da velocidade espacial

A Figura 4.21 mostra o efeito da velocidade espacial na conversão de glicerol em três condições de temperatura e alimentação de glicerol diferentes: 450 ºC-50% v/v

de glicerol (Condição 1), 450 ºC – 30% v/v de glicerol (Condição 2) e 500 ºC – 30% v/v de glicerol (Condição 3). Como esperado, a conversão diminui com o aumento da velocidade espacial GHSV, principalmente na primeira condição analisada, em que a conversão diminui de 97 % para 26% na faixa de GHSV avaliada. Na segunda condição, a conversão diminui de 90% a 200000 h^{-1} para 63% a 300000 h^{-1} e permanece na faixa de 60-70% para maiores velocidades espaciais. Já na terceira condição, não é possível observar variação expressiva da conversão com a variação da velocidade espacial; a conversão é mantida constante entre 70% e 80% ao longo da faixa estudada.

A Figura 4.22 mostra o efeito da velocidade espacial na conversão a gás nas três condições mencionadas anteriormente. Observa-se que para a primeira condição, a conversão a gás é muito inferior à conversão global para baixas velocidades espaciais, principalmente a 200000 h^{-1}, indicando que a formação de coque é favorecida em baixas velocidades espaciais. Para a segunda condição, observa-se comportamento semelhante, visto que a diferença entre a conversão global e a conversão a gás é maior em menores valores de GHSV. Em contrapartida, a terceira condição apresenta menor diferença entre a conversão global e a conversão a gás para baixas velocidades espaciais, indicando que há menor formação de coque nessa condição, provavelmente devido ao aumento da temperatura, visto que a formação de coque é desfavorecida para altas temperaturas. Entretanto, observa-se que há um decréscimo da conversão a gás com o aumento da velocidade espacial, enquanto a conversão global permanece no mesmo patamar, o que sugere maior formação de subprodutos líquidos para maiores velocidades espaciais. Observa-se ainda que a conversão a gás é sempre maior a 500 ºC do que nas condições avaliadas a 450 ºC, para a mesma velocidade espacial, o que era esperado, pois a reforma a vapor é uma reação endotérmica.

Dessa forma, sugere-se neste trabalho que em baixas velocidades espaciais, as reações laterais de formação de coque são mais significativas, enquanto que para altas velocidades espaciais, as reações laterais de formação de subprodutos líquidos apresentam maior importância.

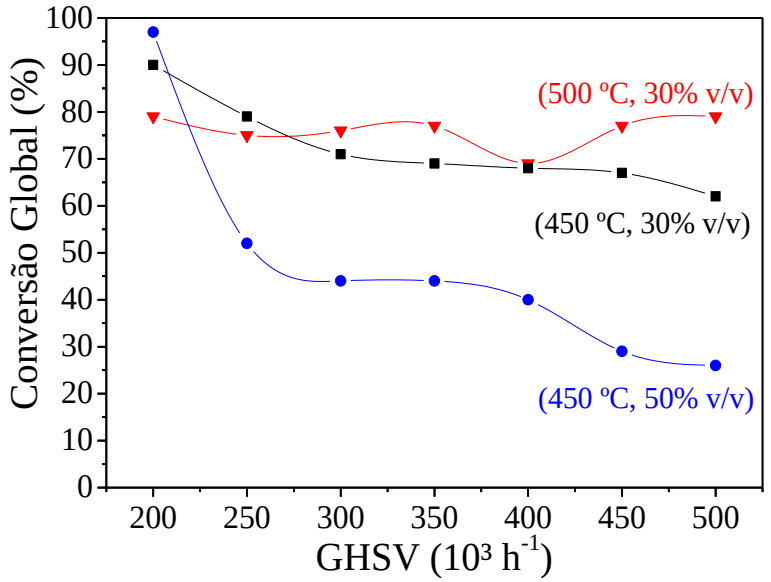


Figura 4.21: Conversão de glicerol em função da velocidade espacial.

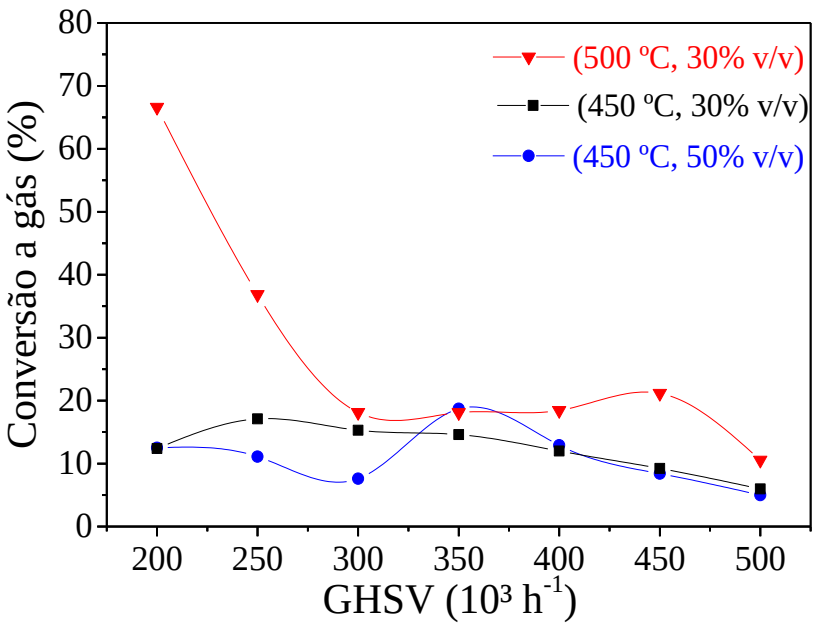


Figura 4.22: Conversão a gás em função da velocidade espacial.

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram o rendimento em hidrogênio e a taxa de geração de hidrogênio, respectivamente, em função da velocidade espacial. Observa-se que há um máximo de rendimento e da taxa em 350000 h^{-1} para a primeira condição analisada; para menores velocidades espaciais a geração de hidrogênio é bastante afetada pela formação de coque e para maiores velocidades espaciais, tanto a conversão global quanto a conversão a gás são prejudicadas, pois o glicerol alimentado passa muito rápido pelo leito catalítico. O rendimento e taxa máximos são 19% e 11772 µmol H_2/g_{cat}.min a 350000 h^{-1}.

A taxa de geração de hidrogênio aumenta até 400000 h^{-1}, para a segunda condição analisada, atingindo um máximo de 3930 µmol H_2/gcat.min e decaindo para velocidades espaciais mais altas. Como o rendimento em H_2 é mantido constante até 400000 h^{-1}, mas a conversão a gás diminui nessa faixa, pode-se inferir que a atividade da reação de shift é aumentada até 400000 h^{-1}, de modo a compensar essa perda de conversão a gás do glicerol. O aumento da atividade de shift é confirmado pelo aumento do rendimento em CO_2 e diminuição do rendimento em CO, como observado na Figura 4.28.

Para a terceira condição, o rendimento em hidrogênio decresce com o aumento da velocidade espacial, como consequência da redução da conversão a gás. O rendimento diminui de 34% a 200000 h^{-1} para 6,4% a 500000 h^{-1}, já a taxa de geração de hidrogênio diminui de 9169 µmol H_2/g_{cat}.min para 4264 µmol H_2/g_{cat}.min, apresentando um aumento entre 300000 h^{-1} a 450000 h^{-1} , o que está de acordo com o aumento da vazão de alimentação de glicerol, mantendo a mesma conversão a gás.

Comparando-se ainda as condições 1 e 2, realizadas na mesma temperatura, observa-se que a taxa de geração de hidrogênio é maior para a alimentação mais concentrada, em todos os pontos, o que é esperado, devido a maior presença de glicerol disponível para reagir e ser convertido em hidrogênio. Já comparando as condições 2 e 3, realizadas com a mesma concentração de alimentação, observa-se que o rendimento e a taxa são maiores para a condição de maior temperatura (500 ºC), visto que a reforma a vapor é uma reação endotérmica e o aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido de formação do hidrogênio.

Wang *et al.* (2013) observaram um decréscimo na reforma a vapor do glicerol para catalisadores de Ni-Mg-Al com o aumento da vazão de alimentação na faixa de 300 a 600 mL/min a 650 ºC , visto que a maior vazão de alimentação leva a uma diminuição do tempo de residência no reator e prejudica a conversão global e a conversão a gás do glicerol. Dave *et al.* (2011) observaram um aumento da conversão de 57% para 82% e do rendimento em H_2 de 24% para 52% a 600 ºC com o aumento do tempo espacial de 0,96 para 1,92 (kg.h)/(kmol), empregando alimentação 10% m/m de solução de glicerol e utilizando catalisador Ni-ZrO_2/CeO_2.

Go *et al.* (2016) avaliaram o efeito do tempo espacial na conversão e rendimento de H_2 a 450ºC, razão água/carbono igual a 6,82, utilizando catalisador Ni-Fe-Ce/Al_2O_3. Os autores observaram que o aumento do tempo espacial de 18,44 para 44,56 g.h/mol aumenta a conversão de glicerol de 42,18% para 75,76% e o rendimento em H_2 de 29,16% para 49,27%. Em contraste, não observaram variação expressiva nas seletividades dos produtos gasosos (H_2, CO, CO_2 e CH_4) na mesma faixa de tempo espacial mencionada.

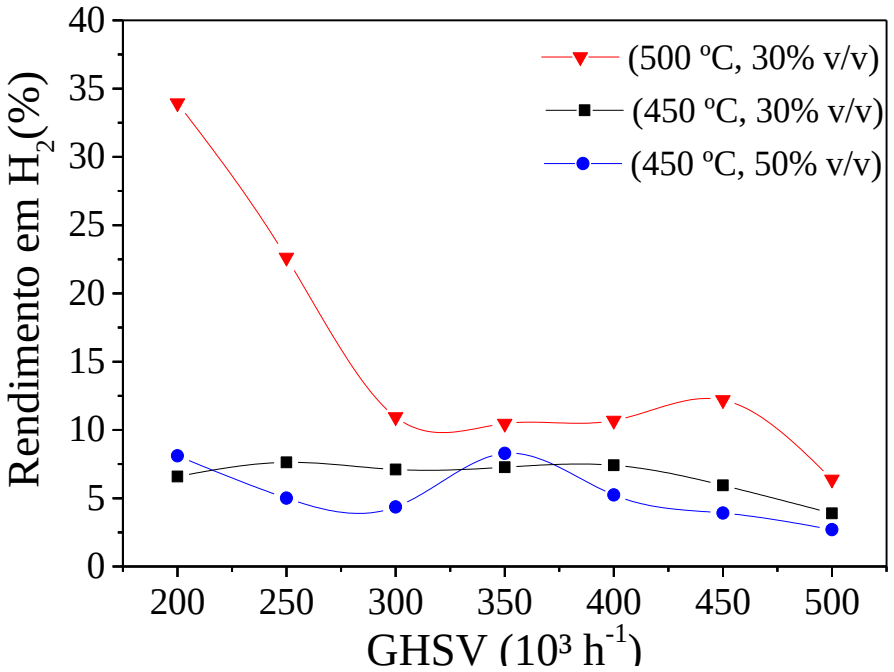


Figura 4.23: Rendimento em H_2 em função da velocidade espacial.

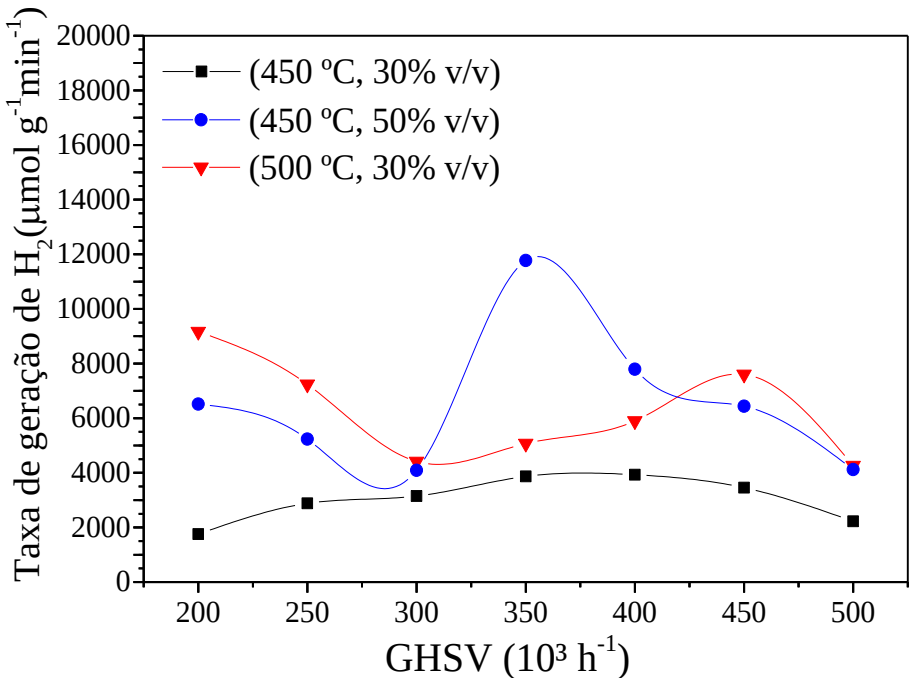


Figura 4.24: Taxa de geração de H_2 em função da velocidade espacial.

A seletividade em hidrogênio é apresentada na Figura 4.25. Observa-se que as seletividades estão na faixa de 50-65% para as condições 2 e 3, em que a alimentação de glicerol é 30 % v/v e na faixa de 35-50% para a alimentação mais concentrada, representada pela condição 1.

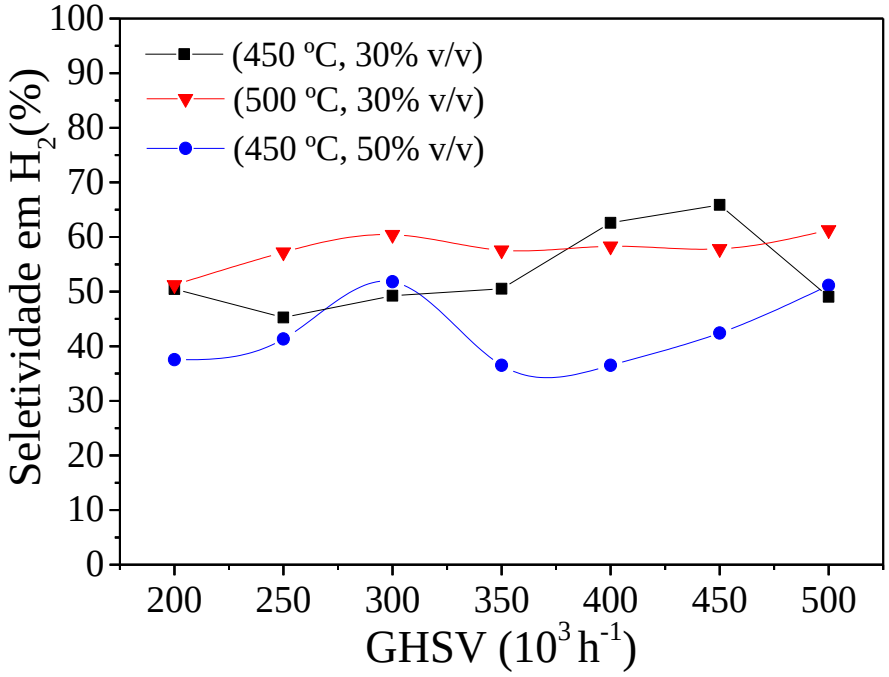


Figura 4.25: Seletividade em hidrogênio em função da velocidade espacial.

A Figura 4.26 mostra o efeito da velocidade espacial nos rendimentos nos gases da reforma a 450 ºC e alimentação de glicerol de 50% v/v. O aumento do rendimento em CO para a velocidade de 350000 h^{-1} é notável, enquanto que a diminuição do rendimento em CO_2 é mais suave, o que sugere que a formação de coque para baixas velocidades espaciais é proveniente da reação de hidrogenação do CO, que contribui para a queda da geração de hidrogênio em baixas velocidades espaciais.

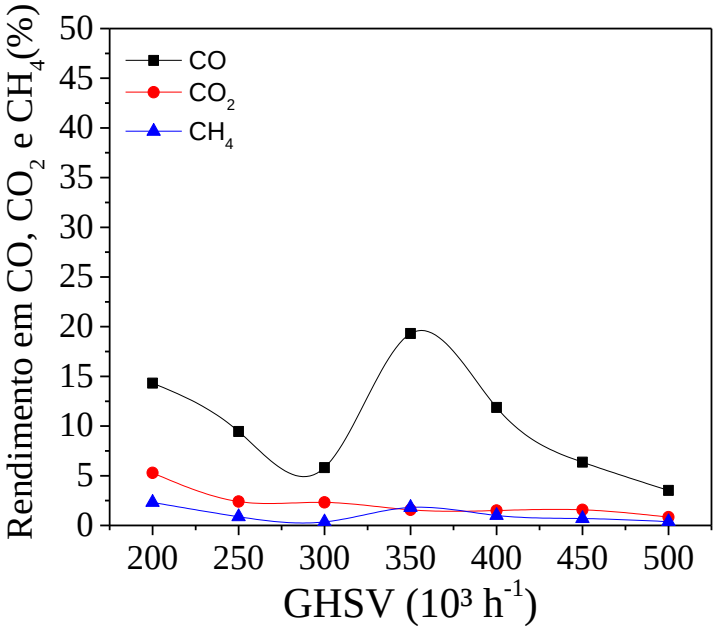


Figura 4.26: Rendimento nos gases da reforma a 450 °C e 50 % v/v de glicerol na alimentação.

O rendimento nos gases da reforma a 450 ºC e 30 % v/v de glicerol está apresentado na Figura 4.27. Observa-se primeiramente que o rendimento em CO a 200000 h^{-1} é menor do que a 250000 h^{-1} já o rendimento em CO_2 é maior, o que indica alto consumo de CO a 200000 h^{-1} para a formação de coque e CO_2 pela reação de desproporcionamento do CO. A partir de 250000 h^{-1} até 400000 h^{-1}, observa-se aumento do rendimento em CO_2, em detrimento do rendimento em CO, o que sugere aumento da atividade da reação de shift até 400000 h^{-1}, em que o rendimento em CO é 7,5 % e o rendimento em CO_2 é aproximadamente 5%. Este aumento da atividade de shift corrobora a diminuição da conversão a gás, sem a redução do rendimento em H_2, como já explicado anteriormente.

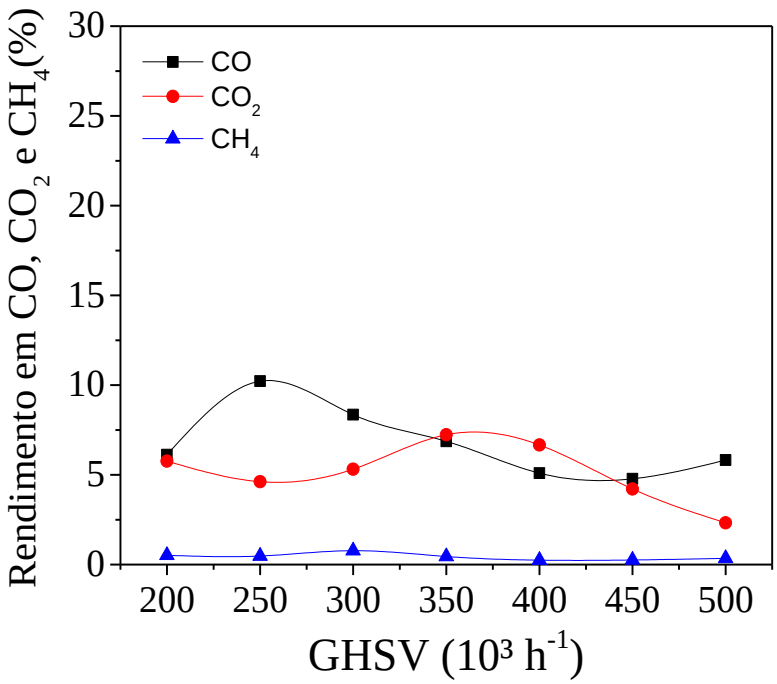


Figura 4.27: Rendimento nos gases da reforma a 450 °C e 30 % v/v de glicerol na alimentação.

A Figura 4.28 mostra o rendimento nos gases da reforma a 500 ºC e 30% v/v de glicerol na alimentação. Os rendimentos em CO, CO_2 e CH_4 reduzem até 300000 h^{-1}, permanecem em um patamar até 450000 h^{-1} e reduzem novamente a 500000 h^{-1}, seguindo o comportamento da conversão a gás. Entretanto, a queda do rendimento em CO é mais expressiva do que a queda no rendimento de CO_2, o que indica maior consumo do CO gerado para formação de CO_2, provavelmente pelo favorecimento da reação de shift com o aumento da velocidade espacial até 300000 h^{-1}.

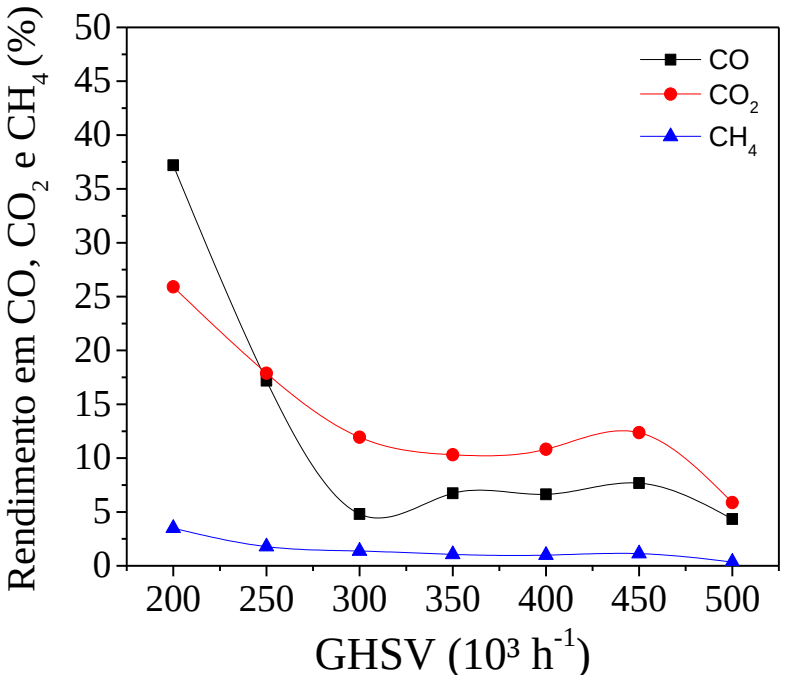


Figura 4.28: Rendimento nos gases da reforma a 500 °C e 30 % v/v de glicerol na alimentação.

Os rendimentos dos subprodutos líquidos, empregando alimentação mais concentrada (50% v/v) de glicerol a 450 ºC são apresentados na Figura 4.29. Nesse caso, nota-se que o subproduto formado em maior quantidade é o acetol, seguido da acroleína e do ácido propanóico, sugerindo que o aumento da concentração de glicerol na alimentação favorece a desidratação da hidroxila intermediária. Observa-se ainda um aumento expressivo do rendimento dos subprodutos líquidos de 200000 h^{-1} para 250000 $^{-1}$, associado a alta formação de coque a 200000 h^{-1}. Além disso, o rendimento do principal subproduto líquido (acetol) diminui com o aumento da velocidade espacial até 350000 $h^{-1,}$ onde atinge seu rendimento mínimo, o que está de acordo com o máximo rendimento em H_2 observado na mesma velocidade espacial. Aumentando a velocidade espacial de 350000 h^{-1} até 500000 h^{-1}, observa-se o aumento da formação dos subprodutos líquidos.

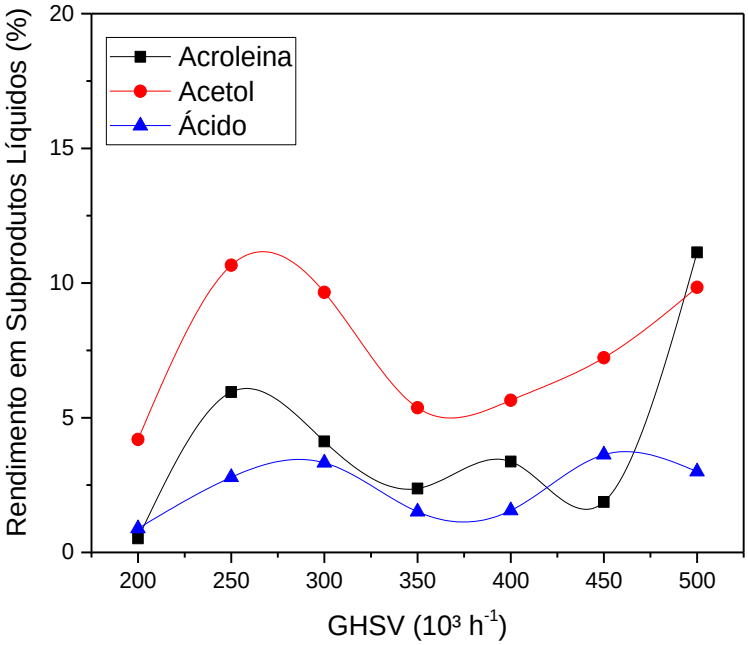


Figura 4.29: Rendimento em subprodutos líquidos a 450 °C e 50% v/v de glicerol.

A Figura 4.30 mostra o rendimento de subprodutos líquidos a 450ºC e 30% v/v de glicerol. Observa-se que a acroleína destaca-se como o principal subproduto, seguida do acetol e do ácido propanóico. O rendimento nos subprodutos aumenta expressivamente de 200000 h^{-1} para 250000 h^{-1}, mantendo-se aproximadamente constante para maiores velocidades espaciais, logo o aumento da velocidade espacial favorece a formação de subprodutos líquidos, o que explica a diferença entre a conversão global e a conversão a gás para altas velocidades espaciais.

Pompeo *et al.* (2010) estudaram o efeito do tempo espacial na performance do catalisador Pt/SiO_2 a 350 ºC e observaram que em baixos tempos espaciais/altas velocidades espaciais, a conversão de glicerol diminui, no entanto, aumenta a conversão a subprodutos líquidos. Para tempos espaciais acima de 1,5 minutos, a conversão é total e a conversão a subprodutos líquidos é próxima de zero.

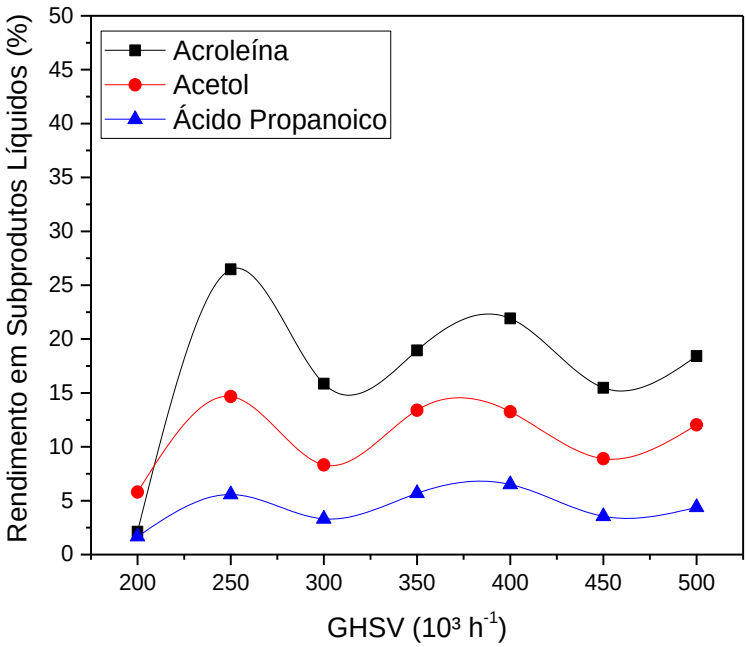


Figura 4.30: Rendimento em subprodutos líquidos a 450 °C e 30% v/v de glicerol.

A Figura 4.31 mostra o rendimento de subprodutos líquidos a 500ºC e empregando uma alimentação de 30% v/v de glicerol. Observa-se, primeiramente, que o rendimento dos subprodutos é inferior aos rendimentos a 450 ºC com a mesma alimentação de glicerol (Figura 4.30), o que sugere redução da formação de subprodutos com o aumento da temperatura. Além disso, os aumentos dos rendimentos de 250000 h^{-1} para 300000 h^{-1} e de 450000h^{-1} para 500000 h^{-1}, podem ser associados às quedas da conversão a gás observadas nessas velocidades espaciais.

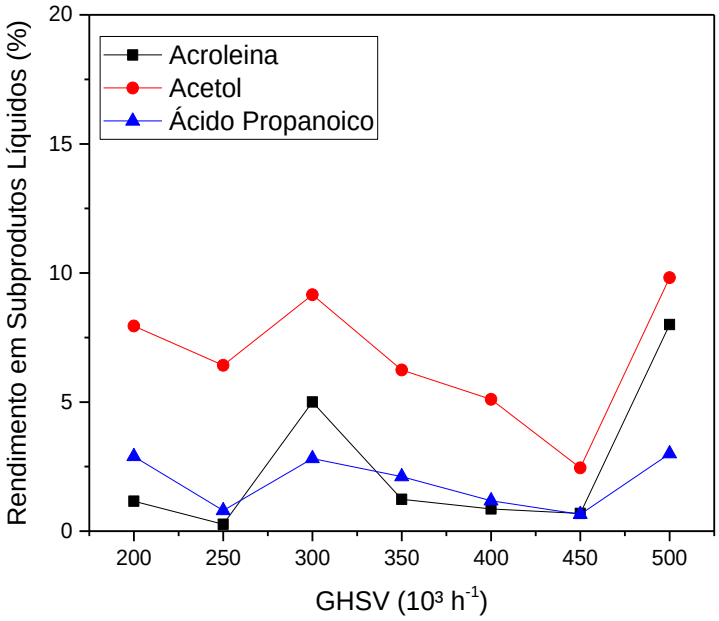


Figura 4.31: Rendimento em subprodutos líquidos a 500 °C e 30% v/v de glicerol.

4.8.2 – Avaliação da concentração inicial de glicerol

O efeito da concentração inicial do glicerol foi avaliado na temperatura de 450 ºC e velocidade espacial de 500000 h^{-1}. A alta velocidade espacial foi empregada com o intuito de reduzir a formação de coque que está associada à desativação do catalisador, o que causaria mascaramento da ordem calculada na modelagem cinética. A temperatura de 450ºC, menor do que a temperatura utilizada nos testes de estabilidade, foi utilizada com o intuito de reduzir a conversão do glicerol, impedindo que a conversão fosse total em todos os pontos analisados.

As Figuras 4.32 e 4.33 mostram a diminuição da conversão global e da conversão a gás, respectivamente, com o aumento da concentração de glicerol na alimentação, o que é previsto pela termodinâmica da reação. O excesso de água na alimentação desloca o equilíbrio da reação de reforma no sentido da formação dos produtos. A conversão global diminui de 95% para 25% e a conversão a gás diminui de 10% para 5%. Observa-se ainda uma grande disparidade entre os valores de conversão global e conversão a gás, o que indica alta formação de subprodutos líquidos para essa faixa de condição analisada.

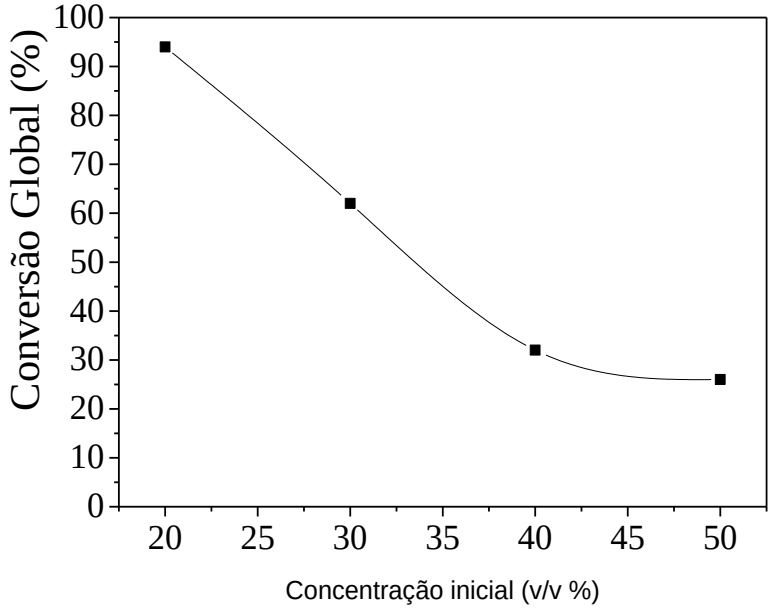


Figura 4.32: Efeito da concentração inicial de glicerol na conversão a 450 °C e 500000 h^{-1}.

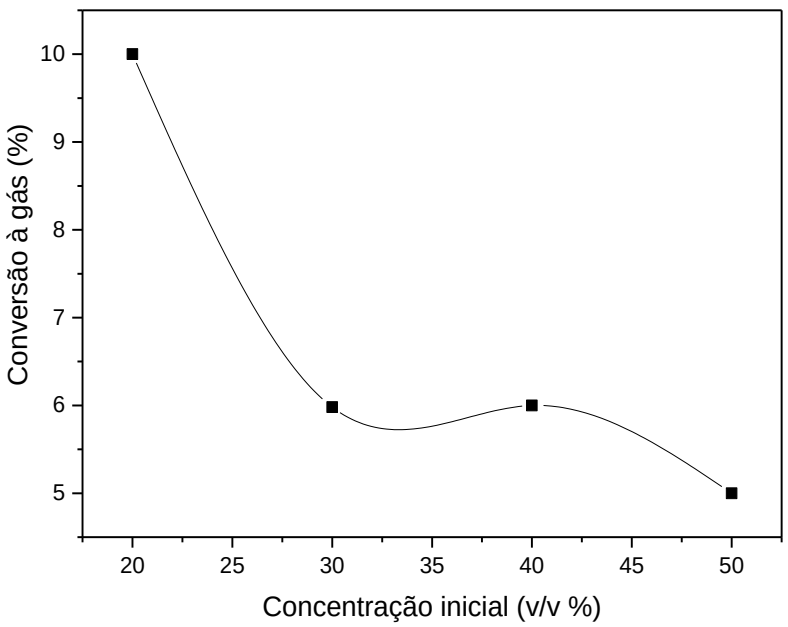


Figura 4.33: Efeito da concentração inicial de glicerol na conversão a gás a 450 °C e 500000 h^{-1}.

O rendimento e taxa de geração de hidrogênio são mostrados nas Figuras 4.34 e 4.35. O rendimento diminui de 6,2% para 2,7%, acompanhando a redução na conversão a gás, enquanto a taxa de geração de hidrogênio aumenta de 2100 para 4170 μmols H_2/gcat.min o que está associado ao aumento da quantidade de glicerol disponível para a geração de hidrogênio. O aumento da taxa é mais expressivo na variação de 30% para 40% v/v de glicerol na alimentação.

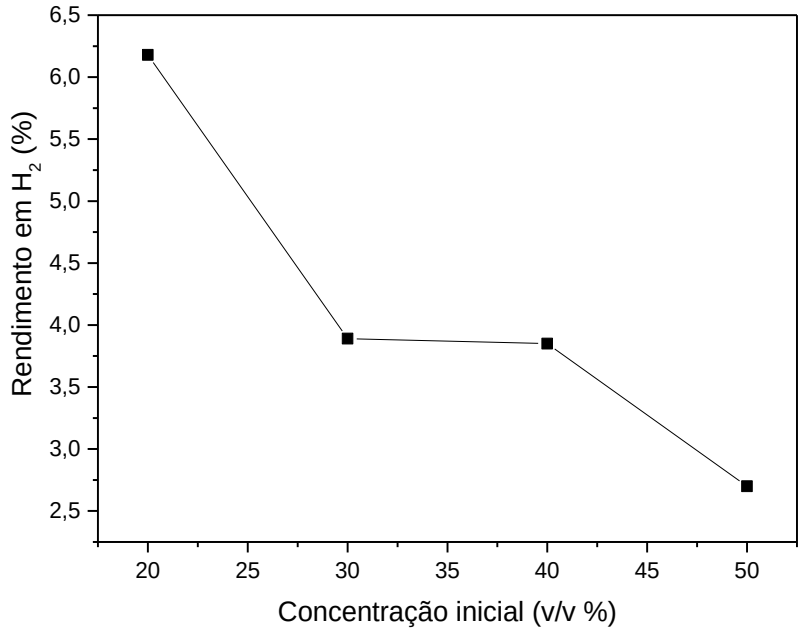


Figura 4.34: Efeito da concentração inicial de glicerol no rendimento em H_2 a 450 °C e 500000 h^{-1}.

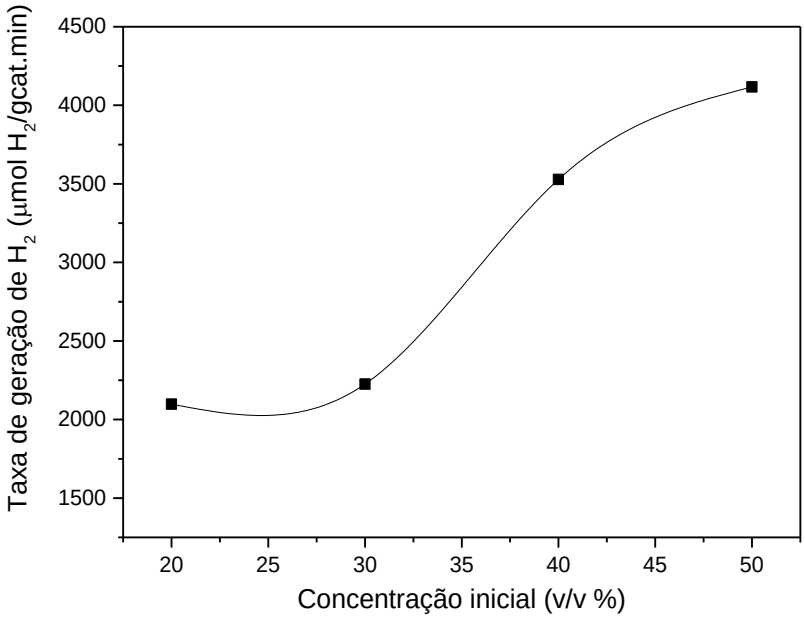


Figura 4.35: Efeito da concentração inicial de glicerol na taxa de geração de H_2 a 450 °C e 500000 h^{-1}

A seletividade em H_2 apresentada na Figura 4.36 está entre 50 e 65% na faixa estudada de alimentação de glicerol. A Figura 4.37 mostra o rendimento nos gases de reforma, na qual observa-se a diminuição do rendimento em CO_2 para alimentações mais concentradas em glicerol, enquanto o rendimento em CO permanece estável na faixa estudada. Além disso, observa-se um aumento no rendimento em metano, o que indica que o CO formado está menos propenso a reagir com a água pela reação de shift para alimentações muito concentradas, nessas condições o CO reage preferencialmente com o hidrogênio para a formação de metano, o que corrobora a queda no rendimento em hidrogênio observada.

Segundo Rodriguez *et al.* (2017), espera-se uma discrepância entre o dado experimental e o dado do equilíbrio termodinâmico da concentração de hidrogênio em razões água/glicerol baixas, devido a pirólise excessiva do glicerol, contribuindo para a redução no rendimento em H_2 e aumento do rendimento de reações paralelas para a formação de metano, CO_2 e deposição de espécies carbonáceas.

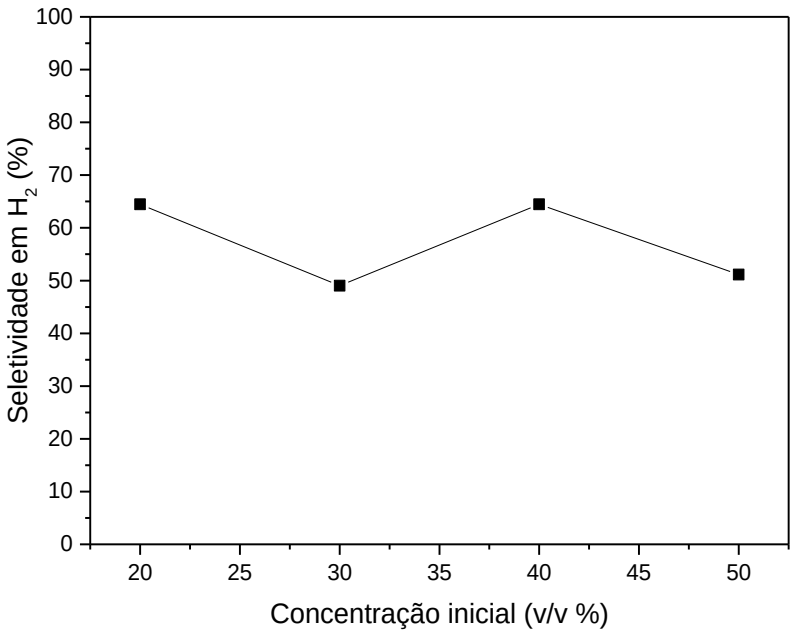


Figura 4.36: Seletividade em H_2 em função da alimentação de glicerol.

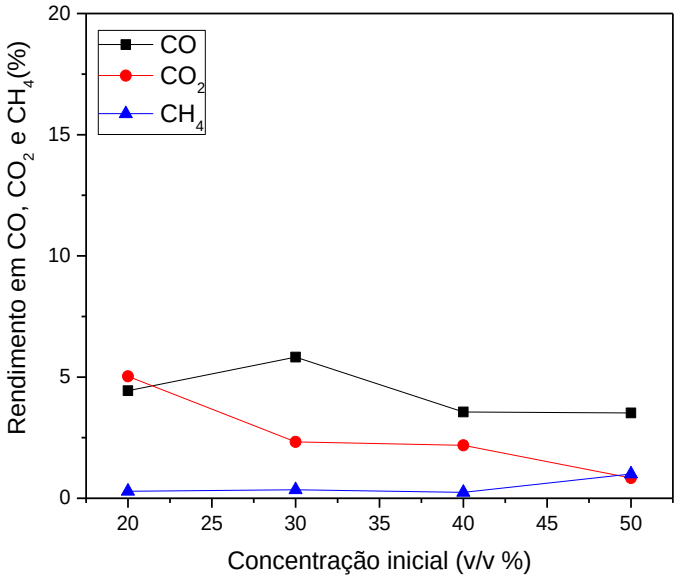


Figura 4.37: Rendimento nos gases da reforma em função da alimentação de glicerol.

A Figura 4.38 mostra o rendimento em subprodutos líquidos em função da alimentação de glicerol. Observando a figura, nota-se que a formação de acroleina e acetol é favorecida em concentrações mais baixas na alimentação, o aumento da concentração de alimentação reduz o rendimento em acroleina de 30% a 20% v/v para 8% a 50% v/v e reduz o rendimento em acetol de 33% para 10% na mesma faixa. Isso explica a grande diferença observada entre a conversão global e a conversão a gás, principalmente para alimentação menos concentrada.

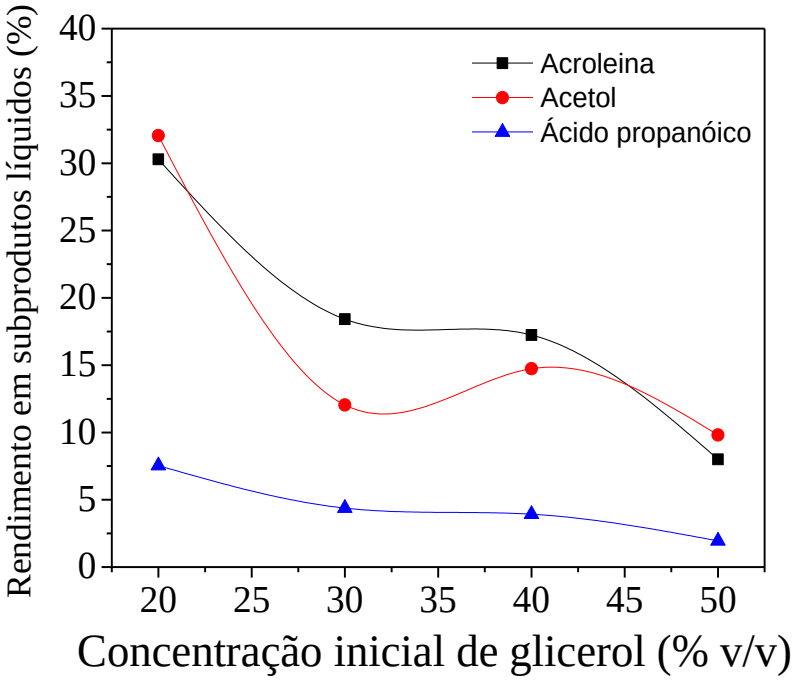


Figura 4.38: Rendimento em subprodutos líquidos em função da alimentação de glicerol.

4.8. 3 – Avaliação da temperatura

Os resultados termodinâmicos revelam que o rendimento na geração de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura, assim como a conversão global e a conversão a gás do glicerol, visto que a reação de reforma é altamente endotérmica. A quebra das ligações C-H presentes no glicerol e em outros compostos intermediários é favorecida em maiores temperaturas (PATEL *et al.*, 2007). Tal comportamento também é observado nas Figuras 4.39, 4.40 e 4.41 que mostram a conversão global e conversão a gás, rendimento e seletividade em H_2 e taxa de geração de hidrogênio, respectivamente.

A conversão global aumenta de 44% a 450 ºC até 87% a 650 ºC, assim como a conversão a gás de 7,6% a 450 ºC até 83% a 650 ºC. Observa-se ainda que a diferença entre a conversão global e a conversão a gás é diminuída para maiores temperaturas, o que indica que o aumento da temperatura reduz a formação de coque e a formação de subprodutos líquidos. Os maiores valores de rendimento em H_2 e taxa de geração de H_2 foram obtidos a 650 ºC, iguais a 44% e 43436 µmol H_2/gcat.min respectivamente. Já a seletividade em H_2 permanece aproximadamente constante na faixa estudada.

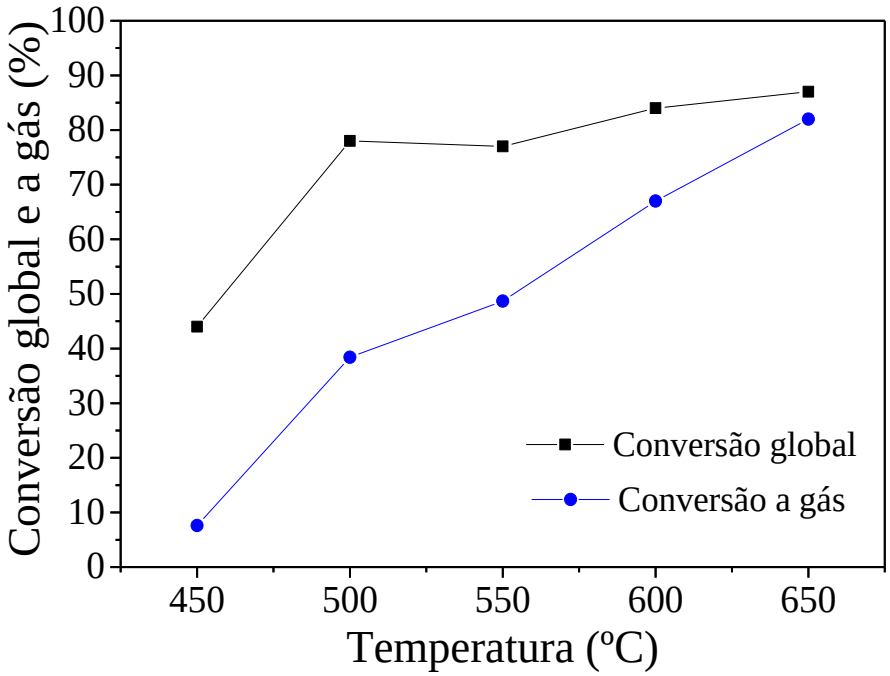


Figura 4.39: Efeito da temperatura na conversão global e na conversão a gás, empregando velocidade espacial igual a 300000 h^{-1} e alimentação de 50% v/v de glicerol.

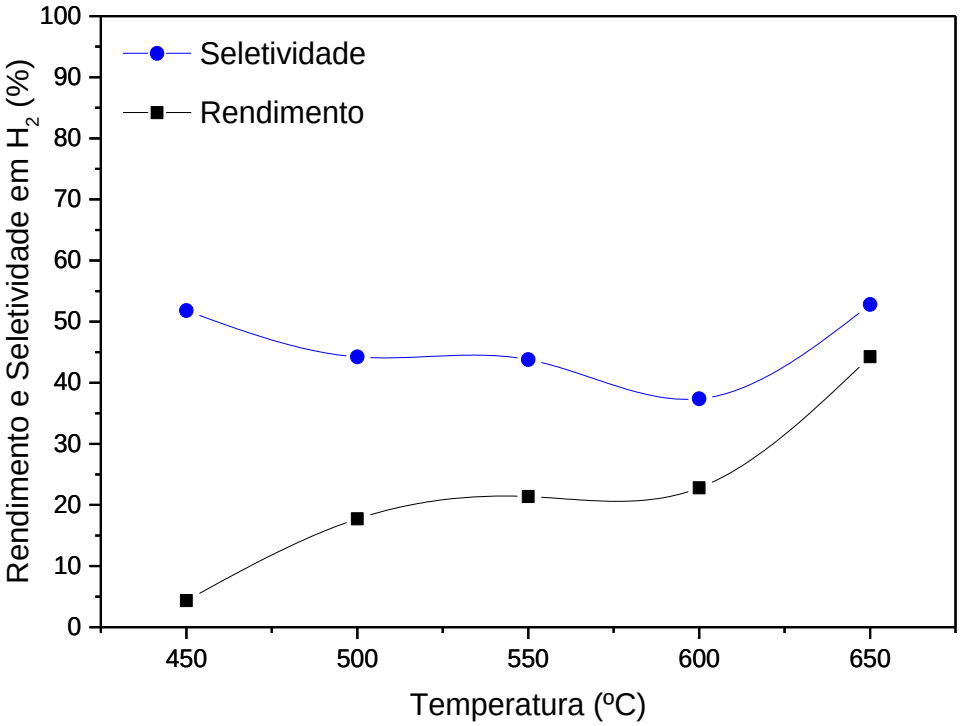


Figura 4.40: Efeito da temperatura no rendimento e seletividade em H_2, empregando velocidade espacial igual a 300000 h^{-1} e alimentação de 50% v/v de glicerol.

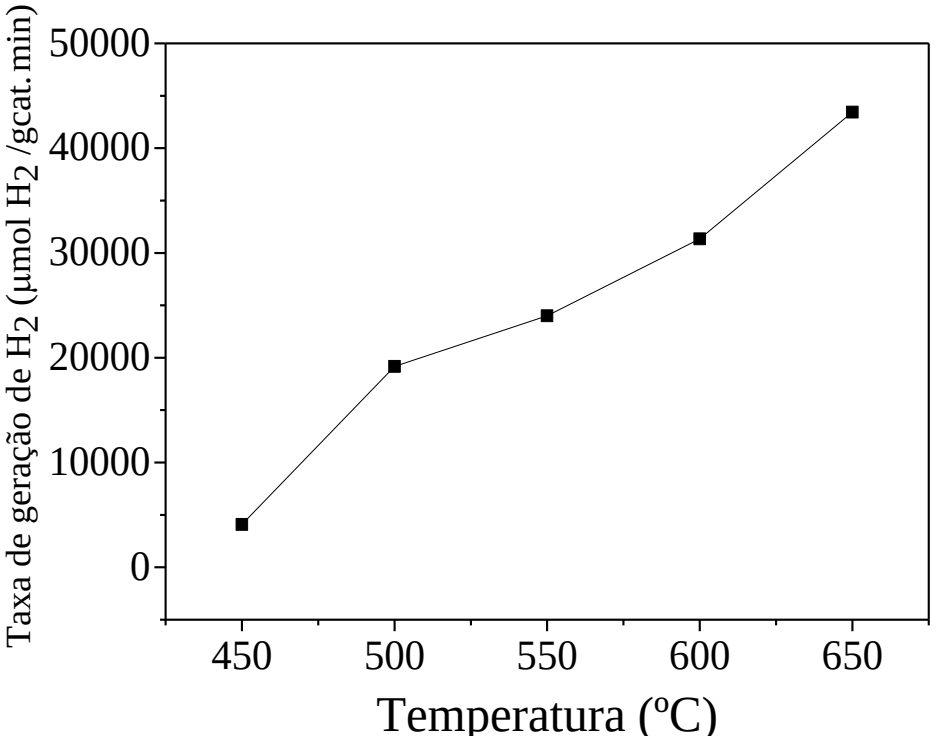


Figura 4.41: Efeito da temperatura na taxa de geração de H_2, empregando velocidade espacial igual a 300000 h^{-1} e alimentação de 50% v/v de glicerol.

O perfil de rendimento dos gases da reforma, apresentado na Figura 4.42, mostra aumento tanto do rendimento em CO_2 quanto de CO para maiores temperaturas, o que pode ser explicado pelo aumento da conversão a gás, além disso, nota-se que o aumento do CO é mais expressivo que o aumento do CO_2, o que está associado a exotermicidade da reação de shift.

De acordo com Rodriguez *et al.* (2017), a concentração de CO_2 no gás efluente aumenta com o aumento da temperatura, devido a inibição da adsorção exotérmica do CO_2, no entanto o efeito da temperatura no aumento da concentração do CO é maior, devido a redução da constante de equilíbrio da reação de shift. Assim, o aumento da concentração de CO é maior do que o aumento correspondente na concentração de CO_2 com o aumento da temperatura.

O rendimento em CH_4 pode ser considerado constante na faixa de temperatura estudada, entre 0 e 5%. O baixo rendimento em metano sugere que a atividade para as reações de metanação é baixa nessa faixa de temperatura.

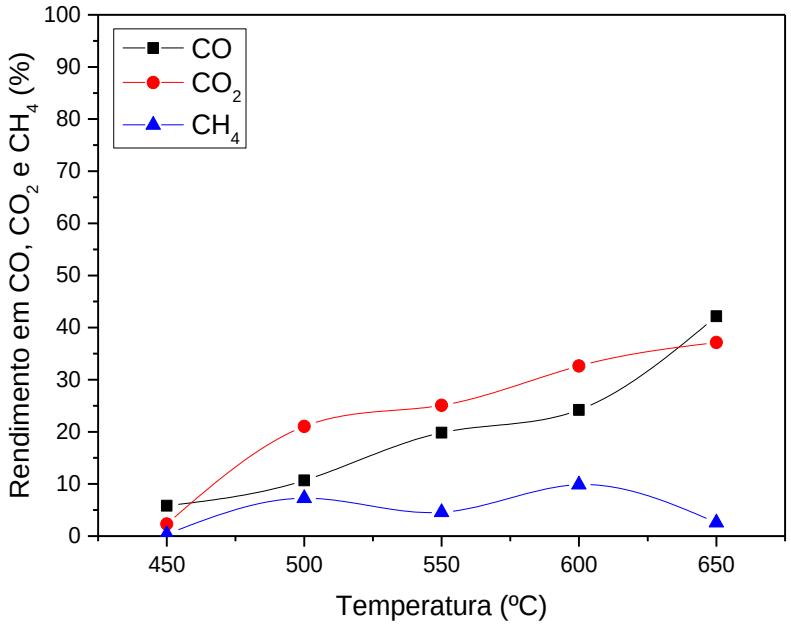


Figura 4.42: Efeito da temperatura no rendimento dos gases da reforma, empregando velocidade espacial igual a 300000 h^{-1} e alimentação de 50% v/v de glicerol.

A Tabela 4.9 mostra os rendimentos nos subprodutos líquidos observados, acroleína, acetol e ácido propanóico. Observa-se uma expressiva redução de subprodutos para maiores temperaturas, além disso para temperaturas acima de 600 ºC, apenas traços dos subprodutos foram observados. Estes dados estão de acordo com o aumento da conversão a gás e redução da diferença entre conversão global e conversão a gás para maiores temperaturas.

Tabela 4.9: Efeito da temperatura nos rendimentos dos subprodutos líquidos.

Temperatura (ºC)	Rendimento Acroleína (%)	Rendimento Acetol (%)	Rendimento Ácido Propanóico(%)
450	5,00	9,15	2,81
500	0,23	2,55	0,72
550	0,08	2,17	0,55
600	Traços	Traços	Traços
650	Traços	Traços	Traços

4.9 – Modelagem Cinética

Na primeira abordagem, o modelo adotado foi um modelo de Lei de potências considerando excesso de água. As Figuras 4.43 (A) e (B) apresentam os ajustes lineares para a determinação da ordem em relação ao glicerol e a energia de ativação, respectivamente. As equações das retas estão apresentadas na Tabela 4.10, onde é possível observar um bom ajuste linear, visto que os coeficientes de determinação R^2 são próximos de 1. A ordem de reação e a energia de ativação obtidas pelos coeficientes angulares das retas foram, respectivamente, 0,4 e 32,87 kJ/mol, além disso a partir do

coeficiente linear da reta proveniente da linearização da equação de Arrhenius, obteve-se o fator pré-exponencial igual a 33,64 $mol^{0.6}.L^{0.4}/gcat.h$. Pant *et al.* (2011) e Go *et al.* (2015) obtiveram energias de ativação iguais a 36,5 kJ/mol e 32,5 kJ/mol, respectivamente, para catalisadores de níquel, valores similares ao observado neste trabalho. As Tabelas 4.11 e 4.12 apresentam os dados utilizados para obtenção das retas.

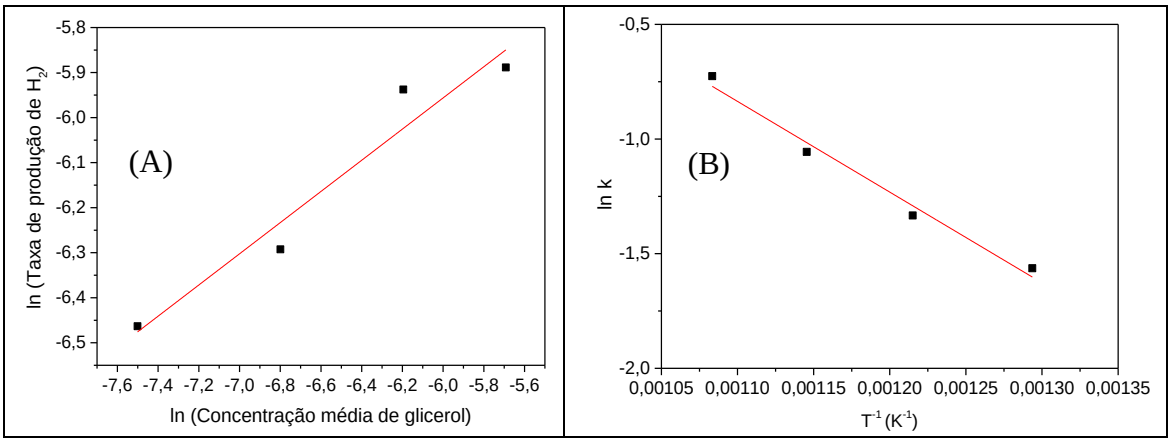


Figura 4.43: Linearização para determinação da ordem (A) e linearização de Arrhenius (B) na primeira abordagem.

Tabela 4.10: Retas obtidas na primeira abordagem de modelagem para determinação da ordem e dos parâmetros de Arrhenius, respectivamente.

Reta 1	R^2	Ordem	
Y=0,4*X-3,23	0,93	0,4	
Reta 2		Energia de Ativação (kJ/mol)	Ko ($mol^{0.6}.L^{0.4}/gcat.h$)
Y= -3955,96*X + 3,52	0,97	32,87 kJ/mol	33,64

Tabela 4.11: Dados usados para obtenção da Reta 1.

$C_G^{entrada}$ (mol/L)	$C_G^{saída}$ (mol/L)	$\hat{C}_G$(mol/L)	Ln ($\hat{C}_G$)	$r_{Hidrogênio}$ (mol H_2/gcat.min)	Ln($r_{hidrogênio}$)
0,00107121	3,3785E-05	0,0005525	-7,501057	0,002098	-6,166754
0,00185669	0,00037275	0,001114722	-6,799149	0,002391	-6,036043
0,00286977	0,00120877	0,002039273	-6,195161	0,003528	-5,647016
0,00463387	0,00211149	0,003372685	-5,692046	0,004117	-5,492625

Tabela 4.12: Dados usados para obtenção da Reta 2.

T (ºC)	1/T (K^{-1})	k ($mol^{0.6}.L^{0.4}/gcat.min$)	Ln (k)
500°C	0,001293661	0,209399971	-1,563509118
550°C	0,001215067	0,263544977	-1,333531234
600°C	0,001145475	0,347752541	-1,056264142
650°C	0,001083424	0,483866279	-0,725946693

Na segunda abordagem, utilizou-se um ajuste diferencial da taxa de reação. As Figuras 4.44 (A) e (B) mostram o ajuste polinomial que representa a variação da conversão global de glicerol em função do tempo espacial a 450 ºC e empregando alimentação de 50% v/v de glicerol e 30% v/v de glicerol, respectivamente. Os polinômios ajustados foram de terceiro grau para ambos os casos e suas expressões estão apresentadas na Tabela 4.13. Os dados obtidos pela derivada do polinômio nos pontos referentes a cada tempo espacial foram utilizados para o ajuste linear e obtenção das ordens de reação em cada condição. As Figuras 4.44 (C) e 4.50 (D) mostram as retas obtidas, cujas expressões e coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 4.14.

Como observado, a ordem obtida foi de 1,1 para a condição de alimentação menos concentrada e 3,3 para a condição de alimentação mais concentrada. Adotando que a alimentação de 50% v/v de glicerol está próxima da condição estequiométrica, podemos obter a ordem para a água pela diferença entre as ordens obtidas, visto que a ordem obtida em 50% v/v é referente a soma das ordens do glicerol e da água. Dessa forma, a ordem em relação a água é igual a 2,2. Wang *et al.* (2013) e Dou *et al.* (2015) também obtiveram ordem igual a 1 para o glicerol utilizando catalisadores Ni-Mg-Al e Ni-Cu-Al, respectivamente. A ordem referente a água não foi determinada por estes pesquisadores. Em comparação com as ordens para a água obtidas em outros trabalhos apresentados na revisão bibliográfica, a ordem obtida neste trabalho é superior. Dessa forma, pode-se concluir que na condição estudada neste trabalho, as ordens podem ser afetadas pela ocorrência de reações laterais como as reações para formação de coque, metano e subprodutos líquidos.

Os polinômios da conversão total em função do tempo espacial e as retas para obtenção das ordens na 2ª abordagem, para cada condição, estão apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14, respectivamente. Para a obtenção das ordens, apenas os 4 primeiros pontos referentes aos menores tempos espaciais foram utilizados para o ajuste linear, pois para altos tempos espaciais, a formação de coque é bastante favorecida como já mencionado no item 4.8.1 sobre o efeito da velocidade espacial. Para altos tempos espaciais e baixas velocidades espaciais, a conversão aumenta expressivamente, o que não é acompanhado por um aumento na conversão a gás, sugerindo alta formação de coque.

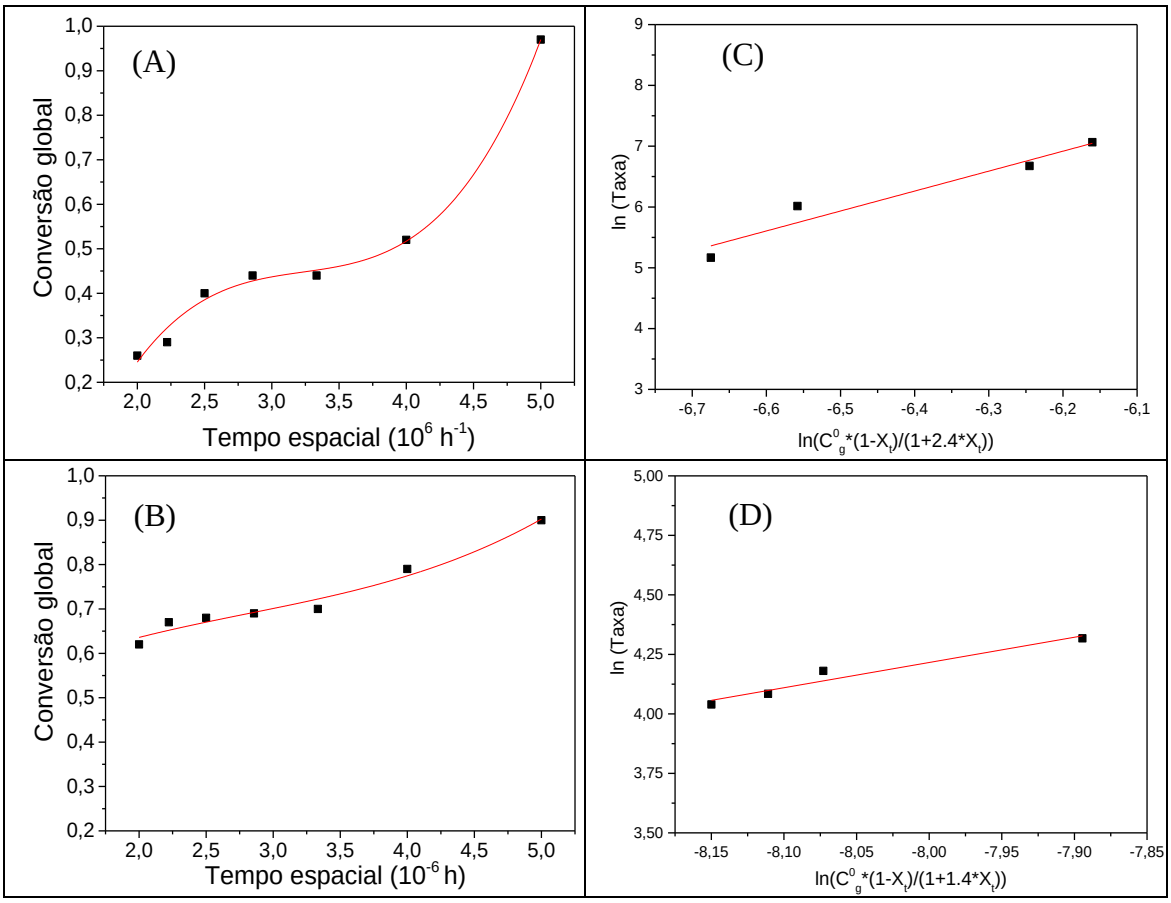


Figura 4.44: Ajuste polinomial da conversão global em função do tempo espacial a 450°C e 50% v/v de alimentação (A) e a 450°C e 30% v/v de alimentação (B); linearização para determinação da ordem na 2ª abordagem a 450°C e 50% v/v de alimentação (C) e a 450°C e 30% v/v de alimentação (D).

Tabela 4.13: Polinômios ajustados na segunda abordagem da modelagem a 450ºC.

Condição	Polinômio	R^2
(450ºC, 30% v/v)	$Y = 7{,}67\times10^{15}\times X^3 - 6{,}49\times10^{10}\times X^2 + 2{,}57\times10^{6}\times X - 2{,}41$	0,95
(450ºC, 50% v/v)	$Y = 8{,}07\times10^{16}\times X^3 - 7{,}82\times10^{11}\times X^2 + 2{,}44\times10^{5}\times X + 0{,}35$	0,99

Tabela 4.14: Retas obtidas na segunda abordagem de modelagem para determinação da ordem e velocidade específica a 450ºC.

Condição	Reta	R^2	Ordem	K
(450ºC, 30% v/v)	$Y = 1{,}1\times X + 12{,}7$	0,95	1,1	$3{,}3\times10^{5}$ ($L^{0,1}/mol^{0,1}*h$)
(450ºC, 50% v/v)	$Y = 3{,}3\times X+27{,}3$	0,94	3,3	$7{,}2\times10^{11}$ ($L^{2,3}/mol^{2,3}*h$)

As Figuras 4.45 (A) e (B) mostram a linearização da equação de Arrhenius, utilizando as ordens obtidas na segunda abordagem para os cálculos das velocidades específicas em cada temperatura. A Tabela 4.15 mostra as equações das retas obtidas e as energias de ativação aparentes calculadas pelos coeficientes angulares das retas. Observa-se que utilizando a ordem igual a 1,1, a energia de ativação aparente é aproximadamente 33,8 kJ/mol, enquanto que utilizando ordem igual a 3,3, a energia de ativação é superior, igual a aproximadamente 125,9 kJ/mol. Essa diferença de energias de ativação observadas pode ser explicada por diferentes mecanismos de reação para as condições analisadas. Por exemplo, para uma alimentação muito concentrada, a adsorção de vapor de água nos sítios do catalisador não é tão efetiva, o que pode dificultar o caminho reacional, por isso a energia de ativação é superior.

De acordo com Cheng *et al.* (2010), o modelo de Langmuir-Hinshelwood que melhor descreve a reação de reforma a vapor do glicerol para um catalisador de Ni-Co/Al_2O_3, envolve a adsorção molecular do glicerol e do vapor de água em dois diferentes sítios, adotando a reação superficial como etapa limitante. Essa proposta deve se aplicar para a alimentação menos concentrada em glicerol na alimentação (30 % v/v), já para a alimentação mais concentrada (50 % v/v), a etapa limitante deve ser a adsorção das moléculas de água, pois sua disponibilidade é menor. Essa mudança na etapa limitante também pode explicar a diferença entre as energias de ativação observadas.

A energia de ativação obtida no caso de ordem 1,1 está de acordo com Go *et al.* (2016) para um catalisador de Ni-Fe-Ce/Al_2O_3, que obtiveram energia de ativação igual a 32,9 kJ/mol. Já a energia de ativação obtida no caso de ordem 3,3 está de acordo com Adhikari *et al.* (2009b) para um catalisador Ni/CeO_2, que observaram energia de ativação igual a 103,4 kJ/mol.

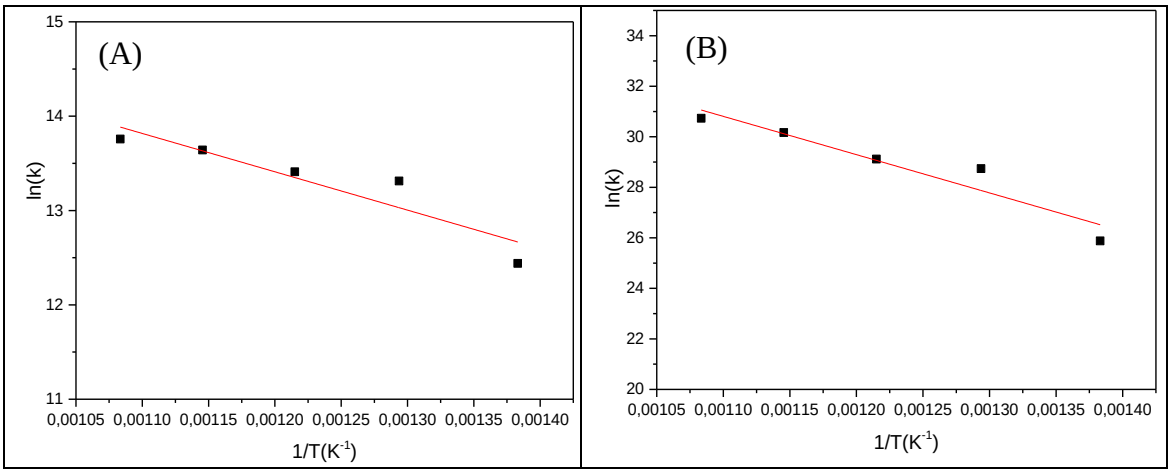


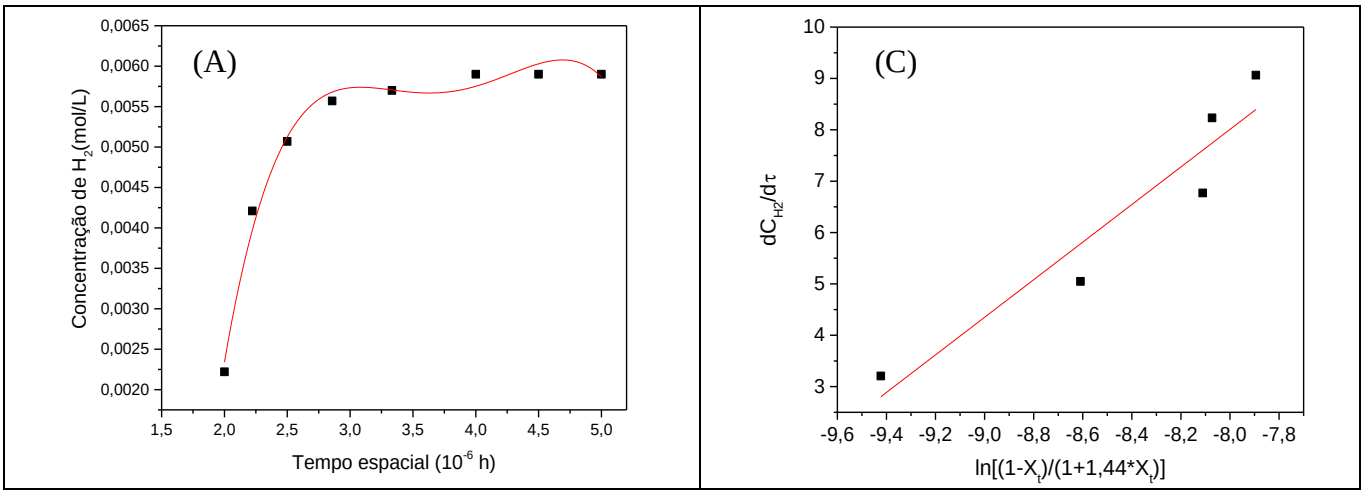
Figura 4.45: Linearização de Arrhenius utilizando ordem igual a 1 (A) e utilizando ordem igual a 2,8 (B), obtidas na segunda abordagem.

Tabela 4.15: Linearizações de Arrhenius e energias de ativação calculadas em cada caso da segunda abordagem da modelagem.

Ordem utilizada	Reta de Arrhenius	R^2	Energia de Ativação Aparente (kJ/mol)
1,1	y = -4063,5×x + 18,3	0,87	33,8
3,3	y = -15149,0×x + 47,5	0,91	125,9

Na terceira abordagem, foi feito o balanço molar de hidrogênio no reator tubular para se obter os valores da taxa de geração de hidrogênio. As Figuras 4.46 (A) e (B) mostram a concentração de hidrogênio no reator em função do tempo espacial para a alimentação de 30% v/v e 50% v/v de glicerol, respectivamente. Como pode ser observado, a concentração de hidrogênio aumenta com o aumento do tempo espacial até atingir um patamar em ambos os casos. Os modelos dos polinômios ajustados, de sexto grau para a alimentação menos concentrada e de quarto grau para a alimentação mais concentrada, são apresentados na Tabela 4.16, assim como os coeficientes de determinação obtidos, próximos de 1, o que representa um bom ajuste.

Os dados de derivada do polinômio em cada tempo espacial foram utilizados no método diferencial para obtenção da ordem de reação em cada caso. As ordens obtidas, apresentadas na Tabela 4.17, foram 3,6 para a alimentação menos concentrada e 4,1 para a alimentação mais concentrada. Empregando essa abordagem para a determinação da ordem, percebe-se que os valores encontrados são muito superiores aos valores reportados na literatura, o que pode indicar que o modelo simples de lei de potências empregado não condiz com os dados experimentais. Provavelmente, existem outros termos na taxa, não considerados, relacionados aos outros compostos presentes no meio reacional como o CO, CO_2 e CH_4 que estão diretamente relacionados a geração ou ao consumo do hidrogênio formado e que interferem no cálculo das ordens. Nessa abordagem, é interessante observar que a diferença entre os coeficientes angulares e lineares das retas obtidas nos dois casos é pequena. Observou-se ainda que a ordem para a água é 0,5, valor próximo ao obtido por Cheng *et al.* (2011) para o catalisador Ni/Al_2O_3.



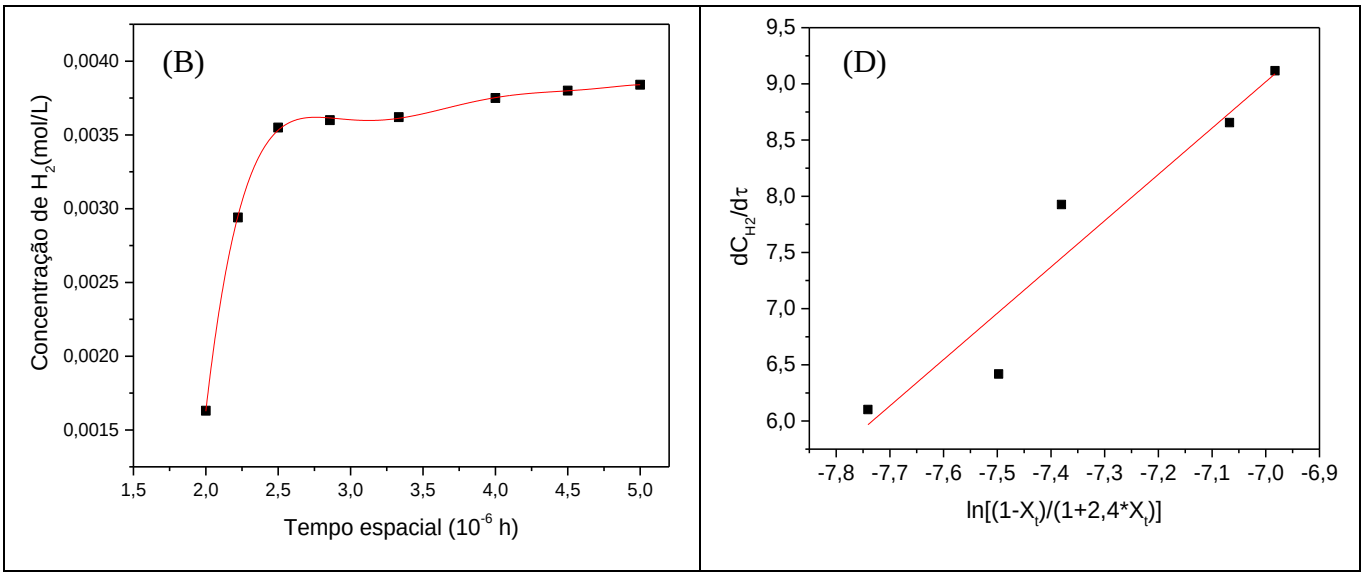


Figura 4.46: Ajuste polinomial da concentração de H_2 em função do tempo espacial a 450°C e 50% v/v de alimentação (A) e a 450°C e 30% v/v de alimentação (B); linearização para determinação da ordem a 450°C e 50% v/v de alimentação na 3ª abordagem (C) e a 450°C e 30% v/v de alimentação (D).

Tabela 4.16: Polinômios ajustados na terceira abordagem da modelagem a 450ºC.

Condição	Polinômio	R²
(450ºC, 30% v/v)	$Y = -9{,}36\times10^{31}\times X^6 + 2{,}22\times10^{27}\times X^5 - 2{,}17\times10^{22}\times X^4 + 1{,}11\times10^{17}\times X^3 - 3{,}18\times10^{11}\times X^2 + 4{,}78\times10^{5}\times X - 0{,}29$	0,999
(450ºC, 50% v/v)	$Y = -4{,}79\times10^{20}\times X^4 + 7{,}29\times10^{15}\times X^3 - 4{,}09\times10^{10}\times X^2 + 1{,}01\times10^{5}\times X - 0{,}09$	0,975

Tabela 4.17: Retas obtidas na terceira abordagem de modelagem para determinação da ordem e velocidade específica a 450ºC.

Condição	Reta	R²	Ordem	K
(450ºC, 30% v/v)	$Y = 3{,}6\times X + 37{,}3$	0,89	3,6	$1{,}59\text{x}10^{16}$ $L^{2,6}/mol^{2,6}.h$
(450ºC, 50% v/v)	$Y = 4{,}1\times X + 37{,}9$	0,90	4,1	$2{,}88\text{x}10^{16}$ $L^{3,1}/mol^{3,1}.h$

5 – Conclusões e sugestões

5.1. Conclusões

Quatro catalisadores de níquel, suportados em duas aluminas diferentes (NiAl e NiAl-b), niobia (NiNb) e nióbia/alumina (NiNbAl), foram avaliados para a reforma a vapor do glicerol a 500 ºC, durante 30 horas de reação. Todos os suportes foram preparados por (co)precipitação, exceto o Al-b que foi preparado pela calcinação de uma boemita comercial.

NiNbAl foi o único catalisador que não apresentou desativação durante todo o tempo de reação, com conversão de glicerol a gás de aproximadamente 80% e rendimento em hidrogênio de 50%. A adição de nióbia durante a precipitação com a alumina apresentou um efeito positivo no grau de redução das espécies de níquel e um pequeno aumento na dispersão do níquel foi observado. Além disso, esse catalisador apresentou apenas traços de subprodutos líquidos.

O catalisador NiAl apresentou a pior performance catalítica, em termos tanto da conversão de glicerol quanto da formação de hidrogênio. A melhor performance do catalisador NiAl-b em comparação ao NiAl pode estar associada a maior dispersão de níquel e consequentemente menor formação de coque. No entanto, a maior acidez do NiAl-b está relacionada a maior formação de subprodutos líquidos (acroleína, acetol e ácido propanóico).

A formação de coque foi observada em todos os catalisadores usados, no entanto, em maior quantidade para os catalisadores NiAl e NiNb, os quais apresentaram formação preferencial de coque amorfo. Coque filamentoso foi observado predominantemente nos catalisadores NiAl-b e NiNbAl, o que explica suas maiores estabilidades ao longo da reação.

O catalisador NiNbAl foi escolhido para uma análise mais aprofundada dos efeitos das variáveis de reação, tais como velocidade espacial (200000 h^{-1} a 500000 h^{-1}), concentração de glicerol na alimentação (20%-50% v/v) e temperatura de reação (450 ºC – 650 ºC). Com os dados obtidos, realizou-se três abordagens diferentes de modelagem cinética para determinação da ordem de reação em relação ao glicerol e ao vapor de água e energia de ativação da reação.

Para o efeito da velocidade espacial, observou-se que a formação de coque é favorecida em menores velocidades espaciais e que o aumento da velocidade espacial favorece a formação de subprodutos líquidos. O aumento da velocidade espacial também reduz a conversão total e conversão a gás do glicerol. Observou-se ainda que o aumento da velocidade espacial, a 500 ºC e alimentação de 30% v/v de glicerol, favorece a reação de shift.

O efeito da alimentação de glicerol mostrou que para alimentações muito concentradas, a conversão, conversão a gás e rendimento em H_2 diminuem. Além disso,

o CO reage preferencialmente com o hidrogênio para formação de metano, visto que a disponibilidade de água para reação de shift é menor. A formação de subprodutos líquidos é favorecida em alimentações menos concentradas, enquanto a formação de coque é favorecida em altas concentrações de glicerol na alimentação.

Como a reação de reforma é endotérmica, o aumento da temperatura favoreceu expressivamente a reforma a vapor do glicerol, aumentando a conversão, conversão a gás e rendimento em hidrogênio. O aumento da temperatura também reduz a formação de subprodutos líquidos e coque.

A primeira abordagem da modelagem cinética, utilizando os dados do efeito da concentração inicial de glicerol, forneceu ordem em relação ao glicerol igual a 0,4 e energia de ativação aparente igual a 32,87 kJ/mol. Já a segunda abordagem, na qual o método diferencial foi utilizado com os dados de variação da conversão global em função do tempo espacial, forneceu ordem igual a 1,1 para o glicerol e ordem igual a 2,2 para a água. Nesta abordagem, as energias de ativação aparente obtidas foram 33,8 kJ/mol, utilizando ordem igual a 1,1 para o glicerol, e 125,9 kJ/mol, utilizando ordem igual a 1,1 para o glicerol e 2,2 para água.

A terceira abordagem, utilizando o método diferencial com os dados de variação da concentração de hidrogênio em função do tempo espacial, forneceu ordem igual a 3,6 para o glicerol e 0,5 para a água. A ordem obtida para o glicerol nessa abordagem é bastante superior aos valores reportados na literatura, o que sugere que o modelo simples de lei de potências não condiz com os dados experimentais de concentração de hidrogênio. Termos relacionados aos outros gases da reforma deveriam ser considerados nessa abordagem.

Na segunda abordagem, utilizou-se uma taxa de decomposição de glicerol, a qual corresponde também a todas reações paralelas que ocorrem juntamente com a reforma a vapor do glicerol, tais como as reações de formação de coque e metano, enquanto na primeira e na terceira abordagem, utiliza-se a taxa de geração de hidrogênio. Logo, os parâmetros calculados na primeira e terceira abordagens são mais próximos de representar a reforma a vapor do glicerol, enquanto os parâmetros calculados pela segunda abordagem correspondem ao processo como um todo.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Realização de reações utilizando a glicerina proveniente da produção de biodiesel, a qual contém ácidos graxos, álcoois, KOH/NaOH e cinzas;

- Estudar o efeito da adição de diferentes teores de nióbia no catalisador de níquel suportado em alumina, determinando assim um teor ótimo;

- Aprofundar o estudo da modelagem cinética, adotando mecanismos diferentes para a reforma a vapor do glicerol, de modo a propor diferentes expressões de Langmuir-Hinshelwood para a taxa de reação e ajustá-las aos dados experimentais;

- Aprofundar o estudo da formação de coque sobre o catalisador, propondo mecanismos e modelos de taxa para sua formação;

- Estudar a alimentação de oxigênio externo para a reação de reforma autotérmica do glicerol, de modo a minimizar a formação de coque gerado. Determinando assim o teor ótimo de adição de oxigênio;

- Fazer avaliação econômica do processo de reforma a vapor do glicerol visando um scale-up do processo, fazendo levantamento da disponibilidade de matéria-prima no mercado, custos e receita gerada;

- Estudar a utilização do catalisador NiNbAl na reforma a vapor de outros compostos oxigenados, como o ácido acético, butanol, etanol, acetona, sorbitol, furfural e outros.

6 - Referências

ABDEL-REHIM, M.A., DOS SANTOS, A.C.B., CAMORIM, V.L.L. ,DA COSTA FARO, A. Acid base reactions on alumina-supported niobia, Appl. Catal. A Gen.,v.305, p. 211–218, 2006.

ADHIKARI, S.,FERNANDO, S.,HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. Catalysis Today, v.129, p.355-364, 2007.

ADHIKARI, S., FERNANDO, S.D., TO, S.D.F., BRICKA, R.M., STEELE, P.H., HARYANTO, A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts, *Energy & Fuels*, v.22, p.1220-1226, 2008a.

ADHIKARI, S., FERNANDO, S. D., HARYANTO, A., Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts, *Renew Energy*, v. 33, p. 1097-1100, 2008b.

ADHIKARI, S., FERNANDO, S.D., HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: An update. Energy Conversion and Management, v. 50, n. 10, p. 2600–2604, 2009a.

ADHIKARI, S., FERNANDO, S.D., HARYANTO, A. Kinetics and reactor modeling of hydrogen production from glycerol via steam reforming process over Ni/CeO2 catalysts. Chemical Engineering Technology, v. 32, p. 541-547, 2009b.

ANDERSON, J. R., *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, 1975.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás NAtural e Biocombustíveis http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel, pesquisado em Novembro de 2017.

ATIA, H., ARMBRUSTER, U., MARTIN, A., Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein, Appl. Catal. A Gen., v.393, p.331–339, 2011.

AYOUB, M., ABDULLAH, A. Z., Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2671– 2686, 2012.

BALAY, H., KIRTAY, E., Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects, International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p. 7416-7426, 2010.

BEATRIZ A., ARAÚJO, Y.J.K., LIMA D. P., Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estéreosseletivas, *Química Nova*, v. 34, p. 306-319, 2011.

CALLES, J.A., CARRERO, A., VIZCAÍNO, A.J., GARCÍA-MORENO, L. Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability, *Catalysis Today,* v.227, p. 198-206, 2014.

CAMACHO RODRIGUES, A.C., HENRIQUES, C.A., FONTES MONTEIRO, J.L., Influence of Ni content on physico-chemical characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite like compounds, Mater. Res. V.6 p.563–568, 2003.

CHAI, S.H., WANG, H.P., LIANG, Y., XU, B.Q., Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb_2O_5 catalyst, *Journal of Catalysis,* v.250, p.342-349, 2007.

CHARY, K.V.R., SRI LAKSHMI, K., MURTHY, M.R.V.S., RAO, K.S.R., PAPADAKI, M., Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene over niobia supported nickel catalysts, Catal. Commun., v.4, p.531–535, 2003.

CHEN, H., DING, Y., CONG, N.T., DOU, B., DUPONT, V., GHADIRI, M., WILLIAMS, P.T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental, *Renewable Energy,* v.36, p. 779-788, 2011.

CHENG, C.K., FOO, S.Y., ADESINA, A.A., H2-rich synthesis gas production over Co/Al_2O_3 catalyst via glycerol steam reforming, Catalysis Communications, v. 12, p. 292-298, 2010a.

CHENG, C.K., FOO, S.Y., ADESINA, A.A. Glycerol steam reforming over bimetallic $Co\text{-}Ni/Al_2O_3$, Ind. Eng. Chem. Res., v.49, p.10804-10817, 2010b.

CHENG, C. K.; FOO, S.Y.; ADESINA, A.A. Steam reforming of glycerol over Ni/Al_2O_3 catalyst. Catalysis Today, v. 178, n. 1, p. 25–33, 2011.

CORMA, A., HUBER, G.W., SAUVANAUD, L., O'CONNOR P., Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network, *Journal of Catalysis,* v. 257, p. 163-171, 2008.

CORTRIGHT, R. D., DAVDA, R. R., DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature,* v. 418, p. 964-967 2002.

DA SILVA, C.L.T., CAMORIM, V.L.L., ZOTIN, J.L., DUARTE PEREIRA, M.L.R., FARO, A. DA C., Surface acidic properties of alumina-supported niobia prepared by chemical vapour deposition and hydrolysis of niobium pentachloride, Catal. Today, v.57, p.209–217, 2000.

DAVE, C., PANT, K. Renewable hydrogen generation by stam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst, Renewable Energy, v. 36, p. 3195-3202, 2011.

DO BRASIL, N.I., ARAÚJO, M.A..S., DE SOUSA, E.C.M. Processamento de Petróleo e Gás, 1ª Ed., 2011.

DOU, B., WANG, C., SONG, Y., CHEN, H., XU, Y. Activity of Ni-Cu-Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol, Energy Conversion and Management, v.78, p.253-259, 2014.

FLOREZ-RODRIGUEZ, P.P. , PAMPHILE-ADRIÁN, A.J., PASSOS, F.B. Glycerol conversion in the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst, Catal. Today, v.237, p. 38–46, 2014.

FREITAS, I. C. Obtenção de Propilenoglicol a partir de glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ, Dissertação (Mestrado acadêmico em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, RJ, 2013.

FRYDMAN, A., CASTNER, D.G., CAMPBELL, C.T., SCHMAL, M. Carbon monoxide hydrogenation on Co-Rh/Nb_2O_5 catalysts, *Journal of catalysis*,v.188, p.1-13, 1999.

GANDARIAS, I., REQUIES, J., ARIAS, P.L., ARMBRUSTER, U., MARTIN, A., Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al 2O 3 catalysts, J. Catal. v.290 p.79–89, 2012.

GO, G.S., LEE, H.J., MOON, D.J., KIM, Y.C. Glycerol steam reforming over Ni-Fe-Ce/Al_2O_3 catalyst for hydrogen production, Res. Chem. Intermed, v.42, 2015.

HAIDER, M.H., DUMMER, N.F., ZHANG, D., MIEDZIAK, P., DAVIES, T.E., TAYLOR, S.H., WILLOCK, D.J., KNIGHT, D.W., CHADWICK, D., HUTCHINGS, G.J., Rubidium- and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein, J. Catal., v.286, p.206–213, 2012.

HAJJAJI, N.,CHAHBANI, A., KHILA, Z., PONS, M.N. A comprehensive energy-exergy-based assessment and parametric study of a hydrogen production process using steam glycerol reforming, *Energy*, v.64, p.473-483, 2014.

HUBER, G.W., SHABAKER, J.W., DUMESIC, J.A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, Science, v. 300, p. 2075-2077, 2003.

IRIONDO, A., BARRIO, V.L., CAMBRA, J.F., ARIAS, P.L., GUEMEZ, M.B., NAVARRO, R.M. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al_2O_3 modified by Mg, Zr, Ce or La, Topics in Catalysis, v.49, p.46-58, 2008.

IRIONDO, A.,BARRIO, V.L.,CAMBRA, J.F.,ARIAS, P.L.,GUEMEZ,M.B.,SANCHEZ-SANCHEZ, M.C., et al. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina.International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p.11622-11633, 2010.

IRIONDO, A., CAMBRA, J.F., GÜEMEZ, M.B., BARRIO, V.L., REQUIES, J., SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C., NAVARRO, R.M., Effect of ZrO 2 addition on Ni/Al2O3 catalyst to produce H2 from glycerol, Int. J. Hydrogen Energy, v. 37, p.7084–7093, 2012.

JACKSON, S.D., THOMSON, S.J., WEBB, G., Carbonaceous deposition associated with the catalytic steam-reforming of hydrocarbons over nickel alumina catalysts, J. Catal., v.70, p.249–263, 1981.

JUN, K.W., ROH, H. S., CHARY, K. V.R., Structure and catalytic properties of ceria-based nickel catalysts for CO2 reforming of methane, *CatalSurv Asia*, v. 11, p. 97-113, 2007.

LIN, Y. C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas, *international Journal of Hydrogen Energy,* v.38, p. 2678-2700, 2013.

LISBOA, J.D.S., SANTOS, D.C.R.M., PASSOS, F.B., NORONHA, F.B., Influence of the addition of promoters to steam reforming catalystsCatal. Today, v.101, p.15–21, 2005.

MANFRO, R.L., RIBEIRO, N.F.P., SOUZA, M.M.V.M. Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al_2O_3, CeO_2 e ZrO_2, *Catalysis for Sustainable Energy,* p. 60-70, 2012.

MANFRO, R. L. Produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol utilizando catalisadores de Ni-Cu obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita, Tese (Doutorado acadêmico em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, RJ, 2013a.

MANFRO, R.L., PIRES, T.P.M.D., RIBEIRO, N.F.P., SOUZA, M.M.V.M., Aqueous-phase reforming of glycerol using Ni–Cu catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors, Catal. Sci. Technol. v.3, p.1278-1287, 2013b.

MANFRO, R.L., SOUZA, M.M.V.M. Catalysts for hydrogen production through glycerol reforming, *Current Topics in Catalysis,* v.11, 2014a.

MANFRO, R.L., SOUZA, M.M.V.M. Production of renewable hydrogen by glycerol steam reforming using Ni-Cu-Mg-Al mixed oxides obtained from hydrotalcites-like compounds, *Catalysis Letters,* v.144, p.867-877, 2014b.

MELO, M.R., Produção de ácido propiônico em soro de queijo por bactéria do rúmen bovino, Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, MG, 2007.

MENDES, F.M.T., PEREZ, C.A., SOARES, R.R., NORONHA, F.B., SCHMAL, M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb_2O_5/Al_2O_3 catalysts, *Catalysis Today,* v.78, p. 449-458, 2003.

MOTA, C.J.A., SILVA, C.X.A., GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, *Química Nova*, v.32, p.639-648, 2009.

NICHELE, V.,SIGNORETTO, M.,MENEGAZZO, F.,GALLO, A., DAL SANTO, V., CRUCIANI, G.,et al. Glycerol steam reforming for hydrogen production: design of Ni supported catalysts.Applied Catalysis B: Environmental, v.111-112, p. 225-232, 2012.

PANT, K. K., GUPTA, R.B. Hydrogen Fuel Production, Transport and Storage, Cap.1: Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, 2008.

PANT, K.K., JAIN, R.,JAIN, S. Renewable hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/CeO2 catalyst prepared by precipitation deposition method. *Korean J ChemEng*, v.28, p.1859-1866, 2011.

PASTOR-PÉREZ, L., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Multicomponent $NiSnCeO_2$/C catalysts for the low-temperature glicerol steam reforming. Applied Catalysis A: General, v.529, p.118-126, 2017.

PATEL, S., PANT, K.K., ADHIKARI, S., FERNANDO, S., GWALTNEY, S.R., TO, S.D.F., BRICKA, R.M., STEELE, P.H., HARYANTO, A., PANT, K.K., JAIN, R., JAIN, S., ADHIKARI, S., FERNANDO, S., HARYANTO, A.,Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts, Korean J. Chem. Eng., v.129, p.355–364, 2007.

POMPEO, F., SANTORI, G., NICHIO, N.N., Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts, Int. Journal of Hydrogen Energy, v.35, p.8912-8920, 2010.

PROFETI, L.P.R.,TICIANELLI, E.A.,ASSAF, E.M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO2–Al2O3 catalysts promoted by noble metals. International Journal of Hydrogen Energy, v.34, p.5049-5060, 2009.

QUITETE, C. P.B., BITTENCOURT, R. C. P., SOUZA, M. M.V.M., Coking resistance evaluation of tar removal catalysts, Catal. Comm., v.71, p.79–83, 2015.

RIBEIRO, N.F.P., HENRIQUES, C.A., SCHMAL, M., Catal. Letters, Copper-based catalysts for synthesis of methylamines: The effect of the metal and the role of the support, v.104 p.111–119, 2005.

RINALDI, R., GARCIA,C., MARCINIUK, L.L., ROSSI, A.V., SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral, Química Nova, v.30, 2007.

RODRIGUES, A., BORDADO, J. C., DOS SANTOS, R. G., Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals – A technological review for three chemical pathways, Energies, v.10, p.1817-1853, 2017.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Production of synthesis gas, Catalysis Today, v.18, p.305-324, 1993.

RYNKOWSKI, J.M., PARYJCZAK, T., LENIK, M., On the nature of oxidic nickel phases in NiO/y-AI203 catalysts, Appl. Catal. A Gen., v.106, p.73–82 , 1993.

SADANANDAM, G., SREELATHA, N., SHARMA, M.V.P., REDDY, S.K., SRINIVAS, B., VENKATESWARLU, K., KRISHNUDU, T., SUBRAHMANYAM, M., KUMARI, V.D. Steam reforming of glycerol for hydrogen production over Ni/SiO_2 Catalyst, *ISRN Chemical Engineering*, v.2012, 2012.

SÁNCHEZ, E.A. , D'ANGELO, M.A.,COMELLI, R.A.Hydrogen production from glycerol on Ni/Al2O3 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p. 5902-5907, 2010.

SATO, S., AKIYAMA, M., TAKAHASHI, R., HARA, T., INUI, K., YOKOTA, M., Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts, Appl. Catal. A Gen. v. 347, p.186–191, 2008.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, *Catalysis Today*, v. 111, p. 103-110, 2006.

SILVA, J.M., SORIA, M.A., MADEIRA, L.M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.42, p. 1187-1213, 2015.

TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material, Material Chemistry and Physics, v.17, p.217-225, 1987.

THYSSEN, V.V., GEORGETTI, F., ASSAF, E. M. Influence of MgO content as an additive on the performance of Ni/MgO-SiO_2 catalysts for the steam reforming of glycerol, International Journal of Hydrogen Energy, p.1-12, 2017.

TRIMM, D.L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions, Catalysis Today, v.37, p.233-238, 1997.

TSANG, S.C., CLARIDGE, J.B., GREEN, M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, *Catalysis Today*, v. 23, p. 3-15, 1995.

TSUKUDA, E., SATO, S., TAKAHASHI, R., SODESAWA, T., Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids, Catal. Commun., v.8, p.1349–1353, 2007.

WANG, C., DOU, B., CHEN, H., SONG, Y., XU, Y., DU, X., LUO, T., TAN, C. Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Mg-Al based catalysts in a fixed-bed reactor, Chemical Engineering Journal, v.220, 2013.

WANG, S., LU, G.Q.M. , Role of CeO2 in Ni/CeO2/Al2O3 catalysts for carbon dioxide reforming of methane, Applied Catalysis, v.19, p.7435–7443, 1998.

WATANABE, T., IIDA, Y., AIZAWA, T., AINDA, M., INOMATA, H.,Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water, *Bioresources Technology*, v.98, p.1285-1290, 2007.

ZAMZURI, N.H., MAT,R., AMIN, N.A.S., TALEBIAN-KIAKALAIEH, A. Hydrogen production from catalytic steam reforming of glycerol over various supported nickel catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, p. 1-12, 2016.

ZHU, X., HUO, P., PING ZHANG, Y., GUO CHENG, D., JUN LIU, C., Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al2O3 catalyst for CO2 reforming of methane, Appl. Catal. B Environ., v.81 p.132–140, 2008.

7 - Anexo I: Balanços de carbono

Os balanços de carbono foram calculados a partir da equação 7.1 apresentada a seguir:

$$Balanço\ de\ carbono\ (\%) = \left(1 - \frac{C^{convertido} - C^{gasosos} - C^{líquidos}}{C^{convertido}}\right) * 100 \qquad (7.1)$$

Onde:

$C^{convertido}$ – Vazão de carbono convertida (mol/h)

$C^{gasosos}$ – Vazão de carbono nos produtos gasosos CO, CO_2 e CH_4 (mol/h)

$C^{líquidos}$ – Vazão de carbono nos subprodutos líquidos (mol/h)

A Tabela 7.1 mostra a média dos balanços de carbono no primeiro período (1-8h) e segundo período (24-30h) de reação nos testes de estabilidade para cada catalisador.

Tabela 7.1: Balanços de carbono dos testes de estabilidade

Catalisador	Balanço 1-8h (%)	Balanço 24-30h (%)
NiAl-b	71	73
NiAl	33	67
NiNbAl	93	86
NiNb	84	56

A Tabela 7.2 mostra os balanços de carbono para os testes de variação da velocidade espacial.

Tabela 7.2: Balanços de carbono para os testes de avaliação do GHSV.

GHSV (h^{-1})	1ª Condição (450 ºC, 50% v/v)	2ª Condição (450 ºC, 30% v/v)	3ª Condição (500 ºC, 30% v/v)
200	32	24	94
250	31	77	72
300	79	72	80
350	73	58	50
400	82	74	63
450	68	60	54
500	78	56	45

A Tabela 7.3 mostra os balanços de carbono para os testes de variação da concentração de glicerol na alimentação e variação da temperatura.

Tabela 7.3: Balanços de carbono para os testes de avaliação da temperatura e da concentração de glicerol na alimentação.

GHSV (h^{-1})	Temperatura (ºC)	Alimentação (% v/v)	Balanço de carbono (%)
500	450	20	42,5
500	450	30	56
500	450	40	54
500	450	50	78
300	450	50	79
300	500	50	54
300	550	50	67
300	600	50	83
300	650	50	100

Ni/Nb_2O_5-Al_2O_3 catalysts for glycerol steam reforming: deactivation process, effect of reaction conditions and kinetic modeling

João Paulo da S. Q. Menezes, Robinson L. Manfro and Mariana M. V. M. Souza*

Escola de Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Centro de Tecnologia, Bloco E, sala 206, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

*Corresponding author (Phone: 55-21-39387598, E-mail: mmattos@eq.ufrj.br)

Abstract

Ni catalysts were prepared by wet impregnation of three different supports: alumina, niobia and 10 wt.% niobia/alumina, prepared by (co)precipitation. The catalysts were evaluated on steam reforming of glycerol at 500 ^{o}C, for 30 h. The catalyst supported on Nb_2O_5/Al_2O_3 presented the best performance, with higher conversion into gas (80 %) during all reaction time and hydrogen yield of 50 %. Alumina supported catalyst showed higher deactivation and lower hydrogen yield. All catalysts showed coke formation, but it was formed in larger amount on the catalysts supported on single oxides. A depth study was conducted to evaluate the effect of reaction variables as space velocity, glycerol concentration in feed and temperature on the catalytic performance of the Nb_2O_5/Al_2O_3 catalyst. Kinetic study was also performed for this catalyst using two different approaches, obtaining glycerol and steam orders, as well as the apparent activation energy.

Keywords: glycerol, reforming, hydrogen, nickel, niobia.

1. Introduction

Currently, fossil fuels are responsible for the major energy supply in the world, playing an essential role in developing various sectors of the economy. However, these resources are non-renewable and related to emission of pollutant gases, especially those associated with global warming. These gases cause a disturbance in fauna and flora and can affect human health, as they are responsible for respiratory and skin diseases and may also affect the nervous system.

Thus, considering the increasing concern about environmental issues and the expected increase in energy demand, the development of alternative fuels is urgent and essential [1]. Hydrogen is a potential alternative, because it can be produced from a variety of feedstocks and different processes and its use in fuel cells does not release significant amount of pollutant gases. Furthermore, hydrogen has a high calorific value (122 $kJmol^{-1}$), which is almost three times higher than the calorific value for hydrocarbons [2]. Hydrogen is also employed in a variety of chemical industry processes, as for the ammonia synthesis, oil refining and Fischer Tropsch reaction.

Most of the hydrogen production nowadays is through natural gas (48%), heavy oils (30%) and coal (17%). Only a small part of the production is provided by water electrolysis (4%) or by biomass derivatives (1%) [3].The study of glycerol conversion into hydrogen intends to increase the participation of green resources in the hydrogen production matrix, because glycerol is the main byproduct in biodiesel production.

Glycerol is a chemical commodity that has a large field of application; it can be used as feedstock by a variety of chemical industries, and also pharmaceutical, food and cleaning industries. However, currently, there is a large excess of this product in the market, due to the increased production of biodiesel in the world, because glycerol is a

byproduct of transesterification of oils and fats, which is the main route for biodiesel production. Furthermore, the glycerol produced by transesterification has lots of impurities as the catalyst employed, alcohols, fatty acids, salts and water; thus, its use directly in usual applications that require a high level of purity is impracticable.

In Brazil, for example, the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) regulates the compulsory addition of 8% biodiesel to diesel since 2017, which contributed for increasing biodiesel production and therefore increasing glycerol amount in Brazilian market. According to ANP, the biodiesel (B100) production in 2016 was approximately 3.8 million m^3, which corresponds to a production of 380,000 m^3 of glycerin, as 1 m^3 of biodiesel production generates approximately 100 L of glycerol [4]. In this context, there is an urgent demand in developing alternative routes for glycerol conversion into products with higher added values. Thus, glycerol reforming for hydrogen production is an attractive alternative.

Glycerol reforming consists in the reaction of glycerol with steam for producing synthesis gas (hydrogen and carbon monoxide) at atmospheric pressure and temperatures normally above 500°C. Shift reaction (Eq. 1) occurs next and consists in the reaction of carbon monoxide with steam for producing more hydrogen and carbon dioxide. The shift reaction is exothermic, however the global reforming reaction (Eq. 2) is highly endothermic [5].

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \tag{1}$$

$$\mathrm{C_3H_8O_3} + 3\mathrm{H_2O} \leftrightarrow 7\mathrm{H_2} + 3\mathrm{CO_2} \tag{2}$$

One advantage of glycerol reforming over methane reforming is the higher hydrogen molar flow with the same molar feed of reagent. For one mole feed of glycerol, seven moles of hydrogen can be produced, while only three moles of hydrogen

for one mole feed of methane [6]. Furthermore, another advantage is the lower temperature of operation: methane reforming takes place at 700-1000 °C.

Glycerol reforming has some challenges that still need to be overcome, as glycerol conversion by dehydration and other reactions, decreasing hydrogen yield, methane formation, which reduces the rate and purity of generated hydrogen, and coke formation, which leads to catalyst deactivation during reaction time [7,8].

A good catalyst for glycerol reforming has to be active for the cleavage of C-C bonds and water gas shift reaction. However, it has to inhibit the cleavage of C-O bonds and inhibit the methane formation [9–12]. Catalysts based on noble metals are less susceptible to deactivation through coke deposition and more active for reforming reaction. However, these catalysts are expensive and their availability is limited, thus it is more economical the development of catalysts based on non-noble metals, as nickel, which presents high activity for C-C bond scission and selectivity for synthesis gas production [12].

The use of different supports for nickel-based catalysts changes significantly the catalytic performance. Many authors have verified the formation of coke deposits over Ni/Al_2O_3 catalysts, causing their deactivation [13–16]. Usually, coke formation is associated with reactions as dehydration, cracking and polymerization, occurring in acid sites [17].

The employment of niobia as support for nickel catalysts in glycerol reforming was not found in the literature. It is known that Brazil is the major niobia producer; moreover, niobia presents some interesting properties as catalyst support, for example, good metal-support interaction and oxygen mobility, which is also observed in other supports, like ceria and zirconia. Adhikari et al. [18] compared catalytic performance of

nickel catalysts supported on MgO, CeO_2 and TiO_2 and verified that ceria catalyst presented the highest selectivity to hydrogen (70%) at 600 °C, and the lowest coke deposition. Pant et al. [15] and Shao et al. [19] verified that ceria reduces coke formation because of oxygen release by ceria reduction during reaction. They also concluded that the ceria support improves nickel dispersion, reduces sintering, and increases thermal stability and oxygen storage capacity.

This work aims the development of nickel catalysts supported on alumina, niobia and niobia/alumina, where the supports were prepared by (co)precipitation method, for glycerol steam reforming. The effect of the support on glycerol conversion, hydrogen yield and catalytic stability was evaluated and the catalytic performance was correlated with structural and morphological properties of the catalysts. Moreover, the reaction conditions were investigated and kinetic modeling was performed for the catalyst that presented the highest activity on the stability tests.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

Three catalysts were prepared with 20 wt.% of nickel oxide, varying the supports: alumina and niobia prepared by precipitation method and 10 wt.% niobia/alumina prepared by coprecipitation. The catalysts will be referred to as NiAl, NiNb and NiNbAl, respectively.

The preparation methodology of the supports by precipitation/coprecitation was adapted from Stosic et al. [20]. The precursor salts of the alumina and niobia supports were aluminum nitrate (Vetec) and niobium ammonium oxalate (CBMM). In this

methodology, a solution containing 3.2 wt% of ammonium hydroxide was added dropwise under vigorous stirring to 200 mL of a solution containing the desired amount of the support precursor, until pH 9.0 was reached. The supports were washed with distilled water, filtered and dried overnight at 100 °C. The oxides were obtained by calcination at 500 °C for 3 h using a heating rate of 10 °Cmin^{-1} under air flow (60 mLmin^{-1}).

After the support preparation, the nickel phase was incorporated in the catalyst by wet impregnation. The precursor salt was nickel nitrate hexahydrate (Vetec). The water excess was removed by evaporation at 85 °C under vacuum and the catalysts were dried overnight at 100 °C and calcined at the same conditions previously mentioned.

2.2. Catalyst characterization

The chemical composition of the catalysts was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) using a Rigaku Primini spectrometer.

The textural properties of the catalysts were determined by N_2 adsorption-desorption at -196°C in a Micromeritics TriStar 3000. The BET method was utilized for specific area calculation and BJH method for pore volume determination. Prior to the analysis the samples were outgassed for 24h at 300°C.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded in a Rigaku Miniflex II X-ray diffractometer equipped with a graphite monochromator using CuKα radiation (30 kV and 15 mA). The analysis were carried out with a step of 0.05°, counting time of 1 second for step and over a 2θ range of 5° to 90°. Reduced catalysts were analyzed after ex-situ reduction at the same conditions used before the catalytic tests and spent catalysts were analyzed without any other treatment after reaction. The Ni average

crystallite size was calculated by Scherrer equation, using the peak at 51.9°, correspondent to (200) plane, because this peak has less interference from the alumina support. Ni dispersion of the catalysts was estimated according to Anderson (Eq.3) [21].

$$D = \frac{6.\mathrm{Vm}}{\mathrm{d.Am}} \tag{3}$$

where Vm is the Ni atomic volume (0.0109 nm^3), d is the crystallite size (nm) and Am is the surface area of a single nickel atom (0.0649 nm^2).

The reduction profile and reducibility of the catalysts were analyzed by temperature-programmed reduction (TPR). This analysis was carried out in a microflow reactor at atmosphere pressure. Approximately 50 mg of the samples were firstly treated at 150 °C under 30 $mLmin^{-1}$ of argon. After the pretreatment, the reduction was carried out up to 1000 °C with a heating rate of 10 $°Cmin^{-1}$ under 30 $mLmin^{-1}$ of a mixture 1.8% H_2/Ar. The hydrogen consumption was monitored using a Pfeifer QMG-220 mass spectrometer and the ratio m/z = 2 was used for quantification of consumed hydrogen.

The catalyst acidity was analyzed by temperature programmed desorption of ammonia (TPD-NH_3) using the same mass spectrometer to register the ammonia consumption. The samples were firstly reduced with a mixture 1.8% H_2/Ar (30 $mLmin^{-1}$) at 800 °C with a heating rate of 10 $°Cmin^{-1}$ and remaining at this temperature for 30 min. After the reduction, the ammonia adsorption was performed at 70 °C for 30 min using a mixture of 4 % NH_3/He, and then the physisorbed ammonia was removed with He flow of 30 $mLmin^{-1}$. The chemisorbed ammonia desorption was carried out up to 800 °C with a rate of 20 $°Cmin^{-1}$ and remaining at this temperature for 30 min. The ratio m/z =15 was used for ammonia quantification.

The quantification of coke deposition in spent catalysts was performed by thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) with a TA SDT Q600 equipment. The analysis was carried out up to 1000 °C with a rate of 10 °Cmin^{-1} under a synthetic air flow of 50 mLmin^{-1} and the mass sample in each analysis was between 3 and 10 mg.

The morphology of the catalysts after calcination and after reaction was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), with a Hitachi TM-3030 microscope. The acceleration voltage was 15 kV, using backscattering electron.

2.3. Catalytic tests

2.3.1. Stability tests

The steam reforming reactions were carried out in a fixed bed reactor of quartz at 500 °C and atmospheric pressure. The catalysts were reduced in situ under 30% H_2/N_2 flow (90 mLmin^{-1}) up to 800 °C at a heating rate of 10 °Cmin^{-1} and remaining at this temperature for 30 min. The temperature of reduction was chosen based on the reduction profiles (TPR) of the catalysts. The gas hourly space velocity (GHSV) employed was 200,000 h^{-1}. The aqueous solution of glycerol (20 % v/v), which represents a water:glycerol molar ratio of 16.2, was injected to the reactor by a pump (Eldex 1SAM), with flow rate of 0.106 mLmin^{-1}. The vaporization of the solution was conducted in a vaporizer at 225 °C under He flow as a diluent; the He flow was calculated for being 20 % v/v of the total gas flow (250 mLmin^{-1}).

The diffusional test was conducted in order to ensure that data collected were at kinetic regime. The mass chosen for the catalytic tests was 150 mg of catalyst. The

catalysts were still diluted with silicon carbide in a mass proportion of 1:5 (catalyst:silicon carbide).

The gas products of the reaction passed through a heat exchanger at 10 °C in order to separate the liquid phase from the gas phase. The gas phase was analyzed online by a gas chromatograph (GC) Shimadzu GC-2014 equipped with two columns (RT-QPLOT and Carboxen 1010) and thermal conductivity (TCD) and flame ionization (FID) detectors. The liquid phase was analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) Shimadzu Prominence with a Bio-Rad Aminex HPX-87H column, using 0.01 M H_2SO_4 as eluent at 0.6 $mLmin^{-1}$, and with UV and refractive index detectors.

The catalyst performance was evaluated according to the following equations:

- Glycerol conversion (Eq.4):

$$X\,(\%) = \frac{N^{In}_{Glycerol}(mol\ h^{-1}) - N^{Out}_{Glycerol}(mol\ h^{-1})}{N^{In}_{Glycerol}(mol\ h^{-1})}\ .100 \qquad (4)$$

- Glycerol conversion into gas (Eq.5):

$$X_G\,(\%) = \frac{\text{C moles in gas products}}{\text{C moles in feed}}.100 \qquad (5)$$

- Yield of a liquid byproduct (Eq.6):

$$Y_i\,(\%) = \frac{N^{Out}_{i}(mol\ h^{-1})}{N^{In}_{Glycerol}(mol\ h^{-1})}\ .100 \qquad (6)$$

where "i" refers to acrolein, acetol or propanoic acid.

- Hydrogen yield (Eq.7):

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{N^{Out}_{H_2}(mol\ h^{-1})}{7N^{In}_{Glycerol}(mol\ h^{-1})}.100 \qquad (7)$$

- Selectivity to hydrogen (Eq.8):

$$S_{H^2}(\%) = \frac{\text{Molecules of } H_2 \text{produced}}{\text{C atoms in gas product}} . \frac{1}{RR} . 100 \quad (8)$$

where RR is the H_2/CO_2 reforming ratio of 7/3 for glycerol.

- CO, CO_2, and CH_4 yield (Eq.9):

$$Y_i(\%) = \frac{\text{C moles in specie i}}{\text{C moles in feed}} . 100 \quad (9)$$

where i species are CO, CO_2 and CH_4.

- Hydrogen production rate (Eq.10):

$$H_2 \text{ production rate} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{gcat. min}}\right) = \frac{N^{In}_{Glycerol}(\text{molmin}^{-1}). X_G. 10}{m_{catalyst}\ (g)} \quad (10)$$

where X_G is glycerol conversion to gas and y_{H_2} is the hydrogen molar fraction in gaseous products.

2.3.2. Evaluation of reaction variables

As NiNbAl catalyst has presented the highest activity and stability in the first set of experiments, it was chosen for an in-depth study of the effect of reaction variables over catalytic performance. The reaction variables studied were space velocity (GHSV), glycerol concentration in feed and temperature.

Space velocity effect was studied in three different conditions, in the range from 200,000 h^{-1} to 500,000 h^{-1}, with a step of 50,000 h^{-1}. The first condition was performed at 450 ºC and 50 % v/v glycerol in feed, the second condition at 450 ºC and 30 % v/v glycerol and the last was conducted at 500 ºC and 30 % v/v glycerol concentration in feed.

The effect of glycerol concentration in feed was performed at 450 ºC and with space velocity of 500,000 h^{-1}. The range studied was from 20 % v/v to 50 % v/v glycerol in feed, with a step of 10 % v/v.

Temperature effect was evaluated keeping glycerol concentration in feed and space velocity constant at 50 % v/v glycerol and 300,000 h^{-1}, respectively. The temperature range studied was from 450 ºC to 650 ºC, with a step of 50 ºC.

For each reaction test, a new catalyst sample was reduced in situ at the same conditions of the stability tests. The temperature of the vaporizer and lines was set at 240 ºC, in order to ensure that all glycerol solution would be able to vaporize even for the most concentrated solution (50 % v/v).

Each reaction was conducted for 2 h, the gaseous products were evaluated by GC every 30 min and liquid phase was collected every 15 min in the first hour of reaction and every 30 min after the first hour, being analyzed by HPLC. Catalytic performance was expressed as an arithmetic average of the obtained results.

2.4. Kinetic modeling

Kinetic modeling was performed in two different approaches, adopting a power law model to express glycerol consumption rate, as shown in Equation 11:

$$Rate = k.C_{glycerol}^{\alpha}.C_{steam}^{\beta} \quad (11)$$

where k is the specific velocity, α is the order related to glycerol and β is the order related to steam.

For the first approach, it was assumed a great excess of steam in feed, so reaction order related to steam is zero. Data related to the effect of glycerol concentration in feed and linear regression were used for order calculation. Glycerol gas concentration in the catalyst bed was assumed as an average between the inlet and outlet, furthermore hydrogen production rate calculated by Equation 10 was used to fit the data. The expression used for outlet glycerol concentration is shown in Equation 12.

$$C_{glycerol}^{Out} = \frac{C_{glycerol}^{In}(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \quad (12)$$

where X is the glycerol conversion and ε is the expansion factor, calculated as expressed in Equation 13.

$$\varepsilon = \frac{y_{ao}}{a}.\Delta\boldsymbol{\nu}$$

(13)

where y_{ao} is the gaseous glycerol molar fraction in feed, a is glycerol coefficient (a= 1) and $\Delta\nu$ is the coefficient variation in glycerol steam reforming ($\Delta\nu$=6).

The second approach was based on differential method for reaction order calculation. Data from dependence of glycerol conversion with space time was used for polynomial adjustment and glycerol consumption rate was calculated by the derivative of the polynomial in each space time, as shown in Equation 14.

$$Rate = \frac{C_{glycerol}^{In}}{(1+\varepsilon X)}\frac{dX}{d\tau} \quad (14)$$

Adopting power law model expressed in Eq.11, orders were calculated by linear regression. Glycerol order was calculated using glycerol conversion data from the effect of space velocity in the second condition (450 ºC and 30 % v/v glycerol in feed), adopting great water excess. On the other side, the order calculated by glycerol conversion data from the effect of space velocity in the first condition (450 ºC and 50 % v/v glycerol in feed), adopting stoichiometric feed, is the sum of glycerol order and steam order. Thus, steam order is calculated by difference between calculated orders.

Apparent activation energy was calculated by Arrhenius, expressed in Equation 15, using data from the effect of temperature and order calculated in each approach.

$$k = k_o e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

(15)

where k is the specific velocity, k_o is the pre-exponential factor, E_a is the apparent activation energy and R is the gas constant.

In the first approach, specific velocities used to fit Arrhenius linearization were calculated directly by Equation 11. On the other hand, they were calculated by glycerol molar balance in the second approach, as expressed in Equation 16.

$$k = \frac{(C_{glycerol}^{In})^{1-\alpha}}{\tau} \int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)^{\alpha-1}}{(1-X)^{a}} dX \quad (16)$$

3. Results and Discussion

3.1. Catalyst characterization

The compositions of the calcined catalysts are presented in Table 1. It is observed that the measured composition is similar to the desired nominal composition, considering experimental errors during preparation and also the semi-quantitative measurement of XRF analysis.

X-ray diffraction patterns of the supports, calcined, reduced and spent catalysts are presented in Figure 1. All calcined catalysts presented peaks related to nickel oxide at 37.3°, 43.6° and 63.3° (JCPDS 47-1049), which proves that calcination was able to convert efficiently nickel nitrate into nickel oxide. The alumina-supported catalyst also showed formation of spinel phase ($NiAl_2O_4$) at 37.0°, 45.0° and 65.6° (JCPDS 10-339). Spinel phase was not observed on NiNbAl catalyst, showing that niobia prevents the interaction between nickel and alumina, as observed by Wang and Lu [22] for $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts. In reduced catalysts, these nickel oxide peaks are not

observed; otherwise, peaks at 44.6°, 51.8° and 76.4° referred to metallic nickel phase (JCPDS 04-0850) are noticed.

In XRD pattern of NiNb (Figure 1 (C)), it is possible to notice peaks at 23°, 28.8°, 37.1°, 46.5°, 50.7°, 55.6°, 56.3° and 59.3°(JCPDS 28-0317) and peaks at 28.9°, 36.6°, 50.9°, 63.6° and 71.2° (JCPDS 27-1003) related to a mixture of two niobia crystalline phases: hexagonal and orthorhombic, respectively. The first crystalline phase (hexagonal) is predominant on the support and calcined catalyst, while the second phase (orthorhombic) is majority on reduced catalyst, which indicates that the first crystalline phase is being converted to the second one by increasing temperature up to 800 ºC in catalyst reduction. These peaks are not observed in diffraction patterns of the NiNbAl catalyst, which indicates that niobia is well dispersed on alumina. Abdel-Rehim et al. [23] synthesized Nb_2O_5/Al_2O_3 catalysts by impregnation of niobia (from 8 to 27 wt.%) on alumina and they did not verify peaks related to niobia. Therefore, they concluded that alumina support prevents the growth of large niobia crystals even for a niobia content higher than a theoretical monolayer. Mendes et al. [24] also did not observe niobia peaks for a catalyst with 10 wt.% of niobia on alumina.

A broad peak approximately at 26° on all spent catalysts was attributed to coke formation during reaction. The peaks related to SiC are due to the difficulty of separation between the spent catalyst and the SiC used as diluent in the catalyst bed. Furthermore, the peaks related to nickel oxide are not observed on the spent catalysts, which indicate that reduced Ni phase is stable under reaction conditions, suggesting a good interaction between nickel phase and the supports.

Table 1 presents the Ni average crystallite size and Ni dispersion before and after reaction, calculated by Scherrer equation and Anderson correlation, respectively,

utilizing the peak at 51.8°. BET surface area and pore volume of calcined catalysts are also presented in Table 1.

BET surface areas of the supports are higher than those of the respective catalysts, because nickel particles may block the pores of the supports during metal deposition. Frydman et al. [25] obtained a specific surface area of 25 m^2g^{-1} for the niobia support synthesized by calcination of niobic acid at 600 ºC. Mendes et al. [24] obtained a surface area of 196.9 m^2g^{-1} for alumina support and the addition of 10 wt.% of niobia by wet impregnation on alumina support did not change the surface area (195.9 m^2g^{-1}). Comparing these results with BET surface areas of the supports in Table 1, it can be clearly seen that one great advantage of preparing the supports by (co)precipitation method is the higher surface area obtained. NiNbAl presented almost the same surface area of NiAl catalyst, thus the addition of 10% of niobia on alumina did not reduce the BET area expressively. Adsorption-desorption isotherms of nitrogen for all catalysts exhibited the type IV pattern, which are typical for mesoporous materials [26].

NiNbAl showed the highest dispersion and also presented the highest resistance to the sintering process. The catalyst supported on niobia showed the lowest dispersion, which is in agreement with the lowest BET surface area of niobia catalyst. The Ni crystallite size on alumina support was smaller than the value (18.9 nm) reported by Senseniet et al. [27] for a catalyst synthesized by wet impregnation of 20 wt.% Ni on alumina prepared by sol-gel method. Florez-Rodriguez et al. [28] also reported a bigger crystallite size (11 nm) for a catalyst prepared by wet impregnation of 13 wt.% nickel on alumina. Nickel dispersion obtained for NiNb catalyst is much higher than the one observed by Chary et al. [29] for a catalyst prepared by wet impregnation of 15 wt.% Ni

on niobia, obtained by calcination of niobium pentoxide hydrate. They reported a dispersion of only 0.90%, in contrast to the dispersion of 8.5 % obtained in this work.

Figure 2 shows the TPR profiles of the calcined catalysts and Table 2 shows the corresponding reduction degrees. Firstly, it is possible to notice that interaction between nickel phase and support is stronger on catalysts supported on alumina than on catalyst supported on niobia, which is related to the displacement of reduction peaks in these catalysts for higher temperatures. This result is in agreement with the higher dispersion obtained for alumina catalysts. Several authors reported the existence of three types of nickel species on alumina support: bulk or free NiO, with reduction peaks below 400 °C, NiO interacting with alumina, with reduction temperature between 400 and 690 °C, and NiO incorporated into alumina for spinel phase ($NiAl_2O_4$) formation, with reduction temperature above 700 °C [14,30,31].

For NiAl and NiNbAl catalysts, it is possible to notice that the main reduction peaks are centered in a temperature region (775-800 ºC) associated with nickel aluminate reduction. Nickel aluminate peaks were observed only on XRD profiles for NiAl catalyst. Furthermore, the aluminate may be formed at high temperatures during TPR analysis [32], or may be highly dispersed on the catalyst surface, explaining its presence on NiNbAl reduction profile but not on XRD. For NiAl and NiNbAl, there is also a peak of lower intensity with a maximum at 425-430 °C, which is related to the reduction of nickel oxide interacting with alumina.

For NiNb catalyst, two peaks related to nickel reduction are observed in the TPR profile: the first peak has a maximum at 435 °C and the second peak at 510 °C. The reduction profile of NiNb catalyst also presents a peak at 915 °C, referred to the reduction of Nb_2O_5 to NbO_2 phase. Mendes et al. [24] observed two peaks related to

niobia reduction, the first at 934 °C and the second at 1172 °C. As the analysis in this work was carried out up to 1000 °C, only the first peak was observed.

The nickel oxide reduction degree (Table 2) was higher (80 %) for NiNb and NiNbAl catalysts than for NiAl catalyst (60 %). Thus, the addition of niobia on alumina catalyst improved the reducibility of the catalyst, which can be associated with the prevention of aluminate formation during catalyst preparation, because its difficulty to be reduced.

TPD-NH_3 profiles of the catalysts are shown in Figure 3. The literature classifies peaks below 400 ºC as weak acid sites, while above this temperature the sites are classified as strong acid sites [33]. For NiAl catalyst, ammonia desorbs in a range from 100 °C up to 500 °C and the peak maximum is located approximately at 230 °C, indicating the predominance of weak acid sites. Niobia addition on NiNbAl catalyst shifts the desorption peak to higher temperatures, with maximum at 250 ^{o}C and a great shoulder around 450 ^{o}C, indicating that niobia increases the strength of acid sites. For NiNb catalyst, the peak maximum at 570 °C shows that this catalyst has predominantly strong acid sites.

Table 2 shows the catalyst acidity, expressed as amount of NH_3 desorbed normalized by mass or specific surface area. The acidity of alumina catalysts is very similar; on the other hand, NiNb presents the highest acidity per BET surface area. The acidity per mass obtained for NiAl catalyst (313 μmol gcat^{-1}) is in accordance with the value reported by Gandarias et al. [34] for Ni-Cu/Al_2O_3 catalysts (330 μmol gcat^{-1}). For NiNb the acidity per surface area is close to the value reported by Silva et al. [35] for Nb_2O_5 (2.99 μmol m^{-2}).

3.2. Catalytic tests

3.2.1. Stability tests

Figure 4 (A) shows glycerol conversion during 30 h of reaction. NiAl presented practically total conversion during the first day of reaction (up to 8 h), while NiNbAl and NiNb catalysts showed approximately 90 % of glycerol conversion. Deactivation was observed after 24-26 h of reaction for NiAl and NiNb catalysts, while NiNbAl was the only catalyst that did not suffer any deactivation during all reaction time. The deactivation of the catalysts is associated with nickel sintering during reaction, as shown in Table 1, and mainly with coke formation, as it will be seen later.

Sanchez et al. [14] verified that nickel catalysts supported on alumina presented deactivation after 8 h of glycerol steam reforming at 700 ºC, in agreement with our results. These authors associated the deactivation with ethene formation, which is precursor of coke deposition. Coke formation is favorable in acid sites, which are presented both in alumina and niobia catalysts.

Glycerol conversion into gas is presented in Figure 4 (B) and shows that even though glycerol conversion is similar for the catalysts in the first hours of reaction, most part of reacted glycerol is not converted in reforming reaction for NiAl catalyst, but converted in side reactions for coke, acrolein and acetol formation. As it will be seen later, NiAl catalyst presented great coke formation and the highest formation of liquid byproducts. NiNbAl catalyst showed higher conversion into gas during all reaction time, and especially after 24 h, with values close to 80 %. NiNb catalyst presented a decrease in glycerol conversion into gas during reaction time, which is in agreement with the same decrease in glycerol conversion, hydrogen yield and production rate for this catalyst, as shown in Figures 4 (C) and (D), respectively.

Hydrogen yield and production rate are higher for the NiNbAl catalyst; the average yield and rate in 30 h of reaction are about 50 % and 9374 μmol $H_2 g_{cat}^{-1} min^{-1}$. The high H_2 yield and production rate suggest a good catalytic performance both for reforming and shift reactions. NiNb catalyst presented a decrease in H_2 yield and production rate after 24 h on stream; the average H_2 yield and production rate were 34% and 6320 μmol $H_2\, g_{cat}^{-1} min^{-1}$.

NiAl catalyst presented the worst catalytic performance, in terms of both glycerol conversion and H_2 formation; the average hydrogen yield is only 16 % and average hydrogen production rate is about 2720 $\mu mol g_{cat}^{-1} min^{-1}$. Considering the high coke deposition on this catalyst, this suggests that hydrogen is being consumed by coke formation from hydrogenation reactions of CO and CO_2, which are shown in Equations 17 and 18.

$$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O \quad (17)$$

$$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow 2H_2O + C \quad (18)$$

Iriondo et al. [36] studied the influence of ZrO_2 as a modifier of Ni/Al_2O_3 catalysts at 500 ºC and with a 10 wt% solution of glycerol in feed. Ni/ZrO_2 presented the lowest H_2 yield (< 5 % at 500 °C), while Ni/Al_2O_3 and Ni/Al_2O_3-$xZrO_2$ (x = 3.5 and 14.1 %) catalysts showed H_2 yield in the range of 50 %; the best hydrogen yield (63 %) was obtained for the catalyst that contained 7 wt.% of ZrO_2. Comparing the zirconia catalyst with the niobia catalyst presented in this study, nickel supported on niobia presented a higher hydrogen yield. Furthermore, the addition of 10 wt.% of Nb_2O_5 on alumina also improved the hydrogen yield as the addition of 7 wt% of ZrO_2: the average hydrogen yield was 16 % for NiAl catalyst and 50 % for NiNbAl catalyst.

Selectivity to hydrogen is presented in Figure 4 (E). The H_2 selectivity in the first hour of reaction follows this order: NiAl (61.5 %) > NiNbAl (60.9 %) > NiNb

(51.3 %). Manfro et al. [37] obtained similar selectivity (65 %) for nickel supported on alumina at 500 °C and with a glycerol solution of 20 % v/v in feed. Sánchez et al. [14] obtained very high glycerol conversion and H_2 selectivity through the use of Ni catalyst supported on alumina. It was reached 96.8 % of glycerol conversion and about 98.5 % of H_2 selectivity, after 4 h of reaction at 600 °C and with a solution of 20 wt.% glycerol in feed. The H_2 selectivity was higher than selectivity obtained for alumina catalysts in this study, which may be related to higher temperature.

CO and CO_2 yields are shown in Figures 5 (A) and 5 (B), respectively. In the first hours of reaction, NiNb presented the highest CO yield, which suggests that shift reaction is not favored with this catalyst. The NiNbAl catalyst presented the highest CO_2 yields, as well as the higher H_2 yields (Figure 4C), showing the higher activity of this catalyst for steam reforming and shift reaction. The low values of CO yields show CO conversion to CO_2 by shift reaction and also by CO disproportionation (Eq. 19).

$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C \tag{19}$$

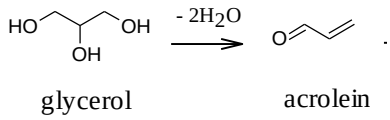
Figure 5 (C) shows the CH_4 yield for the catalysts. NiAl and NiNb catalysts presented low yield to CH_4 during all reaction time, which indicates that lateral reactions of methane formation (Eq. 20 and 21) are not significant for these catalysts. NiNbAl presented the highest yield to CH_4, coupled to the highest conversion and H_2 yield, indicating the preferential formation of CH_4 directly from glycerol decomposition (Eq. 22).

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \tag{20}$$

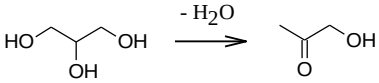
$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{21}$$

$$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 2CO + CH_4 + H_2 + 2H_2O \tag{22}$$

Acrolein and acetol, the liquid byproducts observed, are produced by glycerol dehydration (Eq.23 and 24), which takes place mainly in acid sites of the support, as it was observed by several authors [38–40]. Papageridis et al. [41] also observed the formation of liquid byproducts as acetol and acrolein employing a nickel catalyst supported on alumina for glycerol steam reforming at 500 ºC. Table 2 shows the average acrolein and acetol yield from 1 to 8 h and from 24 to 30 h of reaction obtained for all catalysts. NiAl presented the highest acrolein yield among the catalysts, while NiNb and NiNbAl presented only traces of this byproduct. Acetol was also observed in a considerable amount on NiAl catalyst (Table 2). Therefore, these lateral reactions, which occur predominantly for NiAl catalyst, really affected the rate of hydrogen production.



glycerol acrolein (23)



glycerol Acetol (24)

Although NiNb catalyst presents the highest acidity per area, the low acrolein yield can be explained by the lowest surface area of the support, which decreases the availability of acid sites for dehydration on the catalyst surface. Another explanation could be the highest strength of acid sites found on niobia support, which may difficult acrolein release and favor coke formation. As observed, acrolein yield decreases during reaction time for the NiAl catalyst, which can be associated with coke formation, covering the acid sites.

Figure 6 shows the thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA) of the spent catalysts. The mass loss accompanied by exothermic peaks is related to coke burning. The mass loss was around 70 % for NiAl and NiNb catalysts and only 40 % for NiNbAl. The low coke formation on this catalyst can be directly correlated with its higher Ni dispersion, since the smaller the Ni ensemble size the more difficult is the deactivation by coke formation [42]. Moreover, NiNbAl catalyst presented the most intense burning peak at lower temperatures (450 ºC) compared to the other catalysts, indicating the highest amount of filamentous coke, which corroborates a less severe deactivation compared with NiAl catalyst. Filamentous coke presents lower maximum oxidation temperature than amorphous coke, as reported in the literature [43,44].

For NiAl and NiNb catalysts, the maximum DTA peak is at approximately 600-610 ^{o}C, which indicates the major presence of amorphous coke that is related to the severe deactivation observed for these catalysts. For NiNbAl catalyst, it is possible to notice two peaks in the DTA profile: the first peak (~450 ^{o}C) is related to the burning of filamentous coke and the second one (600 ºC) is associated with burning of the amorphous coke. Thus, NiNbAl showed a higher amount of filamentous coke compared to the other catalysts prepared by precipitation, which agrees with its better catalytic performance and the stability during reaction time. Wang and Lu [22] showed that carbon deposits formed during CO_2 reforming of methane were more active on $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ than on Ni/Al_2O_3, with oxidation peaks at 500-650°C and 680 ^{o}C, respectively.

Figure 7 shows the morphology of the catalysts after reaction, observed in scanning electron microscope (SEM). It is possible to notice, especially for NiNb catalyst, deposition of amorphous sponge-type coke that covers the surface of the

catalyst. The presence of filamentous coke is more evident for NiNbAl catalyst, corroborating the results obtained by thermogravimetric analysis.

3.2.2. Effect of space velocity

Figure 8 (A) shows the effect of space velocity in glycerol conversion for three different conditions: 450 ºC – 50% v/v (1st condition), 450 ºC – 30% v/v (2nd condition) and 500 ºC – 30% v/v (3rd condition), using NiNbAl catalyst. As it was expected, glycerol conversion decreased with space velocity increase, especially for the first condition, as glycerol conversion decreased from 97 % to 26 % in the studied range. For the second condition, glycerol conversion has decreased from 90 % to 63 % in the same range. On the other hand, glycerol conversion for the third condition was kept constant between 70 % and 80 %.

Figure 8 (B) shows that glycerol conversion to gas, especially for the first and second condition, is much lower than glycerol conversion at low space velocities, indicating that coke formation is favored under these conditions. The increase in temperature of the third condition decreased the difference between glycerol conversion and glycerol conversion to gas at low space velocities, which suggests that coke formation is reduced with temperature increasing. Glycerol conversion to gas was reduced for the third condition up to 300,000 h^{-1}, kept constant up to 450,000 h^{-1} and reduced again at 500,000 h^{-1}. These reductions in glycerol conversion to gas are associated with the increase in byproduct formation, especially for very high space velocities, as shown in Table 3. Thus, in this work, it was suggested that coke formation is favored at low space velocities and liquid byproducts are favored at high space velocities.

Table 3 shows liquid byproduct yields for the 1st, 2nd and 3rd conditions. Comparing the first and second conditions, conducted at the same temperature, it is observed an increase in byproduct formation with decreasing glycerol concentration in feed. Furthermore, comparing the second and third condition at the same glycerol concentration in feed, it is observed a decrease in byproducts with temperature increasing.

Pompeo et al. [45] studied the effect of space time in Pt/SiO_2 catalytic performance at 350 ºC and observed that for very low space times (or very high space velocities), glycerol conversion decreases, while glycerol conversion to liquid byproducts increases. For space times higher than 1.5 minutes, glycerol conversion is total and glycerol conversion to liquid byproducts is close to zero.

Hydrogen yield and hydrogen production rate are presented in Figures 8 (C) and (D), respectively. For the first condition, there is a maximum of hydrogen yield and hydrogen production rate at 350,000 h^{-1}, which is in agreement with the maximum observed in glycerol conversion to gas at the same space velocity. For lower space velocities, hydrogen formation is hindered by coke formation and for higher space velocities, glycerol feed rate is so high in catalyst bed that glycerol conversion to gas decreases, as also observed by Wang et al. [5] with a Ni-Mg-Al catalyst at 650 ºC.

For the second condition, hydrogen yield and glycerol conversion to gas are kept approximately constant, while hydrogen production rate increases from 1756 μmol H_2/g_{cat}.h at 200000 h^{-1} to 3930 μmol H_2/g_{cat}.h at 400000 h^{-1}, which is associated with the increasing in glycerol feed rate. For the third condition, there is a decrease in hydrogen production rate up to 300,000 h^{-1}, associated with the same decrease in glycerol conversion to gas. The increase in hydrogen production rate for the third condition from

300,000 h^{-1} to 450,000 h^{-1} is associated with the increase in glycerol feed rate, without decreasing the glycerol conversion to gas. On the other hand, hydrogen yield decreased for the third condition in the studied range, which is in agreement with the results found by Dave et al. [46] and Go et al. [47]. The first group noticed a decrease in hydrogen yield from 52 % to 24 % with decreasing space time from 1.92 to 0.96 $kg.h.kmol^{-1}$ at 600 ºC with a Ni/ZrO_2-CeO_2 catalyst. The second group showed an increase from 29 % to 49 %, increasing the space time from 18.44 to 44.56 $g.h.mol^{-1}$ at 450 ºC with a Ni-Fe-Ce/Al_2O_3 catalyst.

Reforming gas yields are presented in Figures 9 (A), (B) and (C) for the 1st, 2nd and 3rd conditions, respectively. For the first condition, it is observed that CO yield is low for low space velocities, which suggest coke formation by CO hydrogenation and reinforce the low hydrogen production rate for low space velocities in this condition. For the second condition, it was not possible to observe expressive variation in reforming gas yields, CO and CO_2 yields were between 5 and 10%. For the third condition, CO and CO_2 yields follow the same behavior of glycerol conversion to gas; however, CO yield decrease up to 300,000 h^{-1} is more expressive than CO_2 yield decrease, which suggests an increase in shift activity for higher space velocities.

3.2.3. Effect of glycerol concentration in feed

The effect of glycerol concentration in feed was evaluated at 450 ºC in order to decrease glycerol conversions and at 500,000 h^{-1} in order to reduce coke formation as observed in the effect of space velocity, which would cause catalyst deactivation and may affect reaction order calculation.

Glycerol conversion, presented in Figure 10 (A), decreases with increasing glycerol concentration in the feed, as well as the glycerol conversion to gas and H_2 yield, presented in Figures 10 (A) and (B), which is predicted by thermodynamic analysis. The water excess in the feed displaces the reforming equilibrium for hydrogen production. For instance, H_2 yield decreases from 6.2 to 2.7 % and glycerol conversion to gas decreases from 10% to 5% as the glycerol concentration increases from 20% v/v to 50% v/v in feed. It is also possible to notice a great difference between glycerol conversion to gas and glycerol conversion, which is associated with the great formation of liquid byproducts, especially for low glycerol concentration in feed, as observed in Figure 10 (D).

Hydrogen production rate, presented in Figure 10 (B), increases with glycerol concentration in feed, as there is more glycerol available for hydrogen generation. The maximum hydrogen production rate at 50% v/v of glycerol concentration is 4117 μmol $H_2 g_{cat}^{-1}.min^{-1}$.

Figure 10 (C) shows the reforming gas yields, in which it is possible to observe a decrease in CO_2 yield with increasing glycerol concentration in feed, while CO yield remains constant. Furthermore, methane yield is very low in the studied range, which may indicate that this catalyst is not very active for methanation reactions in the studied range.

According to Rodriguez et al. [48], a discrepancy between thermodynamic and experimental data is expected for low steam/glycerol ratios, because of excessive pyrolysis of glycerol and increase of parallel reactions for methane, CO_2 and coke formation, contributing for decreasing hydrogen yield. In this work, the decrease in hydrogen yield for very concentrated glycerol in feed may be mainly associated with coke formation.

3.2.4. Effect of temperature

Thermodynamic results revealed that product gas yield increases with increasing temperature. Glycerol conversion also increases with temperature, because glycerol reforming is highly endothermic. The breaking of C-H bonds presented in glycerol and in other intermediate compounds is favored at higher temperatures [49]. This behavior is also observed in this work: glycerol conversion (Figure 11 (A)) increases with temperature from 44 % at 450 °C to 87 % at 650 °C, as well as conversion to gas (Figure 11 (A)) from 7.6 % at 450 °C to 83% at 650 °C. H_2 yield (Figure 11 (B)) and H_2 production rate (Figure 11 (B)) achieved a maximum of 44% and 43436 μmol $H_2 g_{cat}^{-1}.min^{-1}$, respectively, at 650°C. It is also observed a decrease in difference between glycerol conversion and glycerol conversion to gas with increasing temperature, which is associated with reduction of formation of coke and liquid byproducts, as observed in Figure 11 (D).

CO, CO_2 and CH_4 yields presented in Figure 11 (C) show an increase in both CO and CO_2 yields with temperature, which is associated with the increase in glycerol conversion to gas. Furthermore, it is possible to notice a more expressive increase in CO yield than in CO_2 yield, because shift reaction is exothermic. According to Rodriguez et al. [48], CO_2 concentration in effluent gas increases with increasing temperature due to inhibition of CO_2 exothermic adsorption, however CO concentration increase is higher because of reduction in equilibrium constant of shift reaction. Methane yield is considered constant in studied temperature range; the low yields (between 0-5 %) are associated with low activity for methanation reactions.

Yield to liquid byproducts, presented in Figure 11 (D), shows an expressive reduction in acrolein and acetol formation at higher temperatures. For temperatures above 600 ºC, only traces of byproducts were detected. These data are in accordance with the increase in glycerol conversion into gas and reduction of difference between glycerol conversion and glycerol conversion into gas at higher temperatures.

3.3. Kinetic modeling

The first approach considered a power law model for reaction rate expression and great excess of water. Linear fit for order calculation and Arrhenius fit are shown in Figure S1 (Supplementary Material) and the obtained parameters are presented in Table 4. Glycerol order was equal to 0.4 and apparent activation energy was 32.9 $kJmol^{-1}$. These results are in agreement with Pant et al. [15] and Go et al. [47], who found apparent activation energy equal to 36.5 $kJmol^{-1}$ for a Ni/CeO_2 catalyst and 32.5 $kJmol^{-1}$ for a $Ni\text{-}Fe\text{-}Ce/Al_2O_3$ catalyst, respectively.

The second approach was based in differential method for order calculation, adopting a power law model, stoichiometric feed for 50% v/v glycerol in feed (1st condition) and great water excess for 30% v/v glycerol in feed (2nd condition). The polynomial fit is shown in Figure S2 and derived expressions are presented in Table S1, in which it is possible to observe a third degree polynomial for both 30% v/v and 50% v/v, chosen in order to guarantee a determination coefficient (R^2) equal to or above 0.95.

Linear adjustments for order calculations are presented in Figure S2 and obtained orders in each condition for the second approach are shown in Table 4. For these linear adjustments, only data collected in higher space velocities/lower space time

were used, in order to reduce the coke formation effect in parameter calculation. The calculated order was 3.3 for the first condition and 1.1 for the second. Thus, glycerol order is equal to 1.1 and water order is equal to 2.2, calculated by difference between both orders. Wang et al. [5] and Dou et al. [50] have also found glycerol order equal to 1.0 for Ni-Mg-Al and Ni-Cu-Al catalysts, respectively, but they have not determined water order.

Arrhenius linearization for the second approach is shown in Figure S3 and the equations are presented in Table 4, using the orders obtained for calculation of specific velocities. Using order equal to 1.1, apparent activation energy was 33.8 $kJmol^{-1}$ and using order equal to 3.3, apparent activation energy was higher, equal to 125.9 $kJmol^{-1}$. This difference between activation energies may be explained by different reaction mechanisms in each studied condition.

According to Cheng et al. [51], the Langmuir-Hinshelwood model that best describes glycerol steam reforming for a Ni-Co/Al_2O_3 catalyst, involves molecular adsorption of glycerol and steam on two different sites with surface reaction as the rate-controlling step. This proposal should be applied to the less concentrated glycerol in feed (2nd condition) in this work; on the other hand, for the more concentrated glycerol in feed (1st condition), the rate-controlling step may be the steam adsorption, as there are less available water molecules to react. This change in rate- controlling step may also explain the difference between the calculated activation energies.

Apparent activation energy for order 1.1 is in accordance with Go et al. [47] for Ni-Fe-Ce/Al_2O_3 catalyst (32.9 $kJmol^{-1}$) and for order 3.3 is in accordance with Wang et al. [5] for Ni-Mg-Al catalyst (131.6 $kJmol^{-1}$) and Adhikari et al. [52] for Ni/CeO_2 catalyst (103.4 $kJmol^{-1}$).

4. Conclusions

Three Ni catalysts, supported on alumina (NiAl), niobia (NiNb) and niobia/alumina (NiNbAl), were evaluated in glycerol steam reforming at 500 ^{o}C, during 30 h. All supports were prepared by (co)precipitation method. NiNbAl was the only catalyst that did not present any deactivation during all reaction time, with glycerol conversion into gas of approximately 80 % and hydrogen yield of 50 %. The addition of niobia during precipitation with alumina has a positive effect on the reduction degree of nickel species and a small increase on Ni dispersion was observed. NiAl catalyst presented the worst catalytic performance, in terms of both glycerol conversion and H_2 formation, with higher formation of liquid byproducts (acrolein and acetol). Coke formation was observed on all spent catalysts, but in larger amount for NiAl and NiNb catalysts, which presented preferential formation of amorphous carbon. Filamentous coke was observed predominantly on NiNbAl catalyst, explaining its higher stability during reaction.

NiNbAl catalyst was chosen for a further study on the effects of reaction variables in catalytic performance. Space velocity study showed preferential coke formation for low space velocities and higher liquid byproduct formation for high space velocities. Glycerol concentration effect showed a decrease in glycerol conversion, glycerol conversion to gas and hydrogen yield for very concentrated glycerol feed. Furthermore, byproduct formation is favored when using low glycerol concentration in feed, while coke formation is favored with high glycerol concentration in feed. Temperature effect showed that an increase in temperature enhances glycerol steam reforming, and reduces coke and liquid byproduct formation.

With collected data, two different approaches were used for kinetic data estimation. First approach of kinetic modeling resulted in order 0.4 for glycerol and apparent activation energy of 32.9 $kJmol^{-1}$. The second approach has resulted in order 1.1 for glycerol, order 2.2 for water and apparent activation energies of 33.8 $kJmol^{-1}$ and 125.9 $kJmol^{-1}$, in each studied condition. While the first approach used the hydrogen production rate, in the second approach, it was used a glycerol decomposition rate, which may correspond to all the reactions that occur parallel to glycerol steam reforming, as reactions of coke and liquid byproduct formation. Thus, the parameters calculated by first approach are closer to represent only the glycerol steam reforming, while the second approach parameters correspond to the process as a whole.

Acknowledgements

The authors thank FAPERJ, CNPq, and CAPES for financial support granted to carry out this work, and Greentec/EQ/UFRJ for N_2 adsorption analyses.

References

[1] Shahid EM, Jamal Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. Renew Sustain Energy Rev 2008;12:2477–87. doi:10.1016/j.rser.2007.06.001.

[2] Balat H, Kirtay E. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. Int J Hydrogen Energy 2010;35:7416–26. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.137.

[3] Balat H, Kirtay E. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. Int J Hydrogen Energy 2010;35:7416–26.

doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.137.

[4] Adhikari S, Fernando SD, To SDF, Bricka RM, Steele PH, Haryanto A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. Energy and Fuels 2008;22:1220–6. doi:10.1021/ef700520f.

[5] Wang C, Dou B, Chen H, Song Y, Xu Y, Du X, et al. Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Mg-Al based catalysts in a fixed-bed reactor. Chem Eng J 2013;220:133–42. doi:10.1016/j.cej.2013.01.050.

[6] Silva JM, Soria MA, Madeira LM. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. Renew Sustain Energy Rev 2015;42:1187–213. doi:10.1016/j.rser.2014.10.084.

[7] Dou B, Song Y, Wang C, Chen H, Xu Y. Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges. Renew Sustain Energy Rev 2014;30:950–60. doi:10.1016/j.rser.2013.11.029.

[8] Silva JM, Soria MA, Madeira LM. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. Renew Sustain Energy Rev 2015;42:1187–213. doi:10.1016/j.rser.2014.10.084.

[9] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. Nature 2002;418:964–7. doi:10.1038/nature01009.

[10] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. Appl Catal B Environ 2005;56:171–86. doi:10.1016/j.apcatb.2004.04.027.

[11] Shabaker JW, Huber GW, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of oxygenated

hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. J Catal 2004;222:180–91. doi:10.1016/j.jcat.2003.10.022.

[12] Shabaker JW, Davda RR, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. J Catal 2003;215:344–52. doi:10.1016/S0021-9517(03)00032-0.

[13] Sanchez EA, Comelli RA. Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. Int J Hydrogen Energy 2012;37:14740–6. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.088.

[14] Sánchez EA, D'Angelo MA, Comelli RA. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al_2O_3 catalyst. Int J Hydrogen Energy 2010;35:5902–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.115.

[15] Pant KK, Jain R, Jain S. Renewable hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/CeO2 catalyst prepared by precipitation deposition method. Korean J Chem Eng 2011;28:1859–66. doi:10.1007/s11814-011-0059-8.

[16] Wen G, Xu Y, Ma H, Xu Z, Tian Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. Int J Hydrogen Energy 2008;33:6657–66. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.072.

[17] Ni M, Leung DYC, Leung MKH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2007;32:3238–47. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.04.038.

[18] Adhikari S, Fernando SD, Haryanto A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. Renew Energy 2008;33:1097–100. doi:10.1016/j.renene.2007.09.005.

[19] Shao S, Shi AW, Liu CL, Yang RZ, Dong WS. Hydrogen production from steam

reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts. Fuel Process Technol 2014;125:1–7. doi:10.1016/j.fuproc.2014.03.022.

[20] Stošić D, Bennici S, Rakić V, Auroux A. CeO_2–Nb_2O_5 mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. Catal Today 2012;192:160–8. doi:10.1016/j.cattod.2011.10.040.

[21] Anderson JR. Structure of Metallic Catalysts. London: Academic Press; 1975.

[22] Wang S, Lu GQM. Role of CeO_2 in Ni / CeO_2 ± Al_2O_3 catalysts for carbon dioxide reforming of methane 1998;19:7435–43. doi:10.1016/S1004-9541(14)60029-X.

[23] Abdel-Rehim MA, dos Santos ACB, Camorim VLL, da Costa Faro A. Acid-base reactions on alumina-supported niobia. Appl Catal A Gen 2006;305:211–8. doi:10.1016/j.apcata.2006.03.023.

[24] Mendes FMT, Perez CA, Soares RR, Noronha FB, Schmal M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb_2O_5/Al_2O_3 catalysts. Catal Today 2003;78:449–58. doi:10.1016/S0920-5861(02)00327-9.

[25] Frydman a., Castner DG, Campbell CT, Schmal M. Carbon Monoxide Hydrogenation on Co–Rh/Nb_2O_5 Catalysts. J Catal 1999;188:1–13. doi:jcat.1999.2579.

[26] Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure Appl Chem 1985;57:603–19. doi:10.1351/pac198557040603.

[27] Zarei Senseni A, Meshkani F, Rezaei M. Steam reforming of glycerol on mesoporous nanocrystalline Ni/Al_2O_3 catalysts for H_2 production. Int J Hydrogen Energy 2016;41:20137–46. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.046.

[28] Florez-Rodriguez PP, Pamphile-Adrián AJ, Passos FB. Glycerol conversion in

the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst. Catal Today 2014;237:38–46. doi:10.1016/j.cattod.2013.12.026.

[29] Chary KVR, Sri Lakshmi K, Murthy MRVS, Rao KSR, Papadaki M. Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene over niobia supported nickel catalysts. Catal Commun 2003;4:531–5. doi:10.1016/j.catcom.2003.08.004.

[30] Rynkowski JM, Paryjczak T, Lenik M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al_2O_3 catalysts. Appl Catal A, Gen 1993;106:73–82. doi:10.1016/0926-860X(93)80156-K.

[31] Zhu X, Huo P, Zhang Y ping, Cheng D guo, Liu C jun. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al_2O_3 catalyst for CO_2 reforming of methane. Appl Catal B Environ 2008;81:132–40. doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.042.

[32] Camacho Rodrigues AC, Henriques CA, Fontes Monteiro JL. Influence of Ni content on physico-chemical characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite like compounds. Mater Res 2003;6:563–8. doi:10.1590/S1516-14392003000400024.

[33] Ribeiro NFP, Henriques CA, Schmal M. Copper-based catalysts for synthesis of methylamines: The effect of the metal and the role of the support. Catal Letters 2005;104:111–9. doi:10.1007/s10562-005-7939-7.

[34] Gandarias I, Requies J, Arias PL, Armbruster U, Martin A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al_2O_3 catalysts. J Catal 2012;290:79–89. doi:10.1016/j.jcat.2012.03.004.

[35] da Silva CLT, Camorim VLL, Zotin JL, Duarte Pereira MLR, Faro A da C. Surface acidic properties of alumina-supported niobia prepared by chemical vapour deposition and hydrolysis of niobium pentachloride. Catal Today 2000;57:209–17. doi:10.1016/S0920-5861(99)00328-4.

[36] Iriondo A, Cambra JF, Güemez MB, Barrio VL, Requies J, Sánchez-Sánchez

MC, et al. Effect of ZrO_2 addition on Ni/Al_2O_3 catalyst to produce H_2 from glycerol. Int J Hydrogen Energy 2012;37:7084–93. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.075.

[37] Manfro RL, Souza MMVM. Production of renewable hydrogen by glycerol steam reforming using Ni-Cu-Mg-Al mixed oxides obtained from hydrotalcite-like compounds. Catal Letters 2014;144:867–77. doi:10.1007/s10562-014-1196-6.

[38] Manfro RL, Pires TPMD, Ribeiro NFP, Souza MMVM. Aqueous-phase reforming of glycerol using Ni–Cu catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. Catal Sci Technol 2013;3:1278. doi:10.1039/c3cy20770f.

[39] Haider MH, Dummer NF, Zhang D, Miedziak P, Davies TE, Taylor SH, et al. Rubidium- and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. J Catal 2012;286:206–13. doi:10.1016/j.jcat.2011.11.004.

[40] Atia H, Armbruster U, Martin A. Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein. Appl Catal A Gen 2011;393:331–9. doi:10.1016/j.apcata.2010.12.015.

[41] Papageridis KN, Siakavelas G, Charisiou ND, Avraam DG, Tzounis L, Kousi K, et al. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ-alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction. Fuel Process Technol 2016;152:156–75. doi:10.1016/j.fuproc.2016.06.024.

[42] Lisboa JDS, Santos DCRM, Passos FB, Noronha FB. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. Catal Today 2005;101:15–21. doi:10.1016/j.cattod.2004.12.005.

[43] Jackson SD, Thomson SJ, Webb G. Carbonaceous deposition associated with the

catalytic steam-reforming of hydrocarbons over nickel alumina catalysts. J Catal 1981;70:249–63. doi:10.1016/0021-9517(81)90338-9.

[44] Quitete CPB, Bittencourt RCP, Souza MMVM. Coking resistance evaluation of tar removal catalysts. Catal Commun 2015;71:79–83. doi:10.1016/j.catcom.2015.08.013.

[45] Pompeo F, Santori G, Nichio NN. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts. Int J Hydrogen Energy 2010;35:8912–20. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.011.

[46] Dave CD, Pant KK. Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. Renew Energy 2011;36:3195–202. doi:10.1016/j.renene.2011.03.013.

[47] Go GS, Lee HJ, Moon DJ, Kim YC. Glycerol steam reforming over Ni–Fe–Ce/Al_2O_3 catalyst for hydrogen production. Res Chem Intermed 2016;42:289–304. doi:10.1007/s11164-015-2324-7.

[48] Rodrigues A, Bordado JC, Dos Santos RG. Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals - A technological review for three chemical pathways. Energies 2017;10. doi:10.3390/en10111817.

[49] Patel S, Pant KK, Adhikari S, Fernando S, Gwaltney SR, To SDF, et al. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. Korean J Chem Eng 2007;129:355–64. doi:10.1016/j.cattod.2006.09.038.

[50] Dou B, Song Y, Wang C, Chen H, Xu Y. Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges. Renew Sustain Energy Rev 2014;30:950–60. doi:10.1016/j.rser.2013.11.029.

[51] Cheng CK, Foo SY, Adesina A a. Glycerol Steam Reforming over Bimetallic Co-Ni/Al_2O_3. Ind Eng Chem Res 2010;49:10804–17. doi:10.1021/ie100462t.

[52] Adhikari S, Fernando SD, Haryanto A. Kinetics and reactor modeling of hydrogen production from glycerol via steam reforming process over Ni/CeO_2 catalysts. Chem Eng Technol 2009;32:541–7. doi:10.1002/ceat.200800462.

Table 1. Chemical composition of the catalysts, nickel crystallite size and dispersion before[a] and after[b] reaction, BET surface area and pore volume of calcined catalysts.

Catalyst	% NiO	% Nb_2O_5	Ni crystallite size[a] (nm)	Ni crystallite size[b] (nm)	D[a] (%)	D[b] (%)	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{Pore} (cm^3g^{-1})
NiAl	28	0	6.7 ± 0.8	8.2 ± 2.0	15.0	12.3	144	0.16
Al	-	-	-	-	-	-	237	0.26
NiNbAl	23	8	6.0 ± 0.6	7.7 ± 1.3	16.8	13.1	137	0.17
NbAl	-	-	-	-	-	-	254	0.17
NiNb	23	77	11.9 ± 1.4	17.7 ± 4.1	8.5	5.7	21	0.07
Nb	-	-	-	-	-	-	38	0.08

Table 2. Reduction degree (RD) of NiO calculated from TPR results, amount of desorbed NH_3 per mass and per BET area calculated from TPD results, and acrolein (Y_{acr}) and acetol (Y_{ace}) average yields.

Catalyst	RD (%)	μmol NH_3 $gcat^{-1}$	μmol NH_3 m^{-2}	Y_{acr} (1-8 h)	Y_{acr} (24-30 h)	Y_{ace} (1-8h)	Y_{ace} (24-30h)
NiAl	60	313.5	2.2	2.7	0.2	2.5	2.1
NiNbAl	80	308.7	2.3	Traces	Traces	1.0	0.9
NiNb	80	60.0	2.9	Traces	Traces	1.2	2.9

Table 3. Yield of liquid byproducts: acrolein (Y_{acr}) and acetol (Y_{ace}), in function of space velocity (GHSV) for the three different conditions.

GHSV (h^{-1})	1st Condition		2nd Condition		3rd Condition	
	Y_{acr}	Y_{ace}	Y_{acr}	Y_{ace}	Y_{acr}	Y_{ace}
200	0.5	4.2	2.1	5.8	1.2	7.9
250	5.9	10.7	26.5	14.7	0.3	6.4
300	4.1	9.7	15.9	8.3	5.0	9.2
350	2.4	5.4	18.9	13.4	1.2	6.2
400	3.4	5.7	21.9	13.3	0.9	5.1
450	1.9	7.2	15.5	8.9	0.7	2.5
500	11.1	9.8	18.4	12.1	8.0	9.8

Table 4. Linear fit for glycerol order (α) and steam order (β) calculations and Arrhenius fit for apparent activation energy (E_a) and pre-exponential factor (k_0) calculation for each kinetic approach.

Approach	Linear Fit	R^2	α	β	Arrhenius Fit	R^2	E_a ($kJmol^{-1}$)	k_0
1st	Y=0.4X-3.2	0.93	0.4	-	Y= -3956.0X+3.5	0.97	32.9	33.6 $mol^{0.6}L^{0.4}g^{-1}h^{-1}$
2nd (A)	Y=1.1X+12.7	0.95	1.1	-	Y = -4063.5X+18.3	0.87	33.8	$8.9x10^{7}$ $L^{0.1}mol^{-0.1}h^{-1}$
2nd (B)	Y=3.3X+27.3	0.94	1.1	2.2	Y = -15149.0X+47.5	0.91	125.9	$4.1x10^{20}$ $L^{2.3}mol^{-2.3}h^{-1}$

Figure captions

Figure 1. XRD patterns of NiAl (A), NiNbAl (B) and NiNb (C) catalysts.

Figure 2.TPR profiles of the calcined catalysts.

Figure 3. TPD-NH_3 profiles of the reduced catalysts.

Figure 4. Glycerol conversion (A), glycerol conversion into gas (B), H_2 yield (C), hydrogen production rate (D) and selectivity to H_2 (E) for the catalysts during glycerol steam reforming. Reaction conditions: 500 ^{o}C, GHSV of 200,000 h^{-1} and 20 % v/v glycerol solution.

Figure 5. Yield to CO (A), CO_2 (B) and CH_4 (C) for the catalysts. Reaction conditions: 500 ^{o}C, GHSV of 200,000 h^{-1} and 20 % v/v glycerol solution.

Figure 6. TGA and DTA of the spent catalysts.

Figure 7. SEM of the spent catalysts: NiAl (a), NiNb (b) and NiNbAl (c).

Figure 8. Effect of space velocity (GHSV) in glycerol conversion (A), glycerol conversion into gas (B), H_2 yield (C) and hydrogen production rate (D) for NiNbAl catalyst.

Figure 9. Effect of space velocity GHSV in yield to reforming gases (CO, CO_2 and CH_4) for the 1st Condition (A), 2nd Condition (B) and 3rd Condition (C) for NiNbAl catalyst.

Figure 10. Effect of glycerol concentration in feed in glycerol conversion and glycerol conversion to gas (A), H_2 yield and hydrogen production rate (B), yield to CO, CO_2 and CH_4 (C) and yield to byproducts (D) for NiNbAl catalyst at 450ºC and GHSV 500,000 h^{-1}.

Figure 11. Effect of temperature in glycerol conversion and glycerol conversion into gas (A), H_2 yield and production rate (B), yield to CO, CO_2 and CH_4 (C) and yield to byproducts (D) for NiNbAl catalyst at 50% v/v glycerol and GHSV 300,000 h^{-1}.

Figure 1

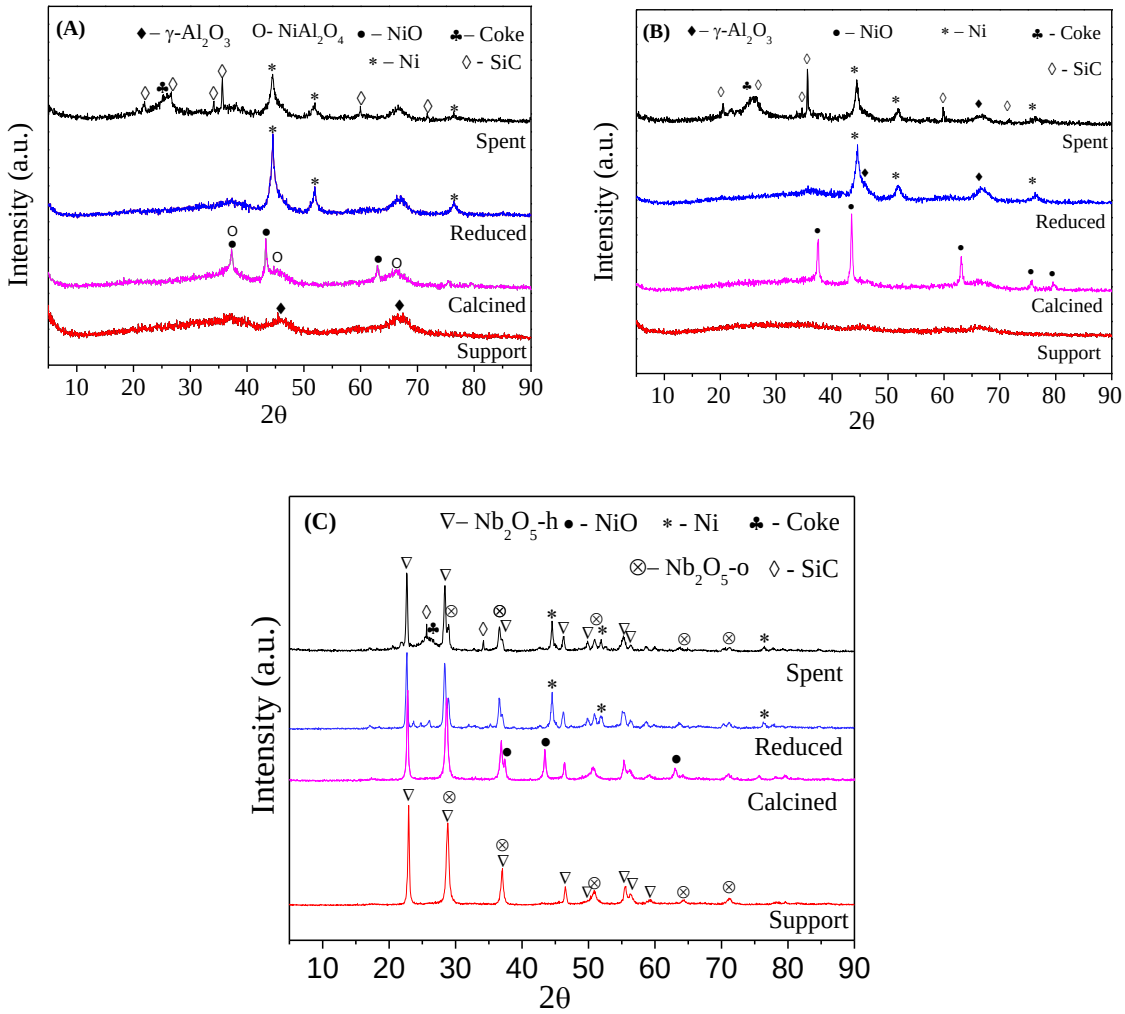

(A)
♦ – γ-Al2O3
O- NiAl2O4
• – NiO
♣ – Coke
∗ – Ni
◊ - SiC
Spent
Reduced
Calcined
Support
Intensity (a.u.)
2θ
(B)
♦ – γ-Al2O3
• – NiO
∗ – Ni
♣ - Coke
◊ - SiC
Spent
Reduced
Calcined
Support
Intensity (a.u.)
2θ
(C)
∇– Nb2O5-h
• - NiO
∗ - Ni
♣ - Coke
⊗– Nb2O5-o
◊ - SiC
Spent
Reduced
Calcined
Support
Intensity (a.u.)
2θ

Figure 2

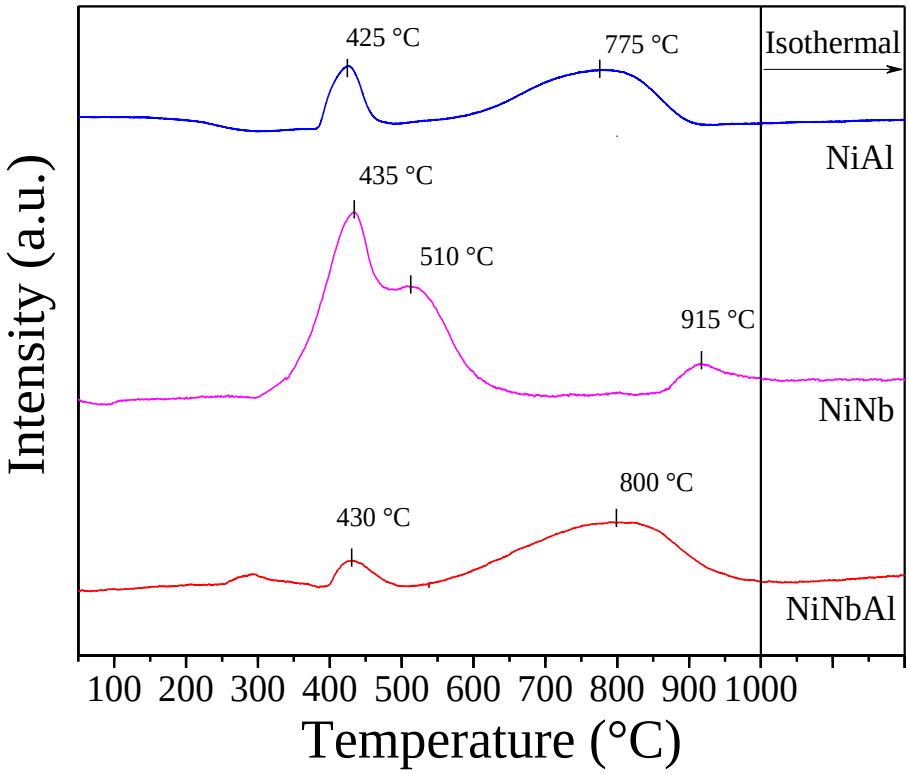

425 °C
775 °C
Isothermal
NiAl
435 °C
510 °C
915 °C
NiNb
800 °C
430 °C
NiNbAl
Intensity (a.u.)
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000
Temperature (°C)

Figure 3

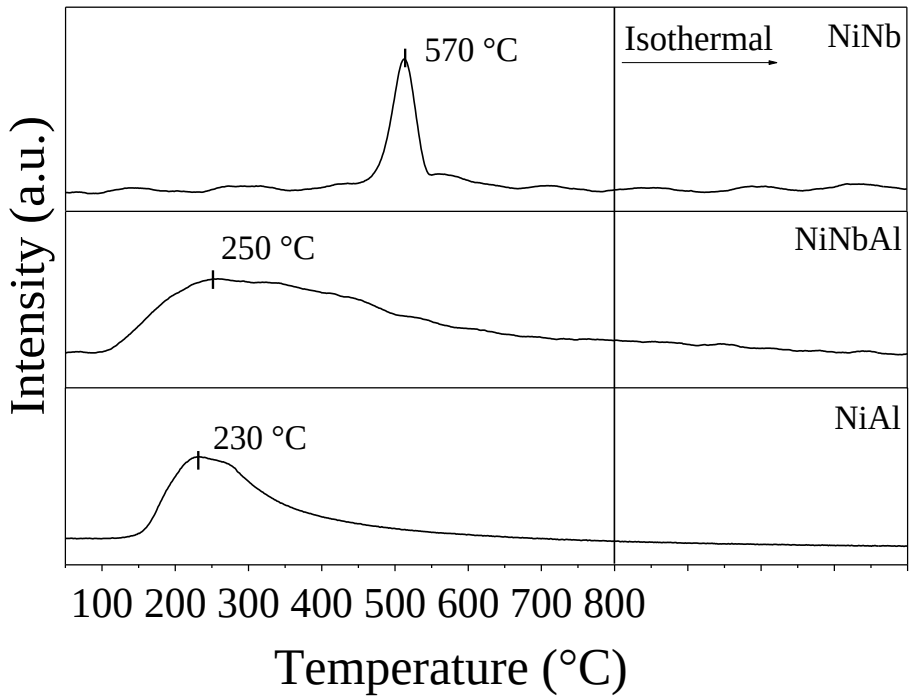

570 °C
Isothermal
NiNb
250 °C
NiNbAl
230 °C
NiAl
Intensity (a.u.)
100 200 300 400 500 600 700 800
Temperature (°C)

Figure 4

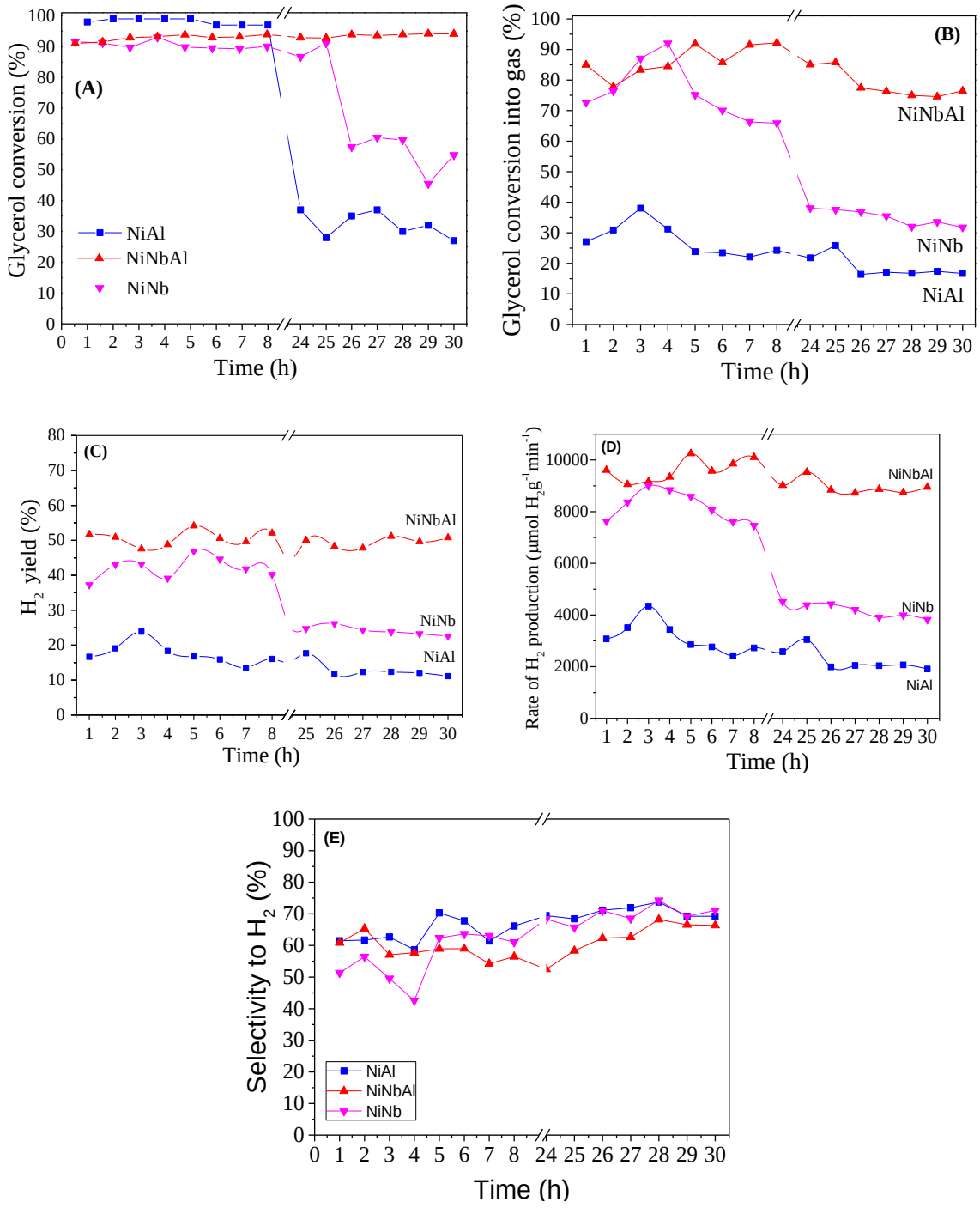

(A)
Glycerol conversion (%)
Time (h)
NiAl
NiNbAl
NiNb
(B)
Glycerol conversion into gas (%)
Time (h)
NiNbAl
NiNb
NiAl
(C)
H2 yield (%)
Time (h)
NiNbAl
NiNb
NiAl
(D)
Rate of H2 production (μmol H2 g-1 min-1)
Time (h)
NiNbAl
NiNb
NiAl
(E)
Selectivity to H2 (%)
Time (h)
NiAl
NiNbAl
NiNb

Figure 5

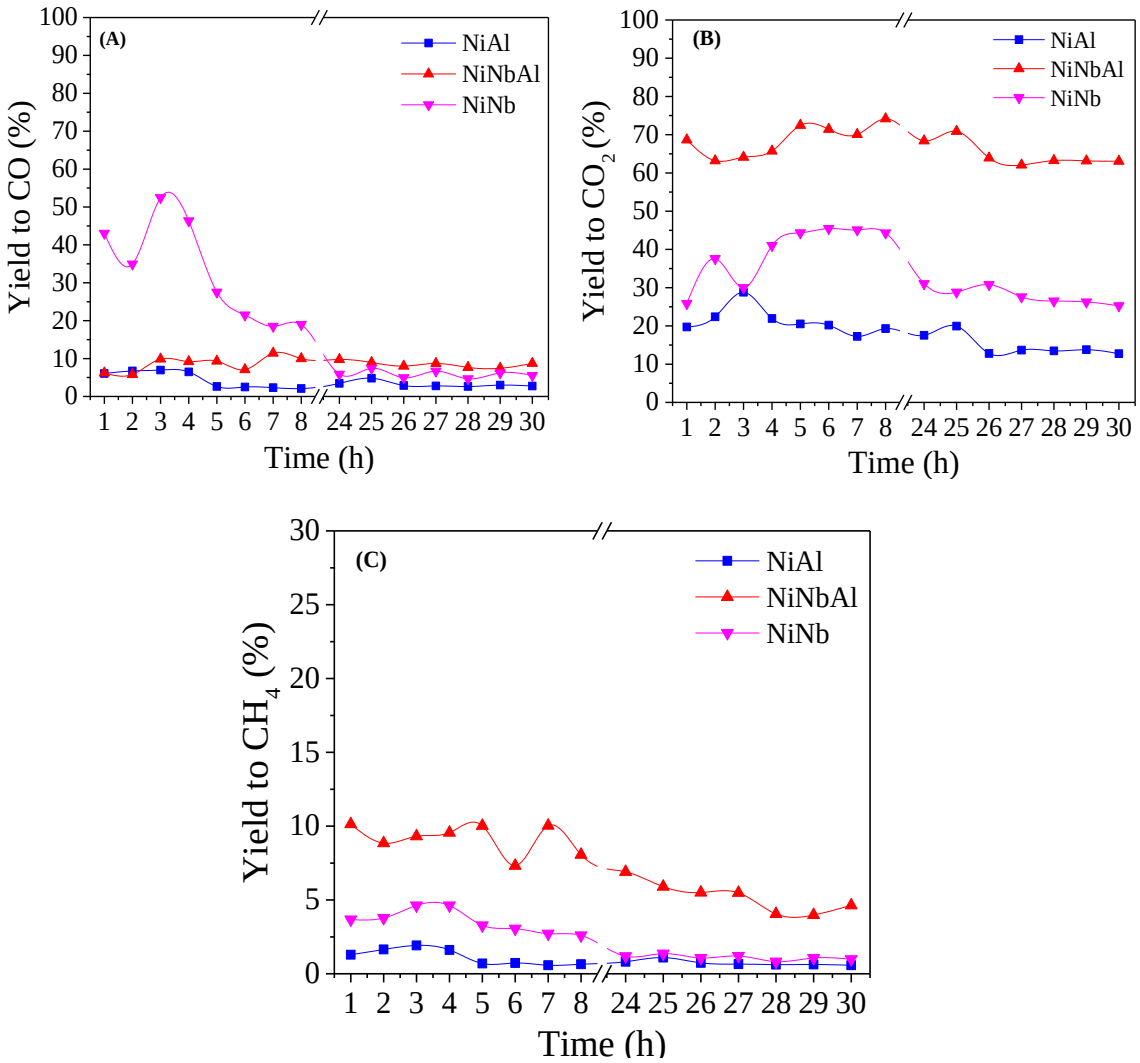

(A)
NiAl
NiNbAl
NiNb
Yield to CO (%)
Time (h)
(B)
NiAl
NiNbAl
NiNb
Yield to CO_2 (%)
Time (h)
(C)
NiAl
NiNbAl
NiNb
Yield to CH_4 (%)
Time (h)

Figure 6

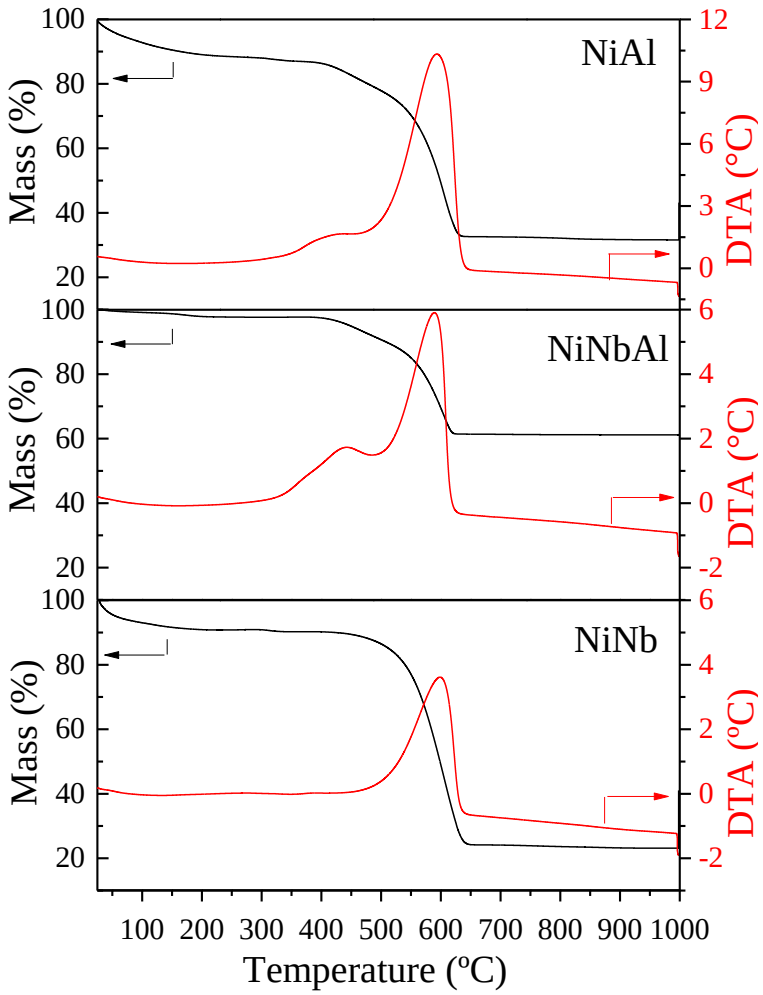

NiAl
NiNbAl
NiNb
Mass (%)
DTA (°C)
Temperature (°C)
100
80
60
40
20
12
9
6
3
0
6
4
2
0
-2
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

Figure 7

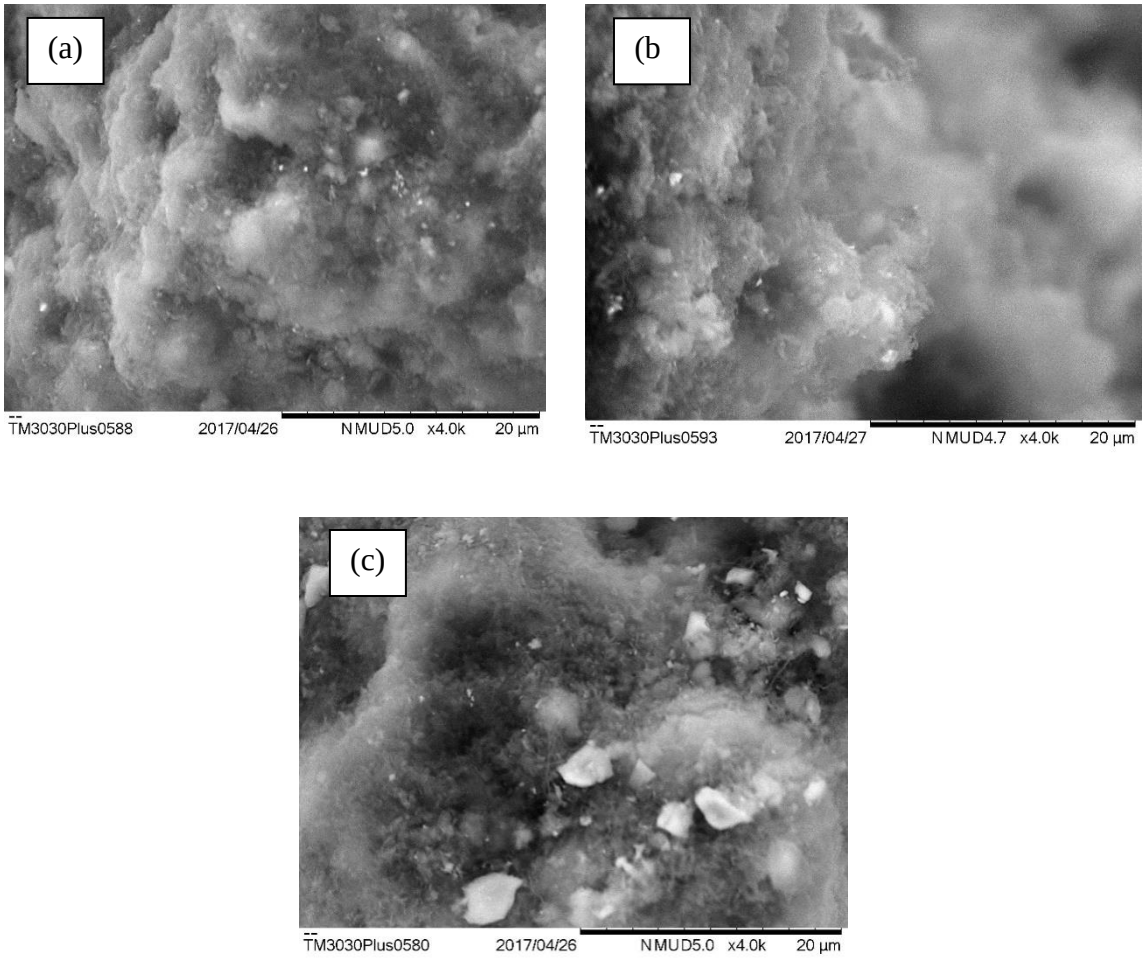

(a)
TM3030Plus0588 2017/04/26 NMUD5.0 x4.0k 20 µm
(b
TM3030Plus0593 2017/04/27 NMUD4.7 x4.0k 20 µm
(c)
TM3030Plus0580 2017/04/26 NMUD5.0 x4.0k 20 µm

Figure 8

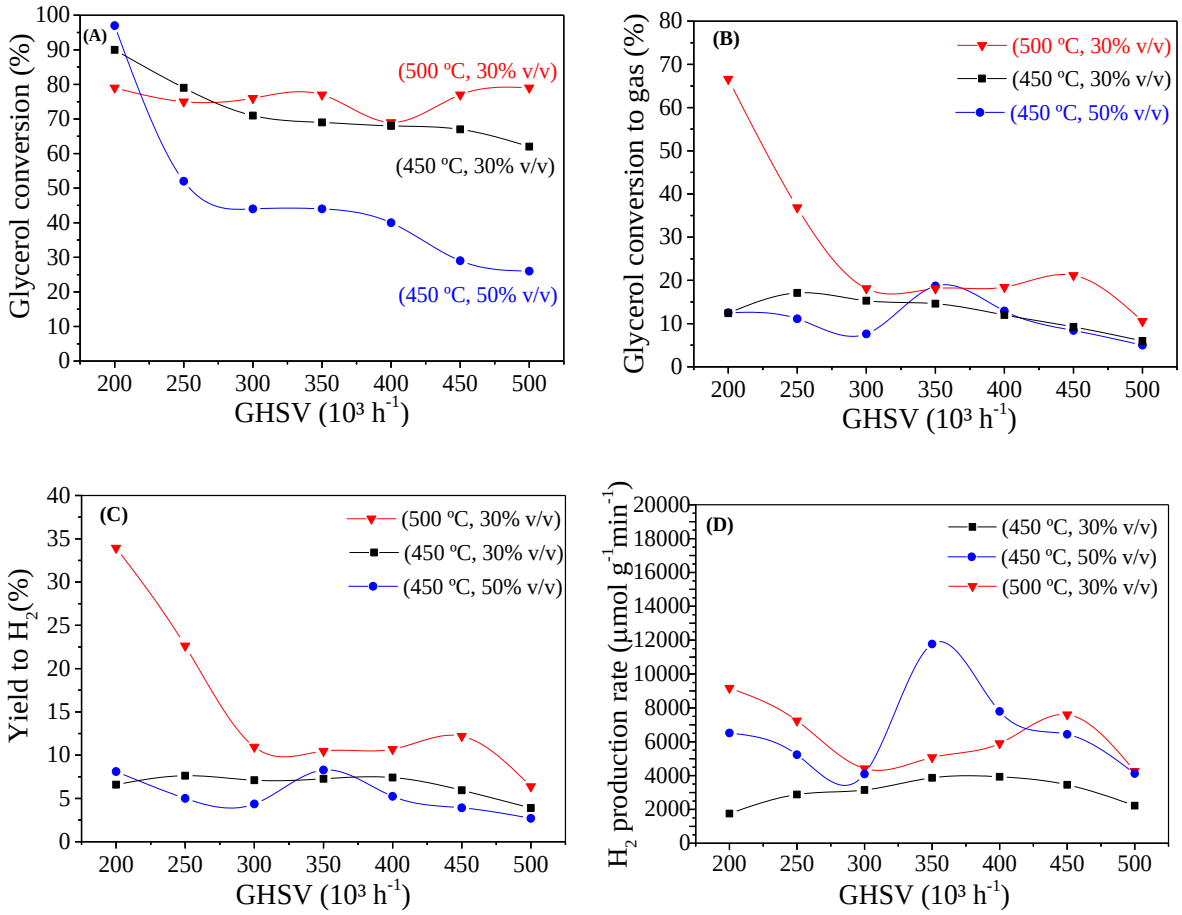

(A)
Glycerol conversion (%)
GHSV (10³ h⁻¹)
(500 ºC, 30% v/v)
(450 ºC, 30% v/v)
(450 ºC, 50% v/v)
(B)
Glycerol conversion to gas (%)
GHSV (10³ h⁻¹)
(500 ºC, 30% v/v)
(450 ºC, 30% v/v)
(450 ºC, 50% v/v)
(C)
Yield to H2(%)
GHSV (10³ h⁻¹)
(500 ºC, 30% v/v)
(450 ºC, 30% v/v)
(450 ºC, 50% v/v)
(D)
H2 production rate (µmol g⁻¹min⁻¹)
GHSV (10³ h⁻¹)
(450 ºC, 30% v/v)
(450 ºC, 50% v/v)
(500 ºC, 30% v/v)

Figure 9

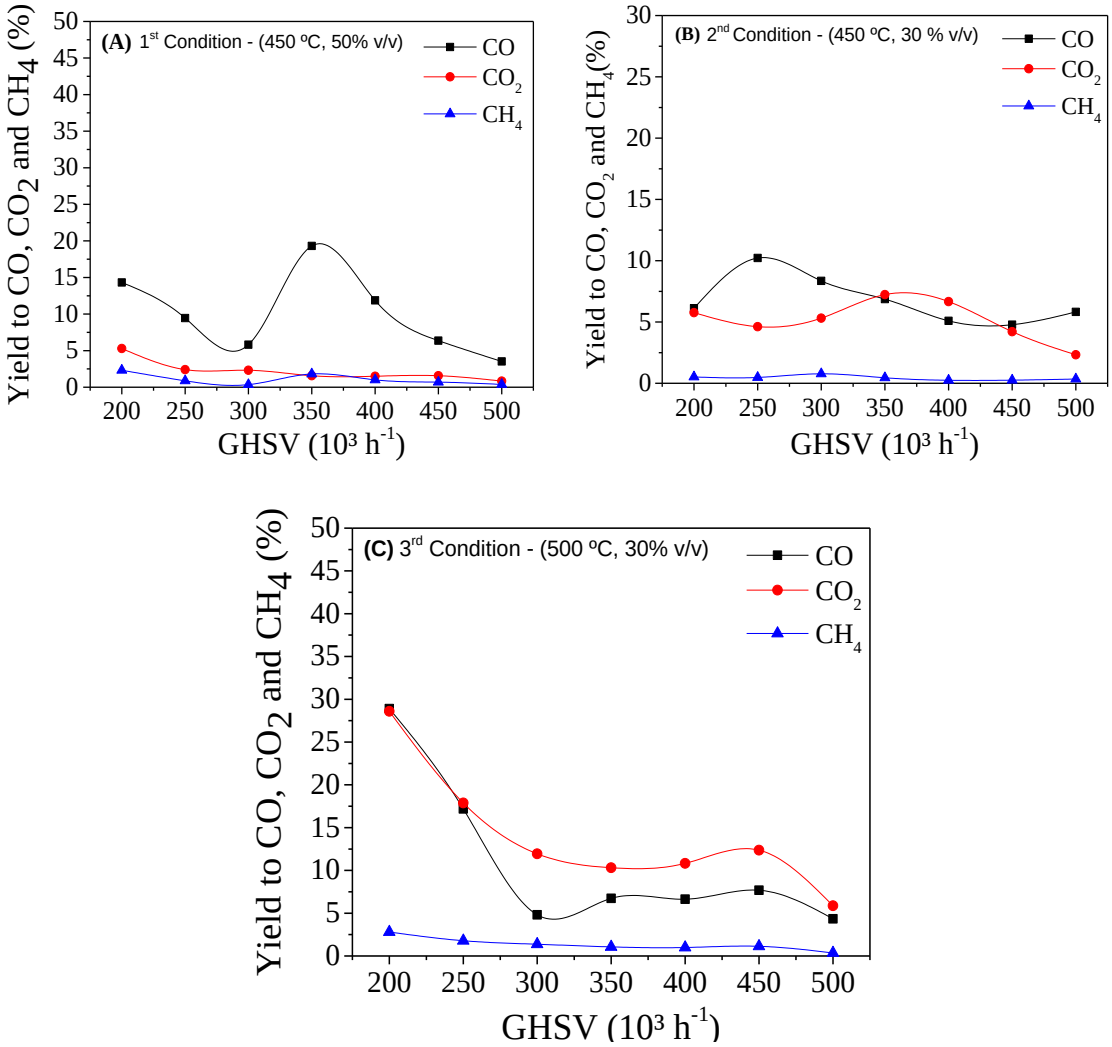

(A) 1st Condition - (450 ºC, 50% v/v)
CO
CO2
CH4
Yield to CO, CO2 and CH4 (%)
GHSV (10³ h-1)
(B) 2nd Condition - (450 ºC, 30 % v/v)
CO
CO2
CH4
Yield to CO, CO2 and CH4(%)
GHSV (10³ h-1)
(C) 3rd Condition - (500 ºC, 30% v/v)
CO
CO2
CH4
Yield to CO, CO2 and CH4 (%)
GHSV (10³ h-1)

Figure 10

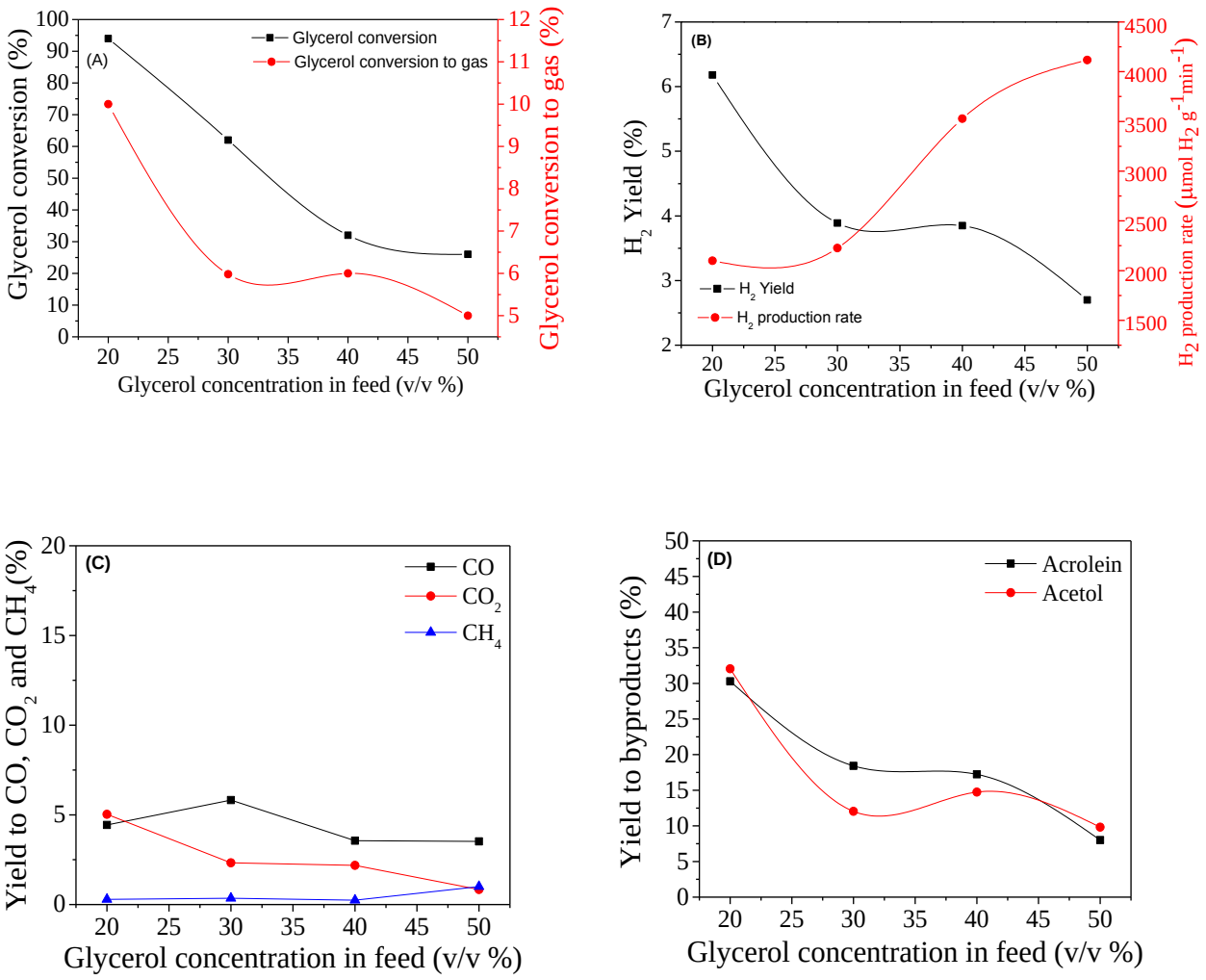
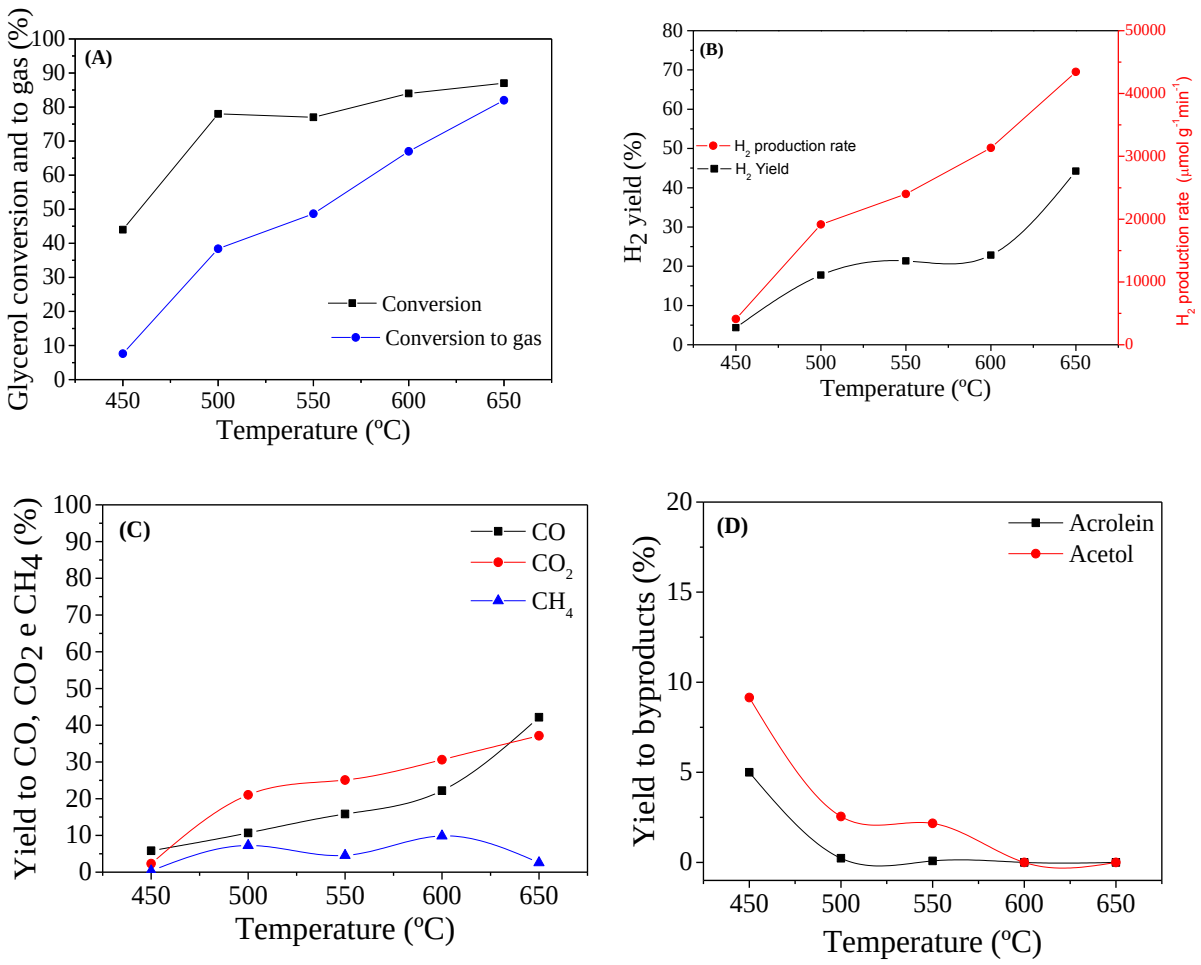

(A)
Glycerol conversion
Glycerol conversion to gas
Glycerol conversion (%)
Glycerol conversion to gas (%)
Glycerol concentration in feed (v/v %)
(B)
H2 Yield
H2 production rate
H2 Yield (%)
H2 production rate (μmol H2 g-1min-1)
Glycerol concentration in feed (v/v %)
(C)
CO
CO2
CH4
Yield to CO, CO2 and CH4(%)
Glycerol concentration in feed (v/v %)
(D)
Acrolein
Acetol
Yield to byproducts (%)
Glycerol concentration in feed (v/v %)

Figure 11


(A)
Glycerol conversion and to gas (%)
Conversion
Conversion to gas
Temperature (ºC)
(B)
H2 yield (%)
H2 production rate
H2 Yield
H2 production rate (µmol g-1min-1)
Temperature (ºC)
(C)
Yield to CO, CO2 e CH4 (%)
CO
CO2
CH4
Temperature (ºC)
(D)
Yield to byproducts (%)
Acrolein
Acetol
Temperature (ºC)

Supplementary Material

Ni/Nb_2O_5-Al_2O_3 catalysts for glycerol steam reforming: deactivation process, effect of reaction conditions and kinetic modeling

João Paulo da S. Q. Menezes, Robinson L. Manfro and Mariana M. V. M. Souza*

Escola de Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Centro de Tecnologia, Bloco E, sala 206, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

*Corresponding author (Phone: 55-21-39387598, E-mail: mmattos@eq.ufrj.br)

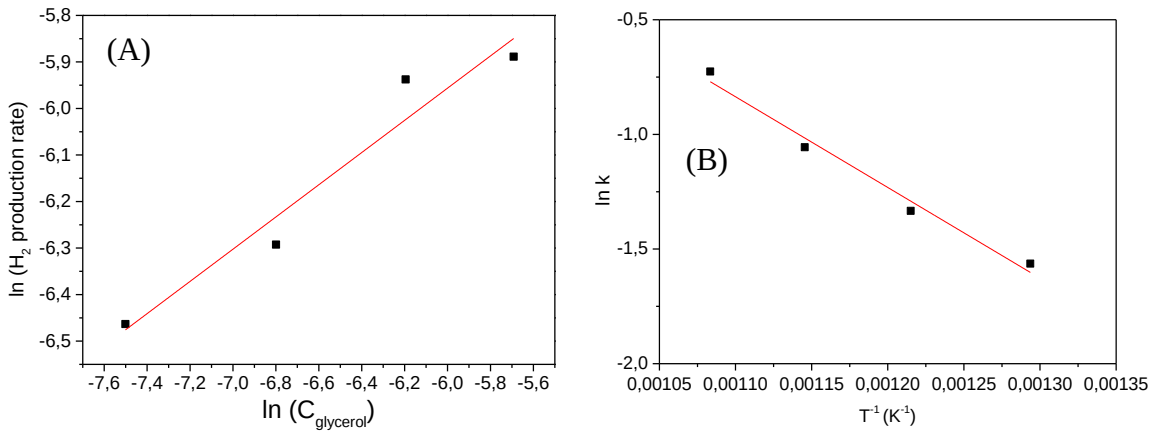


Figure S1. Linear fit for order calculation (A) and Arrhenius fit (B) in the first approach of kinetic modeling.

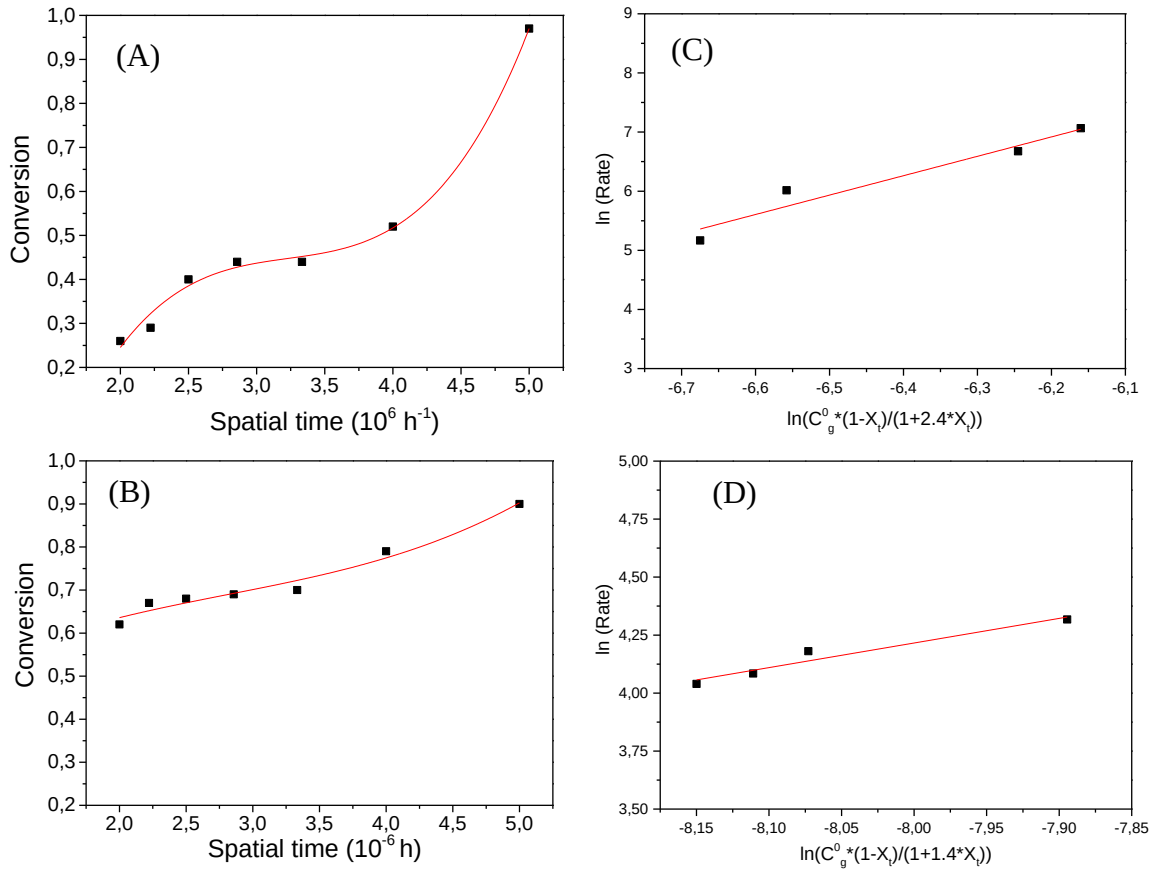


Figure S2. Polynomial fit of glycerol conversion as a function of space velocity (A, B) and linear fit for order calculation (C, D), in the second approach of kinetic modeling, using the first condition (450 ^oC and 50 %v/v glycerol in feed) (A, C) and the second condition (450 ^oC and 30 %v/v glycerol in feed) (B, D).

Table S1. Polynomial fit for glycerol conversion as function of space velocity (GHSV) at 1st (450 ºC, 50% v/v) and 2nd (450 ºC, 30% v/v) conditions, used in the second approach of kinetic modeling.

Condition	Polynomial fit	R^2
450ºC, 50% v/v	$Y = 8.07*10^{16}*X^3-7.82*10^{11}*X^2+2.57*10^6*X-2.41$	0.99
450ºC, 30% v/v	$Y = 7.67*10^{15}*X^3-6.49*10^{10}*X^2+2.44*10^5*X+0.35$	0.95

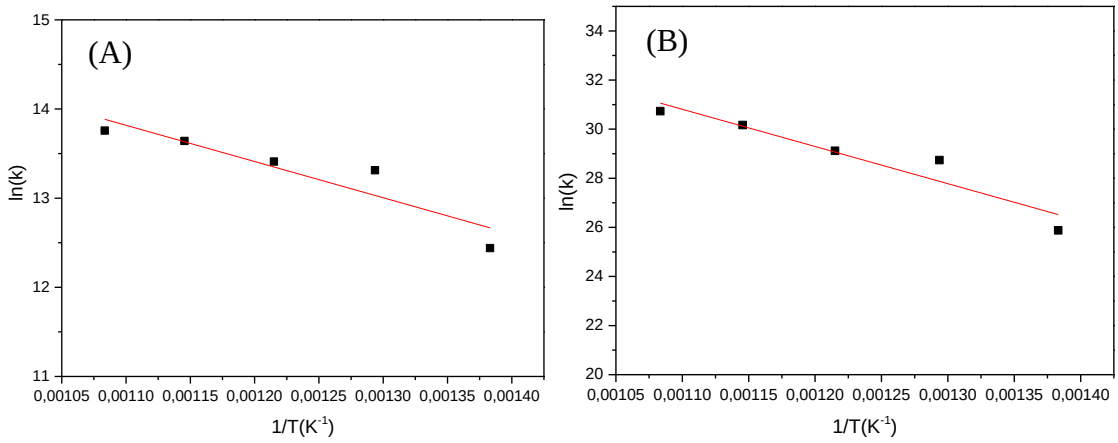


Figure S3. Arrhenius fit using order of 1.1 (A) and 3.3 (B) in the second approach of kinetic modeling.