

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N° 231

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Reforma Catalítica do Glicerol para
produção de Hidrogênio:
Modelagem Cinética do processo.**

Fernanda Caroline Sá Fragoso

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Co- orientador: Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química
Cidade Universitária- Recife – PE
CEP. 50640-901
Telefax: 0-xx-81- 21267289

**Recife,
2015**

FERNANDA CAROLINE SÁ FRAGOSO

**REFORMA CATALÍTICA DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO:
MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Reatores Químicos e Catálise

Orientador: Prof. Dr. Nelson M. de Lima Filho
Co-orientador: Dr. Deivson Cesar Silva Sales

Recife,
2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

F811r Fragoso, Fernanda Caroline Sá.
Reforma catalítica do glicerol para produção de hidrogênio: modelagem cinética do processo / Fernanda Caroline Sá Fragoso. - Recife: O Autor, 2015.
78 folhas, il., gráf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
Coorientador: Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.
Inclui Referências e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Reforma catalítica. 3. Vapor. 4. Glicerol.
5. Hidrogênio. 6. Reator de leito fixo. 7. Modelagem. I. Lima Filho, Nelson
Medeiros de. (Orientador). II. Sales, Deivson Cesar Silva. (Coorientador).
III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-169

FERNANDA CAROLINE SÁ FRAGOSO

**REFORMA CATALÍTICA DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO:
MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO.**

Área de concentração: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 13 de abril de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho - UFPE

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales - ASCES

Prof(a). Dr. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros - UFPE

Prof. Dr. Sérgio Lucena - UFPE

DEDICATÓRIA

Um agradecimento especial...

Aos meus pais Hamilton Nogueira Fragoso, Ana Magda Sá Fragoso, a minha irmã Letícia Magda Sá Fragoso e ao meu noivo Diego Gonzaga da Silva a quem dedico este trabalho. Vocês que me deram a força necessária para superar obstáculos e apoio para conseguir alcançar meus objetivos. Aos meus amigos que mesmo próximos ou distantes torceram para que eu conquistasse meu grande sonho de me tornar uma mestre em Engenheira Química.

Muito Obrigada! Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pela benção da vida e por sempre estar me dando forças capacitando-me a seguir com esperança, paciência e dedicação.

À **minha família** que é a base de tudo o que sou hoje, pela confiança depositada, por sempre me incentivarem, ampararem-me e por me ajudar a chegar onde cheguei.

Ao **meu noivo Diego** por sempre estar ao meu lado me dando apoio e compreensão nos momentos mais difíceis e pela contínua torcida para que tudo desse certo.

Ao meu orientador **Prof. Dr.Nelson Medeiros**, por todo conhecimento adquirido, pela orientação, incentivo e ensinamentos que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao meu co- orientador **Prof. Dr. Deivson César Silva Sales** pela orientação, atenção e forte colaboração, deixo aqui meu sincero agradecimento.

Ao **prof. Dr. Sérgio Lucena** que nos forneceu conhecimento e material necessário para dar início a essa pesquisa no laboratório LACO, onde aprendi desde a graduação princípios de profissionalismo e colaboração entre equipe que jamais serão esquecidos.

Ao amigo **Diogo Rodrigues Xavier**, pela atenção, paciência e empenho em me ensinar a trabalhar com os equipamentos do laboratório necessários para realização dos experimentos.

Ainda com uma grande importância agradeço a todos os amigos pelo simples fato de tornarem os dias difíceis em alegres e divertidos. A todos vocês minha sincera gratidão, pois vocês fazem parte desta conquista.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro em forma de bolsa, para execução deste trabalho.

Enfim, a todos aqueles que me ajudaram direta ou indiretamente, deixo meu sincero agradecimento.

RESUMO

A busca por combustíveis alternativos é crescente atualmente e, dentre eles, o biodiesel é um dos destaques nas pesquisas, significando grande oferta e baixa demanda de glicerina, um de seus coprodutos. Devido aos inúmeros incentivos governamentais que impulsionam a produção de biodiesel no Brasil, tal combustível está sendo produzido largamente, e um fator preocupante frente a este exacerbado crescimento, é o destino do glicerol excedente. Para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados 100 kg de glicerol, dentro deste contexto, a reforma a vapor é um dos meios para utilização desse excedente de glicerol com a finalidade de produzir hidrogênio. Neste trabalho para realizar a reforma a vapor do glicerol para a produção de hidrogênio foi utilizado um reator de leito fixo, alimentado com glicerol e água disperso pelo Argônio tendo como catalisador de níquel a 5% em massa suportado em γ -alumina. Este catalisador foi preparado por impregnação úmida e foi caracterizado utilizando-se os métodos: Determinação da área específica, volume e diâmetro do poro pelo método B.E.T, Difratometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Uma massa de catalisador de 5g foi posta em contato com o vapor de glicerol a 0,2 ml/min diluído em Argônio a 20 L/h. Operações nas temperaturas de 673, 773 e 873K sob pressão atmosférica forneceram resultados de concentrações do Glicerol os quais foram modelados segundo a formulação de Langmuir-Hinshelwood- Hougen-Watson (LHHW), as modelagens indicaram ajustes satisfatórios entre os dados e o modelo em todas as temperaturas investigadas. Relativo às etapas catalíticas da síntese direta do glicerol, foram obtidas porcentagens em seletividade, rendimento e conversão da reação de reforma a vapor do Glicerol, foi observado as maiores porcentagens a temperatura de 873K. A partir da quantificação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio foi possível realizar uma simulação para descrever o comportamento das reações em um reator de leito fixo com comprimento de leito igual 50,0 cm.

Palavras chave: Reforma catalítica. Vapor. Glicerol. Hidrogênio. Reator de leito fixo. Modelagem.

ABSTRACT

The search for alternative fuels is currently growing and, among them, biodiesel is one of the highlights in the polls, meaning large supply and low demand of glycerin, one of his co-products. Because of the numerous government incentives that drive the production of biodiesel in Brazil, such fuel is being produced widely, and a worrying front of this exaggerated growth factor, is the fate of surplus glycerol. For each ton of biodiesel obtained are generated 100 kg glycerol, in this context, the steam reforming is a means for use of excess glycerol in order to produce hydrogen and synthesis gas. In this study to conduct the glycerol steam reforming for hydrogen production, it used a fixed bed reactor, fed with glycerol and water with Argon as the dispersed nickel catalyst supported 5% by weight of γ -alumina. This catalyst was prepared by wet impregnation and was characterized using the methods: Determination of specific area, volume and pore diameter by BET method, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy Spectroscopy dispersive (EDS). A 5g catalyst mass was brought into contact with the glycerol vapor at 0.2 ml / min diluted with argon at 20 L / hr. Operations at temperatures of 673, 773 and 873K at atmospheric pressure results provided Glycerol concentrations which were modeled on the formulation Langmuir-Hinshelwood- Hougen-Watson (LHHW), the modeling indicated satisfactory fit between the model data and in all the investigated temperatures. On the steps of the catalytic direct synthesis of glycerol, percentages were obtained in selectivity, yield and conversion of glycerol steam reforming reaction, it was observed higher percentages to 873K temperature. From the quantification of equilibrium and kinetic parameters it was possible to perform a simulation for describing the behavior of reactions in a fixed bed reactor bed length 50.0 cm. .

Keywords: Catalytic reforming .Steam. Glycerin. Hydrogen. Fixed bed reactor. Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da produção do Biodiesel (B100) – 2005- 2013.....	21
Figura 2 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões do Brasil – 2005-2013.. ..	21
Figura 3 - Mapeamento de plantas autorizadas que produziram e que não produziram biodiesel no ano de 2013.	22
Figura 4 - Capacidade nominal e efetiva produção de biodiesel dividida por grandes regiões do Brasil.....	23
Figura 5 - Alternativa de rotas químicas para utilização do glicerol.....	24
Figura 6 - Detalhes estruturais do reator de reforma	34
Figura 7 - Representação esquemática da planta-piloto de reforma a vapor do glicerol.	38
Figura 8 - Difratograma de Raios-X do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	48
Figura 9 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ após redução: (A) ampliação de 37x e (B) ampliação de 55x.....	49
Figura 10 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ após redução: (A).....	49
Figura 11 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ após redução: (A) ampliação de 800x e (B) ampliação de 3000x.....	50
Figura 12 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ após redução: (A) ampliação de 10000x e (B) ampliação de 20000x.....	50
Figura 13 - Imagens formadas via MEV, usadas na identificação do teor dos componentes presentes no catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	51
Figura 14 - Espectro de EDS do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	52
Figura 15 - Evolução da concentração dos produtos formados na reforma a vapor do glicerol a 673 K: (A) reagentes e (B) produtos.....	53
Figura 16 - Evolução da concentração dos produtos formados na reforma a vapor do glicerol a 773 K: (A) reagentes e (B) produtos.....	54
Figura 17 - Evolução da concentração dos produtos formados na reforma a vapor do glicerol a 873 K: (A) reagentes e (B) produtos.....	55
Figura 18 - Reator de Leito Fixo (Plug Flow).....	58
Figura 19 - Modelagem matemática da reforma a vapor do glicerol a 673 K. Evolução da concentração dos reagentes (A) e produtos (B).....	60

Figura 20 - Modelagem matemática da reforma a vapor do glicerol a 773 K. Evolução da concentração dos reagentes (A) e produtos (B).....	60
Figura 21 - Modelagem matemática da reforma a vapor do glicerol a 873 K. Evolução da concentração dos reagentes (A) e produtos (B).....	61
Figura 22 - Perfil da concentração do glicerol a 673 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.	62
Figura 23 - Perfil da concentração da água a 673 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.	62
Figura 24 - Perfil da concentração do dióxido de carbono a 673 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.....	63
Figura 25 - Perfil da concentração do monóxido de carbono a 673 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.....	63
Figura 26 - Perfil da concentração do hidrogênio a 673 K. Condiçmin; v = 0,01 m/s.....	64
Figura 27 - Perfil da concentração do dióxido de carbono a 773 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.....	65
Figura 28 - Perfil da concentração do monóxido de carbono a 773 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.	65
Figura 29 - Perfil da concentração do hidrogênio a 773 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.....	66
Figura 30 - Perfil da concentração do glicerol a 773 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.	66
Figura 31 - Perfil da concentração da água a 773 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.	67
Figura 32 - Perfil da concentração do dióxido de carbono a 873 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.....	68
Figura 33 - Perfil da concentração do monóxido de carbono a 873 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.....	68
Figura 34 - Perfil da concentração do hidrogênio a 873 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.....	69
Figura 35 - Perfil da concentração do glicerol a 873 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min; v = 0,01 m/s.	69
Figura 36 - Perfil da concentração da água a 873 K. Condições: L = 50 cm; t = 100 min;v = 0,01 m/s.	70
Figura 37 - Rotaevaporador.....	77

Figura 38 - Forno de calcinação/Redução	77
Figura 39 - Forno para Secagem	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados obtidos de seletividade de cada componente envolvido na reação com diferentes tipos de alimentação e diferentes tipos de catalisadores.....	27
Tabela 2 - Dados de conversão e seletividade obtidos na reforma do etileno glicol.....	27
Tabela 3 – Reações intermediárias das etapas catalíticas da reforma a vapor do glicerol.	39
Tabela 4 – Etapas para a reação de decomposição do glicerol.....	40
Tabela 5 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.....	41
Tabela 6 – Etapas para a reação de síntese do metano.	42
Tabela 7 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.....	43
Tabela 8 – Etapas para a reação de reforma a vapor do metano.	43
Tabela 9 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.....	44
Tabela 10 – Etapas para a reação de deslocamento gás- água.....	45
Tabela 11 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.....	46
Tabela 12 – Valores de área superficial específica (B.E.T.), volume dos poros e diâmetro médio de poros do suporte catalítico (<i>alumina in natura</i>) e do suporte catalítico reduzido....	47
Tabela 13 – Teores médios dos elementos presentes no catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	51
Tabela 14 - Parâmetros de Conversão, Seletividade e Rendimento de reagentes e produtos. Efeito da Temperaura.	55
Tabela 15 - Reações componentes da reforma a vapor do glicerol	57
Tabela 16 - Balanço Material para Reagentes e Produtos	59
Tabela 17 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos do ajuste do modelo proposto aos dados experimentais para a reforma a vapor do glicerol.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS: Espectroscopia de absorção atômica
BET: Método Brunnauer- Emmet- Teller
DHA: dehidroxicetona
DEQ: Departamento de Engenharia Química
DRX: Difratometria de Raio X
EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva
LACO: Laboratório de Controle e Otimização de Processos
LPC: Laboratório de Processos Catalíticos
LHHW: Langmuir-Hinshelwood- Hougen-Watson
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
Syngas: gás de síntese
TOF: Frequência de Reação (min^{-1})
TCD: detector de condutividade térmica
UFPE: Universidade Federal de Pernambuco
WGS: Reação Water Gás Shift

LISTA DE SÍMBOLOS

Θ : ângulo de difração

A : área superficial média

d_p : diâmetro médio de poros

i : Espécie/ Componente

j : Reação

k_j : constante de velocidade da reação j no sentido direto

k_{-j} : constante de velocidade da reação j no sentido inverso

$K_{eq,j}$: constante de equilíbrio da reação j

Pt: Platina

r_j : Taxa de reação para o componente i

S_p : área superficial específica

s : sítios não ocupados

s_o : sítios catalíticos ativos

s_i : sítio ocupado poi i

S_i : Seletividade de i

T : Temperatura em Kelvin

V_p : volume total de poros

X_i : Conversão de i

Y_i : Rendimento de i

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 HISTÓRICO DO GLICEROL	19
2.2 OBTENÇÃO DO GLICEROL A PARTIR DO BIODIESEL	19
2.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL	20
2.4. ALGUMAS PROPOSTAS PARA UTILIZAÇÃO DO GLICEROL	24
2.5 HIDROGÊNIO:.....	25
2.6 FORMAS DE OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO:	25
2.7 CATALISADORES PARA REFORMA	28
2.7.1 Uso do Níquel e Alumina para Reforma	28
2.7.2 Catalisadores de Outros Metais para Reforma	29
2.7.3 Desativação Catalítica.....	30
3. MATERIAIS E METÓDOS	33
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS:	33
3.1.1. Descrição de materiais e equipamentos.....	33
3.2 METODOLOGIA:	35
3.2.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE NÍQUEL SUPORTADO EM γ -AL ₂ O ₃	35
3.2.1.1 Impregnação e Secagem	35
3.2.1.2 Etapa de Calcinação.....	35
3.2.1.3 Etapa de Redução	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	36
3.3.1 Área específica superficial e porosidade (B.E.T.).....	36
3.3.2 Difratometria de Raios-X (DRX).....	36
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
3.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	37
3.4 TESTES CATALÍTICOS	37
3.4.1 Reforma a vapor do glicerol.....	38
3.4.2 Avaliação da atividade catalítica do Processo de Reforma.....	38
3.4.3 Conversão, Seletividade e Rendimento.....	38
3.4 ELABORAÇÃO DE UM MODELO PARA REAÇÃO CATALÍTICA.....	39
3.4.1 Formulações de Langmuir- Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) aplicadas a cinética de produção do hidrogênio via reforma a vapor do Glicerol	40
3.4.1.1. Reação de Decomposição do Glicerol.....	40
3.4.1.2 Reação de síntese do Metano	41
3.4.1.3 Reação de Reforma a Vapor do Metano	43
3.4.1.4 Reação de Deslocamento Gás-Água	45

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	47
4.1.1 Área superficial específica e porosidade	47
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	51
4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO CATALISADOR Ni/ γ -Al ₂ O ₃	52
4.2.1 Reforma a Vapor do Glicerol	52
4.2.2. Cálculos de Conversão, Seletividade e Rendimento	55
4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	57
5. CONCLUSÃO	71
6. PERSPECTIVAS	72
7. REFERÊNCIAS	73
8. ANEXOS	77

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o petróleo ainda é a principal fonte de energia utilizada pela sociedade moderna. Esse consumo se configura principalmente pela diversidade de utilização dessa fonte não-renovável, através da aplicação na síntese de derivados químicos, e principalmente na produção de combustíveis automotivos (MOTA, 2009). Se por um lado esse avanço tecnológico da sociedade está relacionado com consumo desses combustíveis, por outro lado, um uso prolongado e inadequado têm gerado diversos danos ao meio ambiente. Dentre esses danos, podem-se destacar o efeito estufa causado pela produção de dióxido de carbono, formação de NO_x e SO_x (responsáveis pela chuva ácida), sólidos particulados, entre outros (KODAMA, 2003). Nesse sentido, a produção de combustíveis mais limpos e renováveis se torna cada vez mais necessária, em substituição àqueles derivados do petróleo.

Tendo em vista a substituição desses combustíveis petroquímicos, os biocombustíveis surgem como uma alternativa promissora pela busca por novas fontes energéticas que não visem principalmente retornos econômicos, mas também que incluam a sustentabilidade como parte fundamental (GASPETRO, 2015). Os biocombustíveis podem ser definidos como todo combustível oriundo de matéria-prima renovável, sobretudo de origem vegetal. Com essas características, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera, reduzindo o impacto causado pela emissão de dióxido de carbono, bem como, por não possuírem enxofre em sua composição, sua queima não provoca emissão dos SO_x (MOTA et al., 2009). Dentre os principais biocombustíveis (bioetanol, biogás, biodiesel, etc.), destaca-se o biodiesel por sua crescente aplicação mundial (MME, 2015).

O biodiesel é biocombustível produzido pela reação catalisada de transesterificação de diferentes tipos de óleos com um álcool (geralmente metanol ou etanol), para produzir ésteres e glicerol. Os ésteres formados na reação compõem o biodiesel, enquanto que o glicerol produzido em grande volume é um subproduto. Para cada 90.000 litros de biodiesel produzidos pela reação de transesterificação de óleos vegetais, são gerados cerca de 10.000 litros de glicerina (glicerol com traços de impurezas) como subproduto (ANP, 2015). Nesse sentido, diversas investigações de valorização do glicerol vêm sendo desenvolvidas, tais como: LIMA FILHO 2014, FERREIRA et al 2011, ALVARADO et al 2011, SOARES et al 2008, para produção de derivados químicos com alto valor agregado.

No presente trabalho, a reforma a vapor do glicerol foi investigada, com o objetivo de produzir hidrogênio, utilizado nos processos de hidrodessulfurização, hidrotratamento, reações de Fischer-Tropsch, células-combustível, entre outros (SOUZA, 2005).

Para a reação de reforma, o nosso objetivo inicialmente foi produzir um catalisador de níquel (5% em massa) suportado em alumina via impregnação úmida, empregado na reação operada de forma contínua em reator de leito fixo. Com o catalisador pronto foi possível avaliar a atividade catalítica do material sintetizado, em três temperaturas distintas: 673 K, 773 K e 873 K, considerando a alimentação de uma mistura reacional entre glicerol/água (5% de glicerol em água) no sistema.

Após a avaliação da atividade catalítica, foi possível verificar se a reforma apresentou resultados promissores, foi calculado para isso a conversão do glicerol, rendimento e seletividade a hidrogênio, onde os melhores resultados foram obtidos na maior temperatura avaliada (873 K). Na sequência, foi proposto um modelo matemático para representação da evolução da concentração dos reagente e produtos durante o processo, em termos da metodologia proposta por Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Os ajustes dos dados experimentais ao modelo foram satisfatórios, promovendo a estimativa dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio para o processo. A partir da quantificação desses parâmetros cinéticos e de equilíbrio foi possível realizar uma simulação para descrever o comportamento das reações em um reator de leito fixo com comprimento de leito igual 50,0 cm. Com a modelagem foi possível avaliar com maior precisão a obtenção do Hidrogênio na reforma bem como o avaliar os efeitos da temperatura e condições que podem ajudar a oferecer ainda melhores resultados futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DO GLICEROL

O glicerol, forma pura da glicerina, foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele batizou de “o doce princípio das gorduras”. O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões (MOTA et al. 2009).

Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno. A etapa inicial consiste na cloração a alta temperatura, envolvendo radicais livres como intermediários, para formar o cloreto de alila. Este é então reagido com ácido hipocloroso (água sanitária) dando um produto de adição à dupla ligação (haloidrina). Por fim, o tratamento da haloidrina com excesso de base leva ao glicerol. Esta rota de obtenção do glicerol vem sendo desativada, devido a grande oferta de glicerol oriundo da produção de biodiesel. No Brasil apenas no ano de 2012 foram produzidos 2,7 milhões de m³ de biodiesel onde cerca de 10% do mesmo consiste de glicerol (ANP, 2015).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3 - propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol.

2.2 OBTEÇÃO DO GLICEROL A PARTIR DO BIODIESEL

A glicerina gerada como co-produto do biodiesel, sem nenhum tratamento químico ou físico é chamada de glicerina bruta (DE BONI et al., 2008). Esta glicerina possui coloração escura e sua composição possui muitas impurezas (sabões, ácidos graxos, álcoois, água, catalisador e pigmentos) e cerca de 10% de glicerol derivada da matéria prima (óleo/gordura). A glicerina bruta é submetida a um processo de separação de fases no qual um ácido é adicionado ocorrendo uma reação de hidrólise. A matéria graxa (ácidos graxos) é separada da mistura e usado em queima para gerar energia. A outra mistura é composta por glicerina loira (80% de glicerol), sais e água. Esta mistura segue para os processos de secagem onde é retirado o sal e o excesso de água. O restante do material segue para o processo de destilação onde são retirados produtos voláteis gerando a glicerina destilada (95% de glicerol).

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. Sob ação de um catalisador básico e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, liberando uma molécula de glicerol.

Em 2004, o governo federal brasileiro instituiu o programa nacional de produção e uso do biodiesel, que previa que este biocombustível fosse adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3) e atualmente está sendo adicionando 7% (B7), segundo ANP.

Se, por um lado, essas ações colocam o Brasil em destaque no uso de combustíveis alternativos, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para coprodutos do biodiesel, como a glicerina. Pois para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina.

2.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL

A agência Nacional do Petróleo (ANP, 2015) fornece dados atualizados quanto a produção de biodiesel em todo território brasileiro.

Em 2013, a capacidade nominal para produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 8 milhões de m³ (22 mil m³/dia). Entretanto, a produção nacional foi de 2,9 milhões de m³, o que correspondeu a 36,4% da capacidade total. Em comparação a 2012, a produção de biodiesel (B100) foi 7,4% maior. As quedas na produção das regiões Norte e Nordeste foram mais que compensadas pelas altas registradas no Sudeste, Sul e Centro-Oeste de, respectivamente, 2,2%, 22,2% e 1,7%.

A região Centro-Oeste continuou como maior produtora de biodiesel, com um volume de cerca de 1,2 milhão de m³, equivalente a 40,6% da produção nacional. Em seguida veio o Sul, com uma produção de 1,1 milhão de m³, 38,8% do total nacional. Por estados, o Rio Grande do Sul continuou como maior produtor de biodiesel, com um volume de 883,3 mil m³, equivalente a 30,3% do total nacional, após uma alta de 9,5%. Em seguida, veio Goiás, com 575,7 mil m³ (19,7% do total, apesar de uma queda de 4,2%). A proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel em 2013 foi de 5%, conforme a Resolução CNPE nº 6 de 16/9/2009. Pode ser avaliada a evolução da produção do biodiesel no Brasil desde 2005 até 2013 com os dados fornecidos pela ANP na Figura 1.

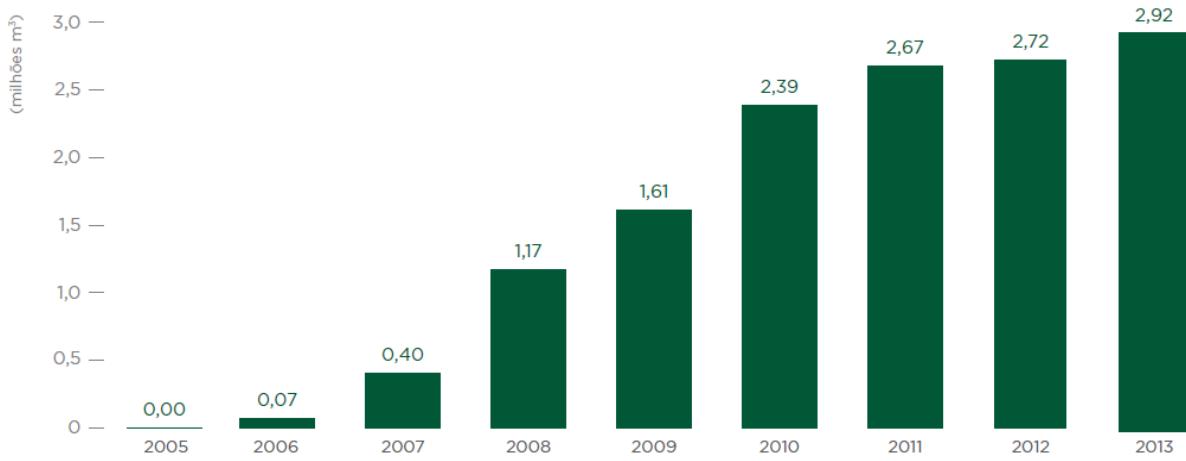


Figura 1 - Evolução da produção do Biodiesel (B100) – 2005- 2013. Fonte: ANP, 2014.

Os dados indicam a crescente evolução da produção do biodiesel no Brasil o que consequentemente também está gerando mais resíduo que neste caso é a Glicerina como dito anteriormente. Os dados da geração da glicerina também são mostrados no anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis fornecidos pela ANP, conforme mostrado na Figura 2 :

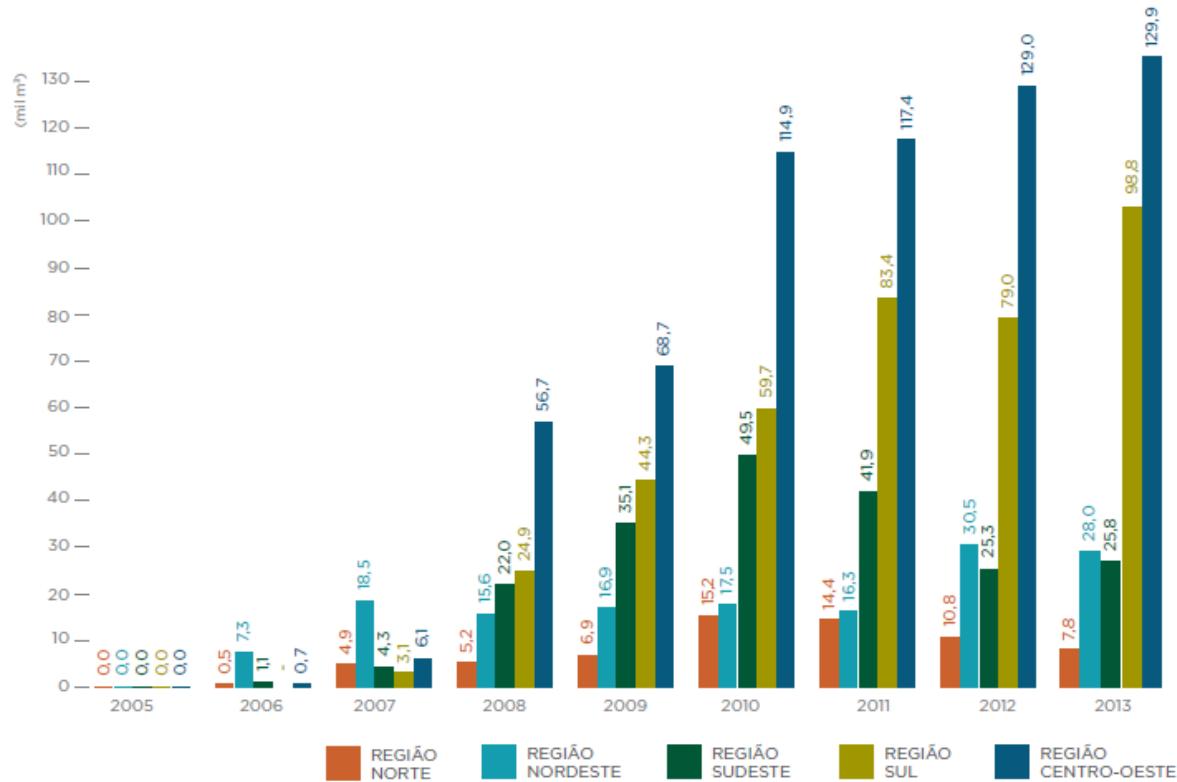


Figura 2 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões do Brasil – 2005-2013. Fonte: ANP, 2014.

Em 2013, foram gerados 290,3 mil m³ de glicerina como subproduto na produção de biodiesel (B100), 5,7% a mais que em 2012. A maior geração de glicerina se deu na região Centro-Oeste (44,8% do total), seguida das regiões Sul (34%), Nordeste (9,6%), Sudeste (8,9%) e Norte (2,7%). O óleo de soja continuou sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel (B100), compondo 76,4% do total, com uma alta de 6% em relação a 2012. A segunda matéria- prima no ranking de produção das usinas foi a gordura animal (19,8% do total), com aumento de 26,3% em relação a 2012, seguida pelo óleo de algodão (2,2% do total) e outros materiais graxos (1,6%).

Conforme mostrado, devido a crescente produção de glicerina no país a busca por soluções no tratamento deste resíduo vem se mostrado necessárias, ainda porque muitas plantas de produção de biodiesel estão em fase de construção mas ainda não entraram em funcionamento, então a produção de biodiesel no país ainda está longe de chegar a sua capacidade máxima, conforme observado nas Figuras 3 e 4 abaixo:

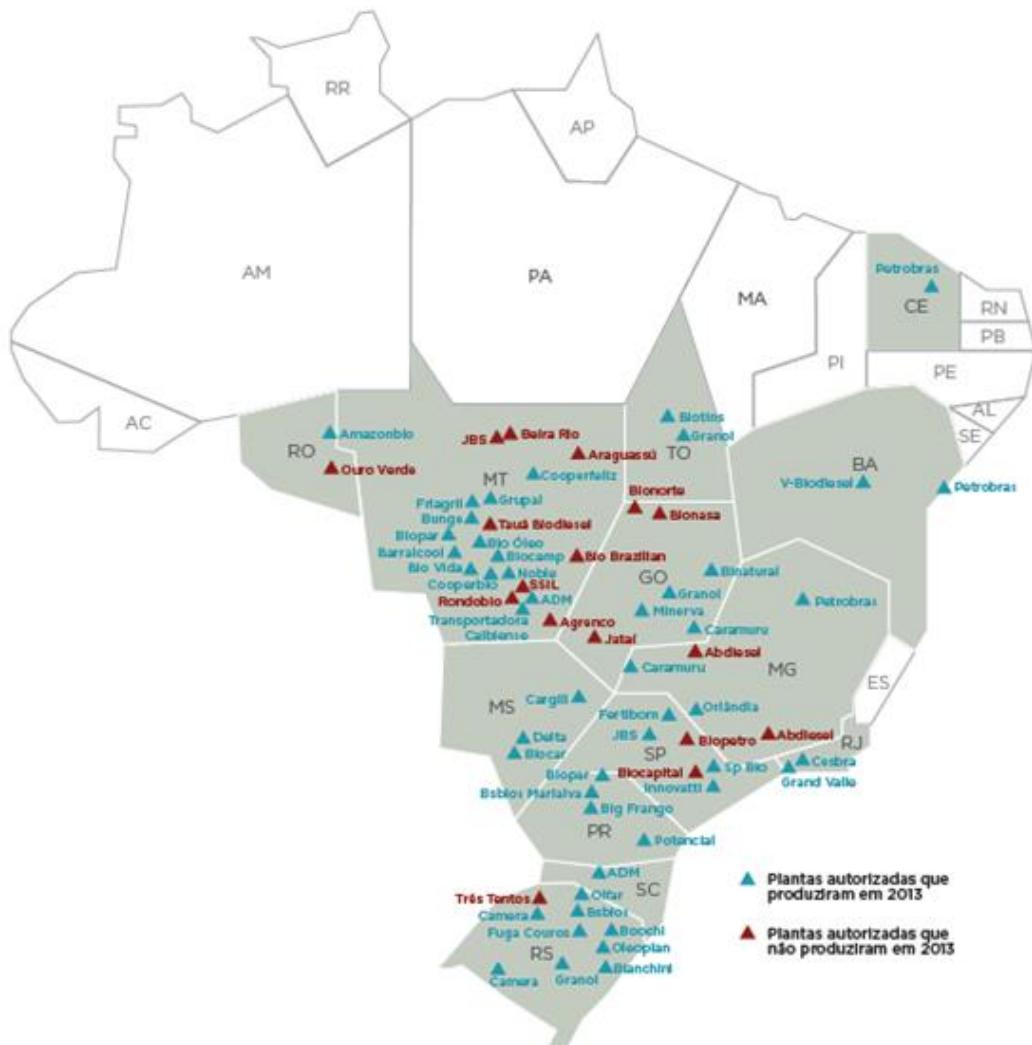


Figura 3- Mapeamento de plantas autorizadas que produziram e que não produziram biodiesel no ano de 2013. Fonte: ANP, 2014.

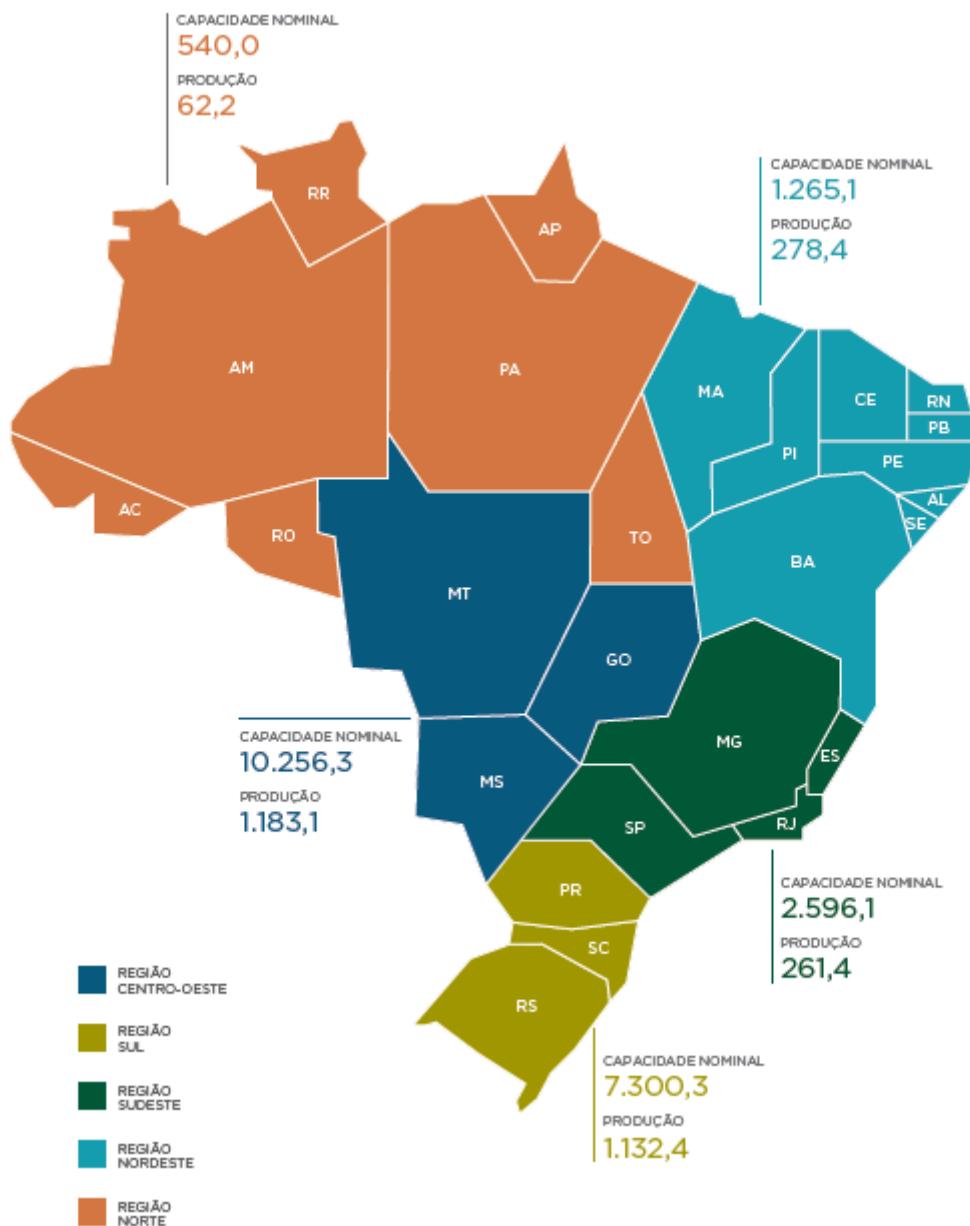


Figura 4 - Capacidade nominal e efetiva produção de biodiesel dividida por grandes regiões do Brasil. Fonte: ANP, 2014.

Na região nordeste apenas 22% da capacidade de produção do biocombustível foi utilizada, enquanto que na Região Norte 11,2% , Centro-Oeste 11,5% e nas regiões Sudeste e Sul cerca de 10% e 15,5% , respectivamente.

Diane dos dados atuais, verificou-se que a produção do biodiesel e consequentemente da glicerina vem aumentando isso indica a relevância do projeto. Como mostra as Figuras 3 e 4 a capacidade total de produção do Brasil ainda não foi alcançada, logo a produção de biodiesel

ainda pode crescer consideravelmente. A glicerina como subproduto necessita de estudos específicos para um destino adequado e, se possível, trazer o maior valor agregado a mesma.

2.4. ALGUMAS PROPOSTAS PARA UTILIZAÇÃO DO GLICEROL

Atentos ao grande volume extra de glicerol produzido no mundo atualmente, vários pesquisadores voltaram seus estudos para esse objetivo. Esse produto tratado por muitos como um resíduo da indústria, possui potencial ainda pouco explorado. A partir de diversos estudos, foram propostas várias rotas para agregar valor ao glicerol, como por exemplo, a oxidação seletiva, desidratação, pirólise e reações de reforma, onde se torna possível a obtenção dos mais variados compostos, que vão desde monômeros para confecção de matérias poliméricos, até combustíveis de alto valor agregado, como diesel e gasolina, através da glicerina. A Figura 5 mostra um resumo de algumas possíveis transformações químicas do glicerol. A Acroleína, propilenoglicol, dehidroxicetona (DHA), gás de síntese, dentre outros compostos, são alguns dos produtos obtidos do processamento do Glicerol.

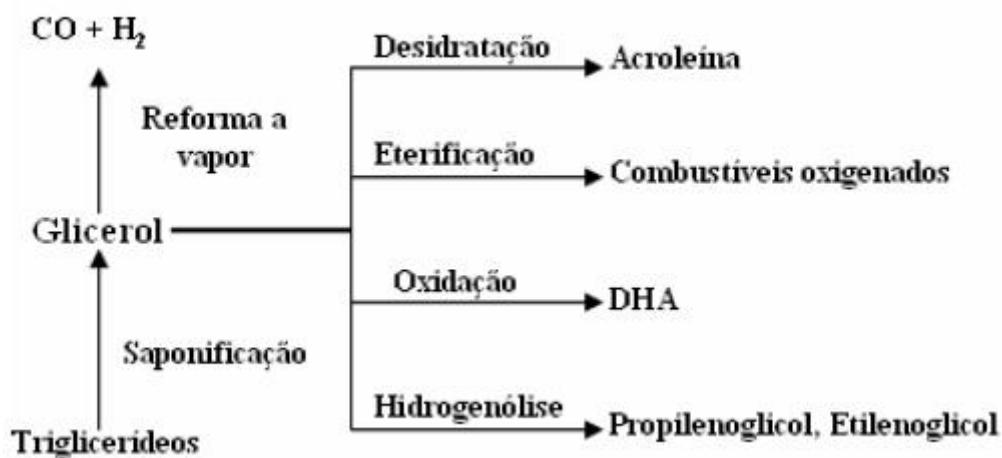


Figura 5 - Alternativa de rotas químicas para utilização do glicerol. Fonte: PAGLIARO et al. 2007.

2.5 HIDROGÊNIO:

O hidrogênio é um gás muito utilizado na produção de derivados químicos e alimentos, bem como indústrias de refinaria, onde se torna necessário na dessulfurização, no hidrotratamento e no hidrocraqueamento. Ademais, também é usado, sob a forma de gás de síntese, na produção de diversos compostos químicos, como toluenodiamina, o peróxido de hidrogênio, também na síntese da amônia e do metanol, bem como em aplicações farmacêuticas, hidrogenações, entre outras.

2.6 FORMAS DE OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO:

Foram feitas algumas pesquisas envolvendo a reforma catalítica, com a finalidade de obtenção do Hidrogênio. Esses estudos serviram como referência para realização da reforma a vapor do glicerol no presente trabalho.

Alvarado *et al* (2011) apresentou uma pesquisa onde foi realizado uma reforma do Glicerol utilizando de catalizadores de Níquel suportado em Cobre. Ni20Cu0: catalisador de 20%Ni e 0%Cu, Ni20Cu10: catalisador de 20%Ni e 10%Cu, Ni20Cu20: catalisador de 20%Ni e 20%Cu, catalisador Ni20Cu5Imp: catalisador de 20%Ni e 5%Cu preparado por Impregnação úmida. Apresentaram o efeito do conteúdo de cobre no catalisador na reforma do glicerol, os perfis de conversão de glicerol na concentração inicial de 1% de reagente, a 250°C. O catalisador Ni20Cu5 apresentou a melhor performance, uma vez que forneceu uma conversão inicial muito elevada (50%), atingindo uma conversão próxima de 83% após 12 horas de reação. O catalisador Ni20Cu5Imp apresentou o pior desempenho com conversão inicial próxima de 10% e final em torno de 25% após 12 horas de reação. Os outros catalisadores apresentaram perfis similares de conversão, com conversão final em torno de 55% após o tempo de reação.

Todos os catalisadores forneceram baixa produção de monóxido de carbono e metano, sendo que o Ni20Cu20 aquele que apresentou uma quantidade relativamente maior destes gases, ficando em torno de 5% aproximadamente para o CH₄ e quase de 2,5% para o CO, durante o decorrer da reação. Em relação ao catalisador Ni20Cu0, a composição molar inicial de H₂ foi próxima de 90%, mas caiu até em torno de 85%, o qual se manteve até a oitava hora de reação, seguida de uma queda até 60% aproximadamente na décima hora de reação, se convertendo no catalisador com o pior desempenho.

Dentre os catalisadores derivados de compostos tipo hidrotalcita, o Ni20Cu5 levou a uma alta formação de hidrogênio, tendo uma fração molar inicial de quase 99% e finalizando em

torno de 85% após 12 horas de reação, apresentando o melhor desempenho nestas condições. No entanto o catalisador Ni20Cu5Imp apresentou o melhor performance, mantendo uma fração de H₂ de 90% aproximadamente, após 12 horas de reação.

FERREIRA et al., (2011) propuseram um estudo, visando o uso do glicerol para a produção de hidrogênio através da reforma auto-térmica e oxidação parcial em reator poroso não-convencional. Esse reator de reforma, construído em escala de laboratório, teve como característica uma câmara de combustão preenchida por um material cerâmico poroso, constituído de esferas de alumina (Al₂O₃), para ocorrer a reação auto-térmica. Simulações foram realizadas variando a razão água-glicerol em até 1:3 moles, com razões de equivalência ar-combustível (ϕ) entre 0,2 e 10. Os resultados das simulações indicam uma vantagem da reforma auto-térmica em relação à oxidação parcial, apresentando um aumento da eficiência de conversão glicerol-hidrogênio em até 17%.

Segundo os perfis de conversão, o autor observou que a produção de hidrogênio foi significativamente maior quando adicionado água aos reagentes, o que caracteriza, em termos de conversão de hidrogênio, a reforma auto-térmica como mais satisfatória quando comparada à reação de oxidação. Observou-se que para mesmos valores de razão de equivalência, a reação de reforma auto-térmica possui resultados melhores de conversão de hidrogênio.

Soares *et al* (2009) realizaram uma reforma a vapor do glicerol em um leito fixo. Nessa unidade uma solução de glicerol 30 % foi alimentada por uma bomba que se localiza dentro do reator, porém não entra em contato direto com o catalisador, ela se localiza acima do mesmo. Ela teve a finalidade de facilitar a evaporação da solução para que esta ao chegar ao leito catalítico estivesse na forma gasosa. Ao reator, foi acoplado externamente um termopar, o qual forneceu a temperatura a um controlador que teve a finalidade de manter o forno a uma temperatura de 350 °C. O gás de arraste utilizado na reação foi o monóxido de carbono e o catalisador usado foi de 5% Pt/C.

A reação se comportou de forma estável com conversões gasosas em torno de 35%. O rendimento a hidrogênio da reação também permaneceu estável (cerca de 30%) .

A montagem da unidade experimental foi realizada com sucesso e foi possível realizar testes catalíticos que forneceram bons resultados como o caso da reforma de glicerol com catalisador 5% Pt/C.

De acordo com Shabaker *et al.*, (2004). Uma reação de reforma do Glicerol foi realizada usando a γ -Al₂O₃ como suporte, realizando uma impregnação com (Ni(NO₃)₂·6H₂O e Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ comercial, secagem à 393K por 12h. Foi preparada a base para obtenção

dos três catalisadores utilizados pelos pesquisadores. O primeiro de Ni/Al₂O₃ após calcinação em O₂/He a 533K por 2h e uma redução por 2h a 723K, o segundo catalisador de Pt/Al₂O₃ foi obtido após uma calcinação em O₂/He a 533K por 2h e uma redução por 2h a 533K e o último catalisador de Ni₉Sn/Al₂O₃ foi obtido após uma lavagem com (C₄H₉)₃SnCH₃COO em etanol, e secagem a 393K por 2h e uma redução por 2h a 723K. Com os catalisadores prontos podemos observar alguns resultados nas Tabelas 1 e 2:

Tabela 1 - Resultados obtidos de seletividade de cada componente envolvido na reação com diferentes tipos de alimentação e diferentes tipos de catalisadores.

Molécula	Glicerol				Etileno Glicol			
	Temperatura(K)		498	538	498		538	
Catalisador	NiSn	Pt	NiSn	Pt	NiSn	Pt	NiSn	Pt
Composição em mol(%)								
H ₂	66	65	64	57	70	70	70	69
CO ₂	30	30	30	32	28	29	28	29
Seletividade do H ₂ (%)	81	75	76	51	95	96	95	88

Fonte:(SHABAKER et al. 2004)

Segundo os dados dispostos na Tabela 1, a seletividade do hidrogênio chegou a uma porcentagem de 81% na reforma do glicerol a 498°C, usando o catalisador Ni₉Sn/Al₂O₃.

Durante a reforma do etileno glicol, observou-se uma seletividade do hidrogênio de 95% com o uso do mesmo catalisador.

Tabela 2 - Dados de conversão e seletividade obtidos na reforma do etileno glicol.

Catalisador	Ni ₉ Sn/ Al ₂ O ₃
Temperatura (K)	498
Seletividade do H ₂ (%)	90
Composição (em mol %)	
H ₂	69,3
CO ₂	27,9
	70,7
	27,1

Fonte:Shabaker et al. (2004)

A produção de CO₂ chegou a 31,9% em mol, e do hidrogênio chega a 70,7% em mol. A seletividade do hidrogênio chegou a 96%, indicando assim a viabilidade do uso do catalisador durante a reforma.

FATSIKOSTAS *et al.*, (2004), para a reforma do etanol usaram como suporte os materiais: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e La_2O_3 comercial. Foi realizada uma impregnação com nitrato de níquel (10 e 20%) e uma calcinação a ar à 900°C por 30h, obtendo-se assim os seguintes catalisadores para uso nas reformas catalíticas: Ni/ Al_2O_3 , Ni/ La_2O_3 e Ni/($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$). Com isso os pesquisadores obtiveram resultados bastante relevantes e significativos. A conversão do etanol no reator sem nenhum catalisador chega próximo aos 50%, já com o catalisador Ni(20%)/ La_2O_3 chega aos 100% entre 700°C e 800°C. Com o catalisador Ni(20%)/ Al_2O_3 a conversão chega aos 100% entre 800°C e 850°C, comprovando assim a viabilidade do uso dos catalisadores para a reforma avaliada.

2.7 CATALISADORES PARA REFORMA

2.7.1 Uso do Níquel e Alumina para Reforma

Há diversos catalisadores utilizados para reforma do gás natural, bem como para reforma de álcoois e éteres. A maior parte deles utiliza um metal do grupo VIII e um suporte óxido, para fazer às vezes dos sítios ácidos (seja acidez de Brønsted-Lowry ou de Lewis). As necessidades industriais apontam para o níquel como a fase ativa preferida, suportado em alumina, em virtude de seus custos. Porém, mais e mais pesquisas têm sido realizadas com o intuito ainda de se minimizar estes custos, seja com opções catalíticas diferentes, seja promovendo o catalisador de níquel-alumina, com a finalidade de melhorar a sua atividade, a sua seletividade e a sua estabilidade.

Ko *et al.*, (2006), estudaram variações na preparação de catalisadores bimetálicos Pt-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de oxidação preferencial do CO na presença de correntes ricas de hidrogênio. A melhor composição se referiu a uma co-impregnação de Pt e Ni sobre a alumina, conferindo elevada atividade ao catalisador para esta reação, o que significa, em outras palavras, que a conversão de CO é maior, obtendo-se uma maior seletividade ao CO_2 . Esta atividade é afetada pelo pré-tratamento de redução, que é essencial para se obtê-la a baixas temperaturas. A temperatura de redução do Pt-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é menor que a dos catalisadores preparados por impregnação sucessiva dos dois metais, concluindo-se haver interações metal-suporte mais fracas no co-impregnado.

Seo, Youn, Song *et al.*, (2007), preparam catalisadores de níquel suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com várias cargas de zircônia, avaliando seus desempenhos através da reforma a vapor do Gás Natural. O suporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparado pelo método de enxerto (*grafting*) se mostrou um excelente suporte para este tipo de reforma. A zircônia inibiu a incorporação

de níquel na grade de alumina e preveniu o crescimento das partículas de níquel durante a etapa de redução. A massa incorporada de níquel foi de 20% em peso, tendo sido utilizado o método de impregnação. O melhor desempenho, em termos de conversão do Gás Natural e de rendimento do hidrogênio, foi obtido com o Ni(20% em peso)/Al₂O₃-ZrO₂ (Zr/Al=0,17). A estrutura tetragonal do suporte Al₂O₃-ZrO₂ obtida foi a grande responsável pela eficiente adsorção do vapor e subsequente *spillover* do suporte para a fase ativa de níquel.

A caracterização do catalisador preparado a partir do nitrato de níquel (WANG, LU, 1998) permitiu observar uma fraca interação entre as partículas de Ni e a γ-Al₂O₃, resultando em mais sítios ativos de Ni.

Ito, Tagawa, Goto *et al.*; 1999, estudaram o efeito do método de preparação de catalisadores de níquel-alumina adicionados com lítio para a realização da reforma seca do metano. Entre o método de precipitação e o de impregnação, destacou-se o de precipitação, especificamente ao se obter uma relação Li/Ni = 1,0, que conferiu maior dispersão metálica, maiores atividade catalítica e estabilidade ao catalisador. Pode-se constar também que a presença do lítio permitiu a estabilização da atividade do catalisador e ajudou na supressão de depósitos de carbono.

2.7.2 Catalisadores de Outros Metais para Reforma

Faroldi *et al.*, (2006), realizaram reforma seca do metano com catalisadores de Ru suportados em La₂O₃, com cargas de 0,6% e 1,2% e constataram que o catalisador com maior carga de rutênio obteve melhor desempenho neste tipo de reforma. Entretanto, quando se utilizou reator de membrana para a produção de hidrogênio, o catalisador com menor carga de rutênio proporcionou maior rendimento de hidrogênio, sendo também mais estável.

Múnera *et al.*, (2006), realizaram a reforma seca do metano utilizando catalisadores de Rh suportados sobre La₂O₃, propondo ainda um mecanismo de reação, donde se pode estabelecer uma expressão cinética. Concluíram ainda que a reação inversa de deslocamento de vapor d'água (*reverse water-gas shift*) se encontra sempre em equilíbrio para a faixa de temperatura estudada.

Oliveira & Passos *et al.*, (2006), investigaram o uso de catalisadores de ródio na oxidação parcial do metano e o efeito do suporte sobre o mecanismo da reação, com vistas à maximização da produção de hidrogênio, quando da produção de gás de síntese. Catalisadores de Rh/Al₂O₃, através de experimentos de reação superficial à temperatura programada (TPSR), se mostraram susceptíveis a um mecanismo de oxidação parcial indireta, quando,

inicialmente, o oxigênio recobre o ródio, tornando o catalisador ativo para a reação de oxidação total, e, em seguida, formam-se CO e H₂, seja através da reforma seca ou da reforma a vapor do metano. Já os catalisadores de Rh/CeO₂ e Rh/ZrO₂ apresentam perfis de TPSR indicativos de um mecanismo direto de formação do gás de síntese.

2.7.3 Desativação Catalítica

As causas de desativação catalíticas podem ser classificadas conforme sejam de origem química ou de origem física. A seguir, são apresentadas as causas mais comuns de desativação catalítica ocorrida em operações de reforma.

Há dois tipos de depósitos de carbono, um desativante (carbono encapsulado), e outro não-desativante (filamentoso ou tipo *whisker*). O carbono grafítico (–C–C–) eventualmente bloqueia toda a superfície de Ni, levando à total perda de atividade (Zhang *et al.*, 1996). Por sua vez, o carbono filamentoso (Chen & Ren *et al.*, 1994) não provocou a perda de atividade e um catalisador de Ni/γ-Al₂O₃, 10% em peso, durante testes por 120 horas.

Estudos de coqueamento realizados por (Wang & Lu, *et al.*, 1998) mostraram que a deposição de carbono sobre o catalisador de Ni/γ-Al₂O₃ foi mais severa (grave) nos catalisadores preparados a partir dos sais inorgânicos, nitrato e cloreto, que no catalisador preparado a partir do sal orgânico, acetilacetônato; contudo o catalisador preparado a partir de nitrato apresentou a mais alta estabilidade, ou mais baixa taxa de desativação, devido principalmente às espécies de carbono ativas (–C–C–) da estrutura grafítica resultante e de seu íntimo contato com as partículas do metal Ni. Por sua vez, o catalisador preparado a partir do acetilacetônato tem a deposição de carbono dominada por espécies inativas de carbono (–CO–C–), que levam a uma rápida acumulação de carbono e uma mais severa (grave) desativação. Observaram ainda que essa deposição de carbono, na reforma do metano com CO₂ pode ser determinada através de DRX em 2θ=30°, quando se evidencia a presença de carbono grafítico através. Também chegaram à conclusão semelhante, Nichio *et al.*, 1996, realizando reforma a vapor do metano, reportando um maior coqueamento com o catalisador preparado a partir de nitrato ou de cloreto, apesar de o preparado com nitrato ter sofrido um menor coqueamento que o de cloreto.

Catalisadores de níquel são os mais efetivos para a reforma do metano com CO₂, embora apresentem graves problemas de desativação por deposição de carbono, sinterização do níquel e transformação de fases da γ-Al₂O₃ (Wang *et al.*, 1996; Gadalla & Bower *et al.*, 1988).

Wang & Lu *et al.*, (1998), demonstraram ainda que uma elevada carga de Ni (superior a 16% em peso) causaria grave coqueamento no catalisador, resultando no fechamento do reator. Altas cargas de níquel resultam na formação de maiores quantidades de coque, levando à total desativação catalítica. Isso pode ser confirmado por PARIZOTO *et al.*, (2006), que observou que catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ com carga metálica da ordem de 15% apresentam menor dispersão e maiores tamanhos de partículas quando comparados a cargas metálicas da ordem de 5%, elevando assim a energia de ativação da reforma a vapor do metano.

2.7 MODELAGEM CINÉTICA

Chiavassa *et al.*, 2009, realizaram modelagem cinética da síntese do metanol a partir do gás de síntese, sob catalisadores baseados em sílica. Fizeram uso de modelos cinéticos baseados na metodologia desenvolvida por Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Manenti *et al.*, 2011, estudaram considerações sobre a modelagem do estado estacionário da síntese do metanol em leito fixo a 523 K. Adotam cinéticas baseadas nos trabalhos de Graaf e colaboradores (GRAAF *et al.*, 1986; GRAAF *et al.*, 1988; LOMMERTS *et al.*, 2000 *apud* MANENTI *et al.*, 2011), que levam em consideração os modelos de Langmuir-Hinshelwood, além de difusão intrapartícula.

Peter *et at.*, 2012, desenvolveram com detalhes um modelo cinético para a síntese do metanol operada sobre um catalisador ternário de cobre, recorrendo também à formulação de LHHW.

Sales *et al.*, 2013, desenvolveu um modelo cinético para síntese do metanol a partir do gás de síntese. Considerando os efeitos de interações na superfície do catalisador foram concebidas as taxas de reação segundo os conceitos de Langmuir-Hinshelwood e Hougen-Watson. Destas concepções resultaram as representações dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. As equações de balanços de massa dos diferentes componentes presentes nos meios reacionais, incluindo as taxas de reação formuladas, e ajustadas aos resultados experimentais, permitiram destacar os valores dos parâmetros cinéticos. Para a síntese direta do metanol, as quantificações obtidas com os catalisadores preparados forneceram as ordens de grandeza das energias de ativação e das constantes de velocidade de reação. Dessa forma, a formulação de LHHW, que usa como base o detalhamento de Langmuir-Hinshelwood, ambas baseadas no conceito de concentração de superfície das espécies adsorvidas, apresenta-se como àquela indicada para o desenvolvimento da reforma

do Glicerol no presente estudo. Seguindo essa indicação, foram desenvolvidos modelos com base nesta formulação, conforme apresentados na metodologia.

3. MATERIAIS E METÓDOS

Tendo em vista a síntese do hidrogênio pela reação catalisada de reforma a vapor do glicerol, foi preparado um catalisador de níquel incorporado (5% em massa) a um suporte de alumina em *pallets* através da impregnação úmida. Na sequência, para ativação do material, procedeu-se as etapas de secagem, calcinação e redução, fornecendo o catalisador aplicado no processo. Para verificação de suas características morfológicas do material produzido, foi realizada caracterização textural pelo método de BET (área específica, diâmetro médio de poros e volume de poros), Difratometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Após caracterização, o material foi avaliado para o processo de reforma nas temperaturas de 673K, 773 K e 873 K, considerando uma alimentação reacional de glicerol/água (5% de glicerol), em termos da conversão de glicerol, rendimento e seletividade a hidrogênio. Por fim, foi realizada modelagem proposta por um modelo matemático para a representação da evolução de reagentes e produtos no processo.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS:

Os materiais utilizados na pesquisa, assim como a metodologia aplicada na preparação e caracterização do catalisador de níquel utilizado e nos procedimentos para operação do sistema montado para a avaliação da reforma a vapor da glicerina.

3.1.1. Descrição de materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos utilizados no operacional do processo de reforma a vapor da glicerina estão especificados neste capítulo. Maiores detalhes no Anexo. A gama-alumina (γ -Al₂O₃), utilizada como suporte do catalisador, foi fornecida pela Degussa e o sal precursor nitrato de níquel hexa-hidratado foi fornecido pela Aldrich.

A etapa de impregnação e pré-secagem do catalisador foi realizada em um rotaevaporador (HEIDOLPH, Laborota 4000), Figura em anexo, acoplado a uma bomba de vácuo (TECNAL, TE-058). Um forno programável Linn Elektro Therm foi utilizado para a etapa de secagem do catalisador.

Para os procedimentos de calcinação e redução do catalisador foi utilizado um forno tubular marca/modelo Lindberg/Blue M (USA).

O reator cilíndrico utilizado nas etapas de calcinação e redução possui estrutura de quartzo e era protegido por um tubo de aço inoxidável 316L por fora.

O reator de fluxo descendente utilizado nas reações de reforma a vapor da glicerina foi montado a partir de tubos e conexões de aço inoxidável 316L de forma que o tubo de alimentação superior atinja o leito catalítico dentro do reator. O reator possui uma polegada de diâmetro interno com um tubo de 1/16 polegada de diâmetro na parte superior entrando axialmente até próximo ao leito catalítico, outra entrada lateral acima do leito catalítico para entrada do gás de arraste e uma saída inferior com ¼ polegada de diâmetro. Os detalhes da estrutura do reator podem ser visualizados na Figura 6.

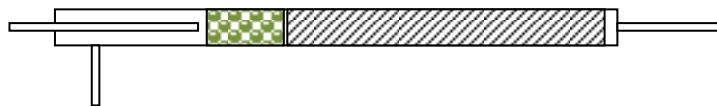


Figura 6 - Detalhes estruturais do reator de reforma.

Para bombear a solução de glicerina até o reator foi utilizada uma bomba de cromatógrafo CG-480C com a faixa de vazão compreendida entre 0,01 a 1 mL/min. Foi utilizado um transdutor de pressão GEFRAN para indicar a pressão na saída do reator e um rotâmetro para controlar a vazão do gás de arraste.

As análises dos produtos gasosos foram feitas em linha utilizando o cromatógrafo a gás Thermo GC utilizando uma coluna Porapak Q com detector de condutividade térmica (TCD) e os produtos líquidos foram coletados e analisados no cromatógrafo HPLC Varian Prostal com detector de infravermelho Modelo 350.

3.2 METODOLOGIA:

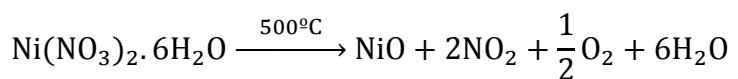
3.2.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE NÍQUEL SUPORTADO EM γ -AL₂O₃.

3.2.1.1 Impregnação e Secagem

Na síntese do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ empregado no processo de reforma a vapor do glicerol, foi aplicado o método da impregnação úmida. Na preparação da solução de impregnação foram usados 5% em massa do sal precursor nitrato de níquel hexa hidratado [Ni(NO₃)₂.6H₂O] fornecido pela ALDRICH, a γ -alumina fornecido pela DEGUSSA e a água deionizada. A solução foi transferida para o balão de fundo redondo do rotaevaporador HEIDOLPH, Laborota 4000 (Figura 36 – anexo) que estava acoplado a uma bomba de vácuo (TECNAL, TE-058). O sistema ficou sob digestão a agitação constante de 60 rpm durante 6 h a 333K em vácuo de 400 mmHg, depois o material foi aquecido a 383K sob vácuo de 20 mmHg para remoção do excesso de água. Em seguida, o material foi levado a um forno programável Linn Elektro Therm (Figura 38 - anexo) a 383K, onde ficou por 24 h para a secagem completa do suporte impregnado.

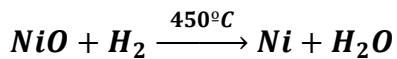
3.2.1.2 Etapa de Calcinação

Após as etapas de impregnação e secagem, o catalisador seco foi levado a um reator de leito fixo usando um forno programável (Figura 37 - anexo), aquecido a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 500°C, mantida durante 6 h. Foi usado argônio comercial (99% de pureza) como fluido inerte passando pelo reator em fluxo ascendente. Nessa etapa, o sal precursor passou por uma decomposição térmica, formando o óxido de níquel sobre a superfície do suporte, conforme a reação seguinte.



3.2.1.3 Etapa de Redução

Após a calcinação, ainda no mesmo sistema, o material foi submetido a uma corrente de hidrogênio puro em fluxo ascendente, aquecido a uma taxa de 5° C/min até 450 °C e mantido nessas condições por 3 h. Na redução, o óxido de níquel é reduzido a níquel metálico, como se pode observar na reação representada abaixo.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

- O catalisador foi caracterizado a partir das seguintes técnicas:
- Determinação da área específica, volume e diâmetro do poro pelo método B.E.T.;
 - Difratometria de Raio-X (DRX);
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

3.3.1 Área específica superficial e porosidade (B.E.T.)

Através do método de B.E.T. (isoterma de Brunauer-Emmett-Teller), pôde-se determinar a área superficial e a porosidade da alumina *in natura* e do catalisador reduzido. As análises das amostras foram realizadas no equipamento, NOVA 1000C, do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE.

3.3.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de Difratometria de Raios-X foram realizadas no Difratômetro de Raios-X Siemens D5000 do Departamento de Física da UFPE com a finalidade de identificar a presença de fases de alumina cristalizadas. É um equipamento que utiliza radiação monocromática de cobre ($K\alpha$), gerando um comprimento de onda de 1,5406 Å (0,154 nm). Utiliza também um acessório para difração de filmes finos (com biblioteca cristalográfica

PDF) e produz o espalhamento de raios-X através do processo Laue (Phillips). Foi realizada a análise de DRX apenas do catalisador reduzido.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite ter-se um conhecimento detalhado da superfície de um sólido. Foi utilizado para esta análise o microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Física da UFPE com resolução de até 1nm e ampliações de até 20.000 vezes. Foram feitas análises nas ampliações 37, 55, 300, 370, 800, 3000, 10.000 e 20.000 vezes.

3.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é baseada na identificação qualitativa e quantitativa dos elementos componentes do material analisado pela emissão energética gerada pelos átomos de cada elemento através da excitação eletrônica desses átomos. A energia gerada por um feixe de elétrons, oriundo do MEV, excita o elétron da camada mais externa. Ao retornar para a posição inicial, o elétron libera energia na faixa de raios-X. Essa energia é específica para cada elemento, sendo medida por um detector instalado na câmara de vácuo do MEV. O mapeamento gera imagens com identificação quase que pontual em amostras de até 1,0 μm de diâmetro. Essas imagens são identificadas para cada átomo e geram dados de composição percentuais, com 1 a 2% de precisão, de cada elemento da amostra. Esta análise foi realizada no departamento de física da UFPE.

3.4 TESTES CATALÍTICOS

Para realização dos testes catalíticos foi montada uma planta-piloto de laboratório (Figura 7) que consta de um reator de leito fixo de aço inoxidável, um forno de aquecimento do reator, um rotâmetro para controle da vazão do gás de arraste em 20L/h, um cilindro de argônio, uma bomba de cromatógrafo, um coletor de líquidos acoplado com um transdutor de pressão com indicador e com a saída ligada ao cromatógrafo em linha.

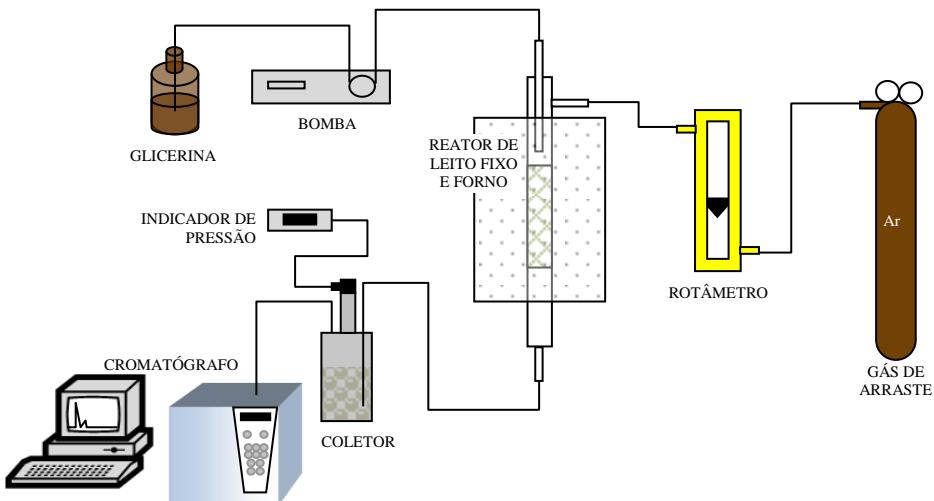


Figura 7 - Representação esquemática da planta-piloto de reforma a vapor do glicerol.

3.4.1 Reforma a vapor do glicerol

As reações de reforma a vapor foram realizadas na planta-piloto descrita na Figura 7. A massa de catalisador utilizada nos experimentos foi de 5g, a vazão volumétrica da glicerina foi afixada em 0,2 mL/min sendo fixada a vazão do gás de arraste em 20 L/h. Foram feitas análises nas temperaturas de 673, 773 e 873K. O glicerol alimentado estava diluído em água em uma mistura de 5% em volume de glicerina.

3.4.2 Avaliação da atividade catalítica do Processo de Reforma

Foi desenvolvido os procedimentos experimentais nas reações de reforma a vapor do glicerol que foi realizado na planta piloto de laboratório. Com os dados fornecidos pelo cromatógrafo HPLC Varian Prostal com detector de infravermelho Modelo 350, geramos perfis de concentração dos componentes gasosos do processo de reforma a vapor da glicerina.

3.4.3 Conversão, Seletividade e Rendimento

Tendo em vista o acompanhamento da evolução do processo de reforma a vapor do glicerol, foram quantificados os valores da conversão média do glicerol ($X_{C_3H_8O_3}$), por ser o reagente limitante, bem como seletividade (S) e rendimento médio (Y) dos produtos formados. A conversão, seletividade e rendimento foram calculados segundo as Equações (21), (22) e (23), respectivamente.

$$X_{C_3H_8O_3} = \frac{C_{C_3H_8O_3}^0 - C_{C_3H_8O_3}}{C_{C_3H_8O_3}^0} \quad (21)$$

$$S_i = \frac{C_i}{C_{C_3H_8O_3}^0 - C_{C_3H_8O_3}} \quad (22)$$

$$Y_i = \frac{C_i}{C_{C_3H_8O_3}^0} \quad (23)$$

Onde S_i representa a seletividade do componente i ($i = CO; CO_2; H_2; CH_4$), C_i representa a concentração do componente i ; e Y_i representa o rendimento do componente i não reação.

3.4 ELABORAÇÃO DE UM MODELO PARA REAÇÃO CATALÍTICA

As etapas catalíticas do processo de reforma a vapor do glicerol, em termos das suas reações intermediárias, encontram-se apresentadas na Tabela 3. Essas etapas foram escolhidas como possíveis de acordo com aquelas observadas por (FERREIRA, 2011), operando processo semelhante, e segundo os produtos detectados nas avaliações exploradas.

Tabela 3 – Reações intermediárias das etapas catalíticas da reforma a vapor do glicerol.

Etapa	Reação
Decomposição do glicerol	$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 3CO + 4H_2$
Reação de síntese do metano	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$
Reforma a vapor do metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
Reação de deslocamento gás-água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reação global	$C_3H_8O_3 + 2H_2O \leftrightarrow CO + 2CO_2 + 6H_2$

As etapas apresentadas foram constituídas dos reagentes usados no processo ($C_3H_8O_3$; H_2O), bem como dos produtos esperados (CO ; H_2 ; CO_2 ; CH_4), em termos das reações catalíticas possíveis de acontecer na produção do gás de síntese. O desenvolvimento das taxas de reação que representaram os fenômenos cinéticos seguiu as formulações de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (CARBERRY, 2001).

3.4.1 Formulações de Langmuir- Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Aplicadas a Cinética de Produção do Hidrogênio via Reforma a Vapor do Glicerol.

Considerando-as interações das moléculas de reagentes e produtos com os sítios ativos da superfície do catalisador produzido, aplicou-se a formulação do tipo LHHW às etapas catalíticas da produção do gás de síntese via reforma a vapor do glicerol. Taxas de reação individuais foram obtidas para posteriormente compor a taxa de reação global de consumo/produção por cada componente integrante do processo.

3.4.1.1. Reação de Decomposição do Glicerol

A reação catalítica de decomposição do glicerol ($C_3H_8O_3 \leftrightarrow 3CO + 4H_2$) desenvolvida segundo a formulação do tipo LHHW, segue as interações das moléculas com os sítios ativos livres na superfície do catalisador (s), conforme as etapas apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Etapas para a reação de decomposição do glicerol.

Etapa	Mecanismo	Constante de Equilíbrio de Adsorção
I	$[C_3H_8O_3 + s = C_3H_8O_3 - s]$	$K_{C_3H_8O_3} = \frac{[C_3H_8O_3] - s}{[C_3H_8O_3].s}$
II	$[3CO - s = 3CO + 3s]$	$K_{CO}^3 = \frac{([CO] - s)^3}{[CO]^3.s^3}$
III	$[4H_2 - s = 4H_2 + 4s]$	$K_{H_2}^4 = \frac{([H_2] - s)^4}{[H_2]^4.s^4}$

A taxa de reação correspondente à reação de decomposição do glicerol se encontra representada pela Equação 1. A Equação 1 foi então reescrita pela Equação 2, aplicando-se as constantes de equilíbrio como apresentadas na Tabela 4.

$$r_1 = k_1([C_3H_8O_3] - S).s^7 - k_{-1}([CO]^3 - s)^3([H_2]^4 - s)^4 \quad (1)$$

$$r_1 = k_1 \cdot \left(K_{C_3H_8O_3} \cdot [C_3H_8O_3] - \frac{1}{K_{eq,1}} \cdot K_{CO}^3 \cdot K_{H_2}^4 \cdot [CO]^3 \cdot [H_2]^4 \right) \cdot s^7 \therefore K_{eq,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2)$$

nas quais k_1 é a constante de velocidade da reação no sentido direto, k_{-1} é a constante de velocidade da reação no sentido inverso e $K_{eq,1}$ é a constante de equilíbrio da reação. A concentração total de sítios catalíticos ativos (s_o), composta pelas concentrações de sítios

ativos livres e de sítios ocupados pelos reagentes e produtos ($s_{C_3H_8O_3}$; s_{CO} ; s_{H_2}) está representada segundo a Equação 3. Na Tabela 5 se encontram representada a concentração de sítios ocupados na superfície do catalisador.

$$s_o = s + s_{C_3H_8O_3} + s_{CO} + s_{H_2} \quad (3)$$

Tabela 5 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.

Sítio	Concentração
$s_{C_3H_8O_3}$	$[C_3H_8O_3] - s = K_{C_3H_8O_3} \cdot [C_3H_8O_3] \cdot s$
s_{CO}	$3[CO] - s = 3 \cdot K_{CO} \cdot [CO] \cdot s$
s_{H_2}	$4[H_2] - s = 4 \cdot K_{H_2} \cdot [H_2] \cdot s$

Dessa forma, foi possível reescrever a Equação 3 formando a Equação 4, segundo as formulações apresentadas na Tabela 5. A equação final para taxa de reação catalítica de decomposição do glicerol, foi então representada pela Equação 5.

$$s = \frac{s_0}{G_2} \therefore G_2 = 1 + K_{C_3H_8O_3} \cdot [C_3H_8O_3] + 3 \cdot K_{CO} \cdot [CO] + 4 \cdot K_{H_2} \cdot [H_2] \quad (4)$$

$$r_1 = \frac{k'_1 (K_{C_3H_8O_3} \cdot [C_3H_8O_3] - \left(\frac{1}{K_{eq,1}}\right) \cdot K_{CO}^3 \cdot K_{H_2}^4 \cdot [CO]^3 \cdot [H_2]^4)}{(1 + k_{C_3H_8O_3} [C_3H_8O_3] + 3 \cdot K_{CO} \cdot [CO] + 4 \cdot K_{H_2} \cdot [H_2])^7} \therefore k'_1 = k_1 \cdot s_0^7 \quad (5)$$

3.4.1.2 Reação de síntese do Metano

A reação catalítica de síntese do metano ($2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$) também foi desenvolvida segundo a formulação do tipo LHHW, conforme as etapas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Etapas para a reação de síntese do metano.

Etapa	Mecanismo	Constante de Equilíbrio de Adsorção
I	$[2\text{CO} + 2s = 2\text{CO} - 2s]$	$K_{\text{CO}}^2 = \frac{([\text{CO}] - s)^2}{[\text{CO}]^2 \cdot s^2}$
II	$[2\text{H}_2 + 2s = 2\text{H}_2 - 2s]$	$K_{\text{H}_2}^2 = \frac{([\text{H}_2] - s)^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot s^2}$
III	$[\text{CH}_4 - s = \text{CH}_4 + s]$	$K_{\text{CH}_4} = \frac{([\text{CH}_4] - s)}{[\text{CH}_4] \cdot s}$
IV	$[\text{CO}_2 - s = 2\text{CO}_2 + 2s]$	$K_{\text{CO}_2} = \frac{([\text{CO}_2] - s)}{[\text{CO}_2] \cdot s}$

A taxa de reação correspondente à reação de síntese do metano se encontra representada pela Equação 6, reescrita pela Equação 7, aplicando-se também as constantes de equilíbrio como apresentadas na Tabela 6.

$$r_2 = K_2([\text{CO}] - S)^2([\text{H}_2] - s)^2 - K_{-2}([\text{CH}_4] - s)([\text{CO}_2] - s) \quad (6)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \left(K_{\text{CO}}^2 \cdot K_{\text{H}_2}^2 \cdot [\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2 - \frac{1}{K_{eq,2}} \cdot K_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{CH}_4] \right) \cdot s^2 \quad (7)$$

$$K_{eq,2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

nas quais k_2 é a constante de velocidade da reação no sentido direto, k_{-2} é a constante de velocidade da reação no sentido inverso e $K_{eq,2}$ é a constante de equilíbrio da reação. A concentração total de sítios catalíticos ativos (s_o), composta pelas concentrações de sítios ativos livres e, nesse caso, de sítios ocupados pelos reagentes e produtos da reação ($s_{\text{CO}}, s_{\text{H}_2}, s_{\text{CO}_2}, s_{\text{CH}_4}$) está representada segundo a Equação 8. Na Tabela 7 se encontram representada a concentração de sítios ocupados na superfície do catalisador.

$$s_o = s + s_{\text{CO}} + s_{\text{H}_2} + s_{\text{CH}_4} + s_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

Tabela 7 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.

Sítio	Concentração
s_{CO}	$2[CO] - s = 2K_{CH_4} \cdot [CO] \cdot s$
s_{H_2}	$2[H_2] - s = 2K_{H_2} \cdot [H_2] \cdot s$
s_{CH_4}	$[CH_4] - s = K_{CH_4} \cdot [CH_4] \cdot s$
s_{CO_2}	$[CO_2] - s = K_{CO_2} \cdot [CO_2] \cdot s$

Na sequência, foi possível reescrever a Equação 8 pela Equação 9, segundo as formulações apresentadas na Tabela 7. A equação final para taxa de reação catalítica de síntese do metano, foi então representada pela Equação 10.

$$s = \frac{S_0}{G_2}; G_2 = 1 + 2K_{CO} \cdot [CO] + 2K_{H_2} \cdot [H_2] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + K_{CH_4} \cdot [CH_4] \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{k'_2 (K_{CO}^2 \cdot K_{H_2}^2 \cdot [CO]^2 \cdot [H_2]^2 - \left(\frac{1}{K_{eq,2}}\right) \cdot K_{CO_2} \cdot K_{CH_4} \cdot [CO_2] \cdot [CH_4])}{(1 + 2k_{CO} \cdot [CO] + 2K_{H_2} \cdot [H_2] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + K_{CH_4} \cdot [CH_4])^4} \therefore k'_2 = k_2 \cdot s_0^4 \quad (10)$$

3.4.1.3 Reação de Reforma a Vapor do Metano

A reação catalítica de reforma a vapor do metano ($CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$), segundo as formulações aplicadas anteriormente, segue apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Etapas para a reação de reforma a vapor do metano.

Etapa	Mecanismo	Constante de Equilíbrio de Adsorção
I	$[CH_4 + s = CH_4 - s]$	$K_{CH_4} = \frac{[CH_4] - s}{[CH_4] \cdot s}$
II	$[H_2O + s = H_2O + s]$	$K_{H_2O} = \frac{[H_2O] - s}{[H_2O] \cdot s}$
III	$[CO - s = CO + s]$	$K_{CO} = \frac{[CO] - s}{[CO] \cdot s}$
IV	$[3H_2 - s = 3H_2 + 3s]$	$K^3_{H_2} = \frac{([H_2] - s)^3}{[H_2]^3 \cdot s^3}$

A taxa de reação correspondente à reação de reforma a vapor do metano se encontra representada pela Equação 11. A mesma foi então reescrita pela Equação 12, aplicando-se as constantes de equilíbrio como apresentadas na Tabela 8.

$$r_3 = k_3([CH_4] - s)([H_2O] - s) - k_{-3}([CO] - s)([H_2] - s)^3 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} r_3 &= k_3 \left(K_{CH_4} \cdot K_{H_2O} \cdot [CH_4] \cdot [H_2O] - \frac{1}{K_{eq,3}} \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2}^3 \cdot [CO] \cdot [H_2]^3 \right) \cdot s^4 \\ K_{eq,3} &= \frac{k_3}{k_{-3}} \end{aligned} \quad (12)$$

nas quais k_3 é a constante de velocidade da reação no sentido direto, k_{-3} é a constante de velocidade da reação no sentido inverso e $K_{eq,3}$ é a constante de equilíbrio da reação. A concentração total de sítios catalíticos ativos (s_o), composta pelas concentrações de sítios ativos livres e de sítios ocupados pelos reagentes e produtos ($s_{CH_4}, s_{H_2O}, s_{CO}, s_{H_2}$) está representada segundo a Equação 13. Na Tabela 9 se encontram representada a concentração de sítios ocupados na superfície do catalisador.

$$s_o = s + s_{CH_4} + s_{H_2O} + s_{CO} + s_{H_2} \quad (13)$$

Tabela 9 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.

Sítio	Concentração
s_{CH_4}	$[CH_4] - s = K_{CH_4} \cdot [CH_4] \cdot s$
s_{H_2O}	$[H_2O] - s = K_{H_2O} \cdot [H_2O] \cdot s$
s_{CO}	$[CO] - s = K_{CO} \cdot [CO] \cdot s$
s_{H_2}	$3[H_2] - s = 3 \cdot K_{H_2} \cdot [H_2] \cdot s$

Dessa forma, foi possível reescrever a Equação 13 formando a Equação 14, segundo as formulações apresentadas na Tabela 9. A equação final para taxa de reação catalítica de decomposição do glicerol, foi então representada pela Equação 15.

$$s = \frac{s_o}{G_1}; G_3 = 1 + K_{CH_4} \cdot [CH_4] + K_{H_2O} \cdot [H_2O] + K_{CO} \cdot [CO] + 3K_{H_2} \cdot [H_2] \quad (14)$$

$$r_3 = \frac{k'_3 (K_{CH_4} \cdot K_{H_2O} \cdot [CH_4] \cdot [H_2O] - \left(\frac{1}{K_{eq,3}} \right) \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2}^3 \cdot [CO] \cdot [H_2]^3)}{(1 + k_{CH_4} \cdot [CH_4] + K_{H_2O} \cdot [H_2O] + K_{CO} \cdot [CO] + 3K_{H_2} \cdot [H_2])^4} \therefore k'_3 = k_3 \cdot s_0^4 \quad (15)$$

3.4.1.4 Reação de Deslocamento Gás-Água

A reação catalítica de deslocamento gás-água ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) segue conforme as etapas apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Etapas para a reação de deslocamento gás- água.

Etapa	Mecanismo	Constante de Equilíbrio de Adsorção
I	$[CO + s = CO - s]$	$K_{CO} = \frac{([CO] - s)}{[CO].s}$
II	$[H_2O + s = H_2O + s]$	$K_{H_2O} = \frac{([H_2O] - s)}{[H_2O].s}$
III	$[CO_2 - s = CO_2 + s]$	$K_{CO_2} = \frac{([CO_2] - s)}{[CO].s}$
IV	$[H_2 - s = H_2 + s]$	$K_{H_2} = \frac{([H_2] - s)}{[H_2].s}$

A taxa de reação correspondente à reação de deslocamento gás-água se encontra representada pela Equação 16. A Equação 16 foi então reescrita pela Equação 17, aplicando-se as constantes de equilíbrio como apresentadas na Tabela 10.

$$r_4 = k_4([CO] - S)([H_2O] - s) - k_{-4}([CO] - s)([H_2] - s) \quad (16)$$

$$r_4 = k_4 \cdot \left(K_{CO} \cdot K_{H_2O} \cdot [CO] \cdot [H_2O] - \frac{1}{K_{eq,4}} \cdot K_{CO_2} \cdot K_{H_2} \cdot [CO_2] \cdot [H_2] \right) \cdot s^2$$

$$K_{eq,4} = \frac{k_4}{k_{-4}} \quad (17)$$

nas quais k_4 é a constante de velocidade da reação no sentido direto, k_{-4} é a constante de velocidade da reação no sentido inverso e $K_{eq,4}$ é a constante de equilíbrio da reação. A concentração de sítios ocupados pelos reagentes e produtos ($s_{CO}, s_{H_2O}, s_{CO_2}, s_{H_2}$) está

representada segundo a Equação 18. Na Tabela 11 se encontram representada a concentração de sítios ocupados na superfície do catalisador.

$$s_o = s + s_{CO} + s_{H_2O} + s_{CO_2} + s_{H_2} \quad (18)$$

Tabela 11 – Concentrações dos sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.

Sítio	Concentração
s_{CO}	$[CO] - s = K_{CO} \cdot [CO] \cdot s$
s_{H_2O}	$[H_2O] - s = K_{H_2O} \cdot [H_2O] \cdot s$
s_{CO_2}	$[CO_2] - s = K_{CO_2} \cdot [CO_2] \cdot s$
s_{H_2}	$[H_2] - s = K_{H_2} \cdot [H_2] \cdot s$

Dessa forma, foi possível reescrever a Equação 18 formando a Equação 19, segundo as formulações apresentadas na Tabela 11 a equação final para taxa de reação catalítica de deslocamento gás- água, foi então representada pela Equação 20.

$$s = \frac{So}{G_4}; G_4 = 1 + K_{CO} \cdot [CO] + K_{H_2O} \cdot [H_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + K_{H_2} \cdot [H_2] \quad (19)$$

$$r_4 = \frac{k'_4 (K_{CO} \cdot K_{H_2O} \cdot [CO] \cdot [H_2O] - \left(\frac{1}{K_{eq,4}}\right) \cdot K_{CO_2} \cdot K_{H_2} \cdot [CO_2] \cdot [H_2])}{(1 + K_{CO} \cdot [CO] + K_{H_2O} \cdot [H_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + K_{H_2} \cdot [H_2])^2} \quad (20)$$

$$k'_4 = k_4 \cdot s_0^2$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados são apresentados, referentes às avaliações do processo de preparação e caracterização do catalisador produzido do tipo Ni/ γ -Al₂O₃. Avaliações cinéticas são discutidas, a partir das quais se determinaram porcentagens de conversão dos reagentes e seletividade e rendimento dos produtos obtidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.1.1 Área superficial específica e porosidade

Tendo em vista a caracterização dos materiais utilizados no processo de reforma a vapor do glicerol, foram determinados valores de área superficial específica (B.E.T.) (S_p), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) do suporte catalítico (γ -Al₂O₃ *in natura*) e do catalisador reduzido (Ni/ γ -Al₂O₃), conforme os resultados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores de área superficial específica (B.E.T.), volume dos poros e diâmetro médio de poros do suporte catalítico (alumina *in natura*) e do suporte catalítico reduzido.

Material	S_p (m ² /g)	d_p (Å)	V_p (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃ <i>in natura</i>	184	160	0,75
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	111	203	0,67

Os resultados indicaram diminuição na área superficial específica após a impregnação/redução do catalisador (Ni/ γ -Al₂O₃), em comparação com a γ -Al₂O₃ *in natura*. Essa redução está relacionada diretamente com a deposição do metal sobre o suporte através do preenchimento de poros, cujo comportamento foi verificado também pela diminuição do valor do volume total de poros. Por outro lado, foi observado o aumento do diâmetro médio dos poros do catalisador, possivelmente devido ao preenchimento dos microporos pelo níquel, deixando disponíveis apenas os poros com diâmetros maiores.

4.1.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

A verificação da presença da fase ativa (Ni) sobre o suporte catalítico (γ -Al₂O₃) foi realizada através da análise de Difratometria de Raios-X (DRX), cujos perfis se encontram apresentados na Figura 8. Para a comprovação da presença da γ -Al₂O₃ em uma amostra, segundo padrões cristalográficos usando o referido método, devem ser verificados picos nos valores de $2\theta = 19,4^\circ; 31,9^\circ; 37,6^\circ; 39,5^\circ; 45,9^\circ; 60,9^\circ$ e $67,0^\circ$ (HERACLEOUS *et al.*, 2005).

Foram observados, na amostra do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, os picos nos valores 19,4°, 37,6°, 45,9° e 67,0° que evidenciaram essa presença.

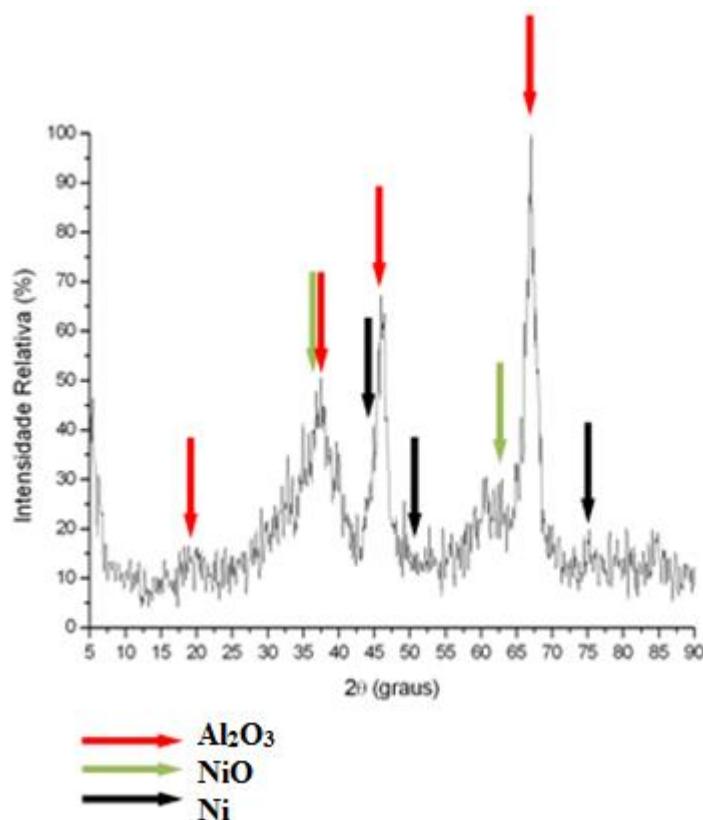


Figura 8 - Difratograma de Raios-X do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃.

Considerando ainda os padrões cristalográficos para verificação da presença do Ni, os valores dos picos ocorrem nos valores de $2\theta = 44,5^\circ$; $51,8^\circ$ e $76,4^\circ$ (HERACLEOUS *et al.*, 2005). Para a amostra analisada, conforme a Figura 8, foram observados picos em todos esses valores de referência, constatando assim a presença de Ni.

Observou-se também a presença de NiO não reduzido no material analisado, já que o óxido de níquel apresenta também picos nos valores de $2\theta = 37,2^\circ$ e $62,9^\circ$ (HERACLEOUS *et al.*, 2005). A presença do NiO apresenta-se como resíduo pois apenas dois picos foram apresentados mostrando assim que ele ocorre porém em pequena quantidade.

A verificação de outros picos com padrões de elementos não contidos na formulação do catalisador podem estar relacionados com a presença de impurezas na amostra.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ após redução, em várias ampliações (desde 37x até 20000x), conforme pode ser verificado nas Figuras 9 – 12.

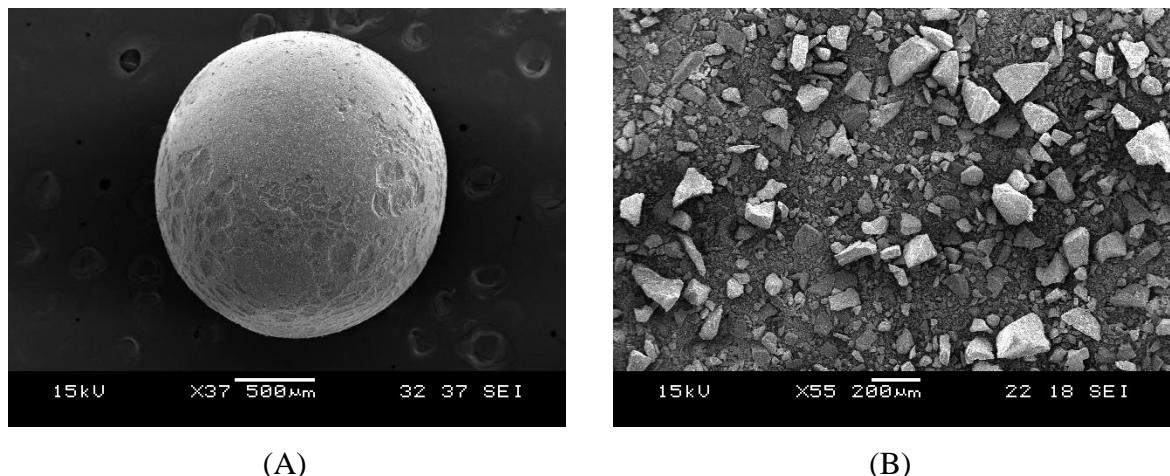


Figura 9 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ após redução: (A) ampliação de 37x e (B) ampliação de 55x.

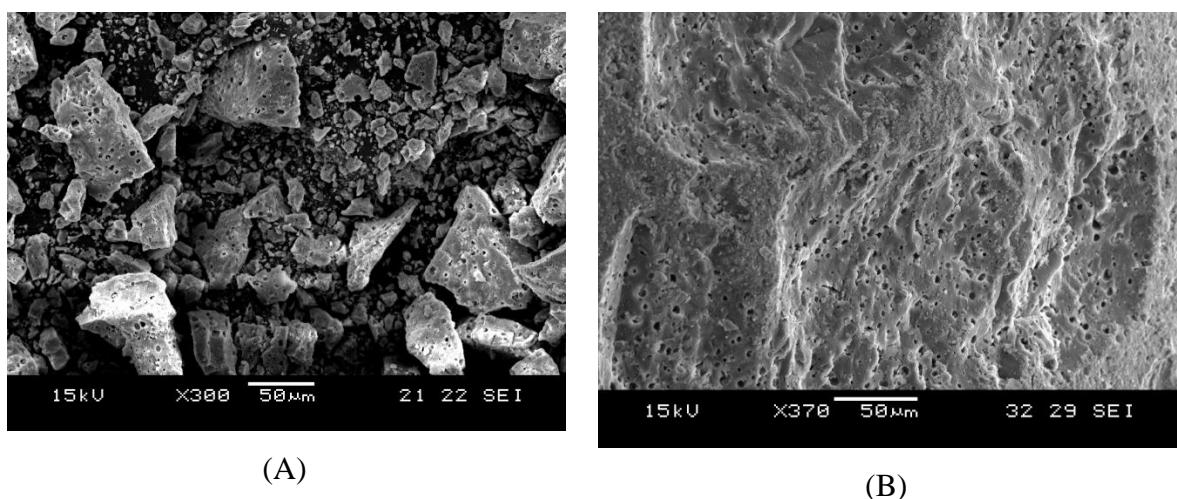


Figura 10 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ após redução: (A) ampliação de 300x e (B) ampliação de 370x.

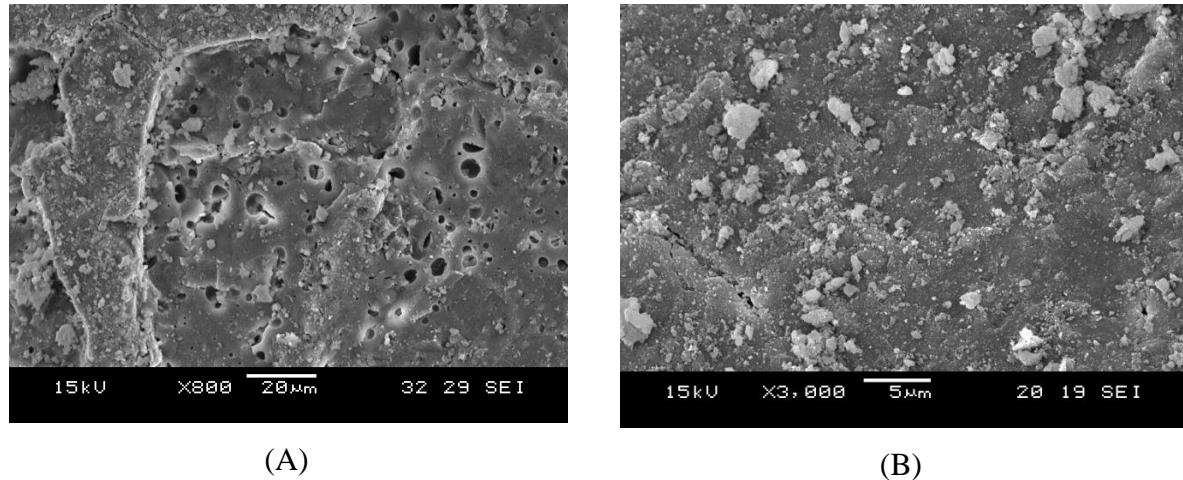


Figura 11 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ após redução: (A) ampliação de 800x e (B) ampliação de 3000x.

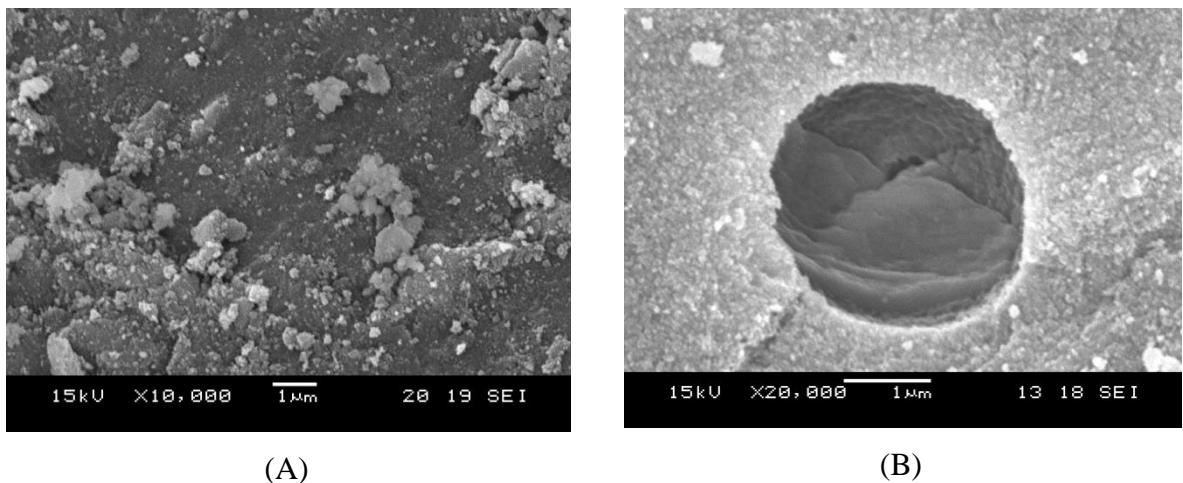


Figura 12 - Micrografia eletrônica do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ após redução: (A) ampliação de 10000x e (B) ampliação de 20000x.

Segundo a Figura 9 - A, foi possível visualizar via ampliação de 37x o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ ainda na forma pellet, apresentando uma superfície uniforme antes da pulverização. Após pulverização, considerando uma ampliação de 55x (Figura 10 - B), pôde-se observar apenas os cristais do suporte γ -Al₂O₃. A presença de poros sobre a superfície do catalisador foi observada na , contudo apenas se aumentando a ampliação (Figura 11) foi possível a observação do Ni disperso de forma heterogênea (pontos brancos), depositado sobre a superfície do catalisador. Na Figura 12 - A foi possível se observar com mais detalhes a dispersão do metal sobre a superfície. As características de poro foram observadas pela ampliação de 20000x (Figura 12 - B), com destaque para a simetria apresentada pelo mesmo.

As imagens do mapeamento do catalisador formadas pelo MEV nos forneceram um mapeamento que atribuiu uma cor vermelha para presença do Oxigênio, a cor verde para presença do Níquel e a cor azul para a presença do Alumínio conforme mostra a Figura 13, que auxiliaram na identificação da composição média dos componentes, que se encontram apresentadas na Tabela 13. A quantificação do teor dos elementos foi determinada através da identificação pontual realizada na contagem dos elementos independentes.

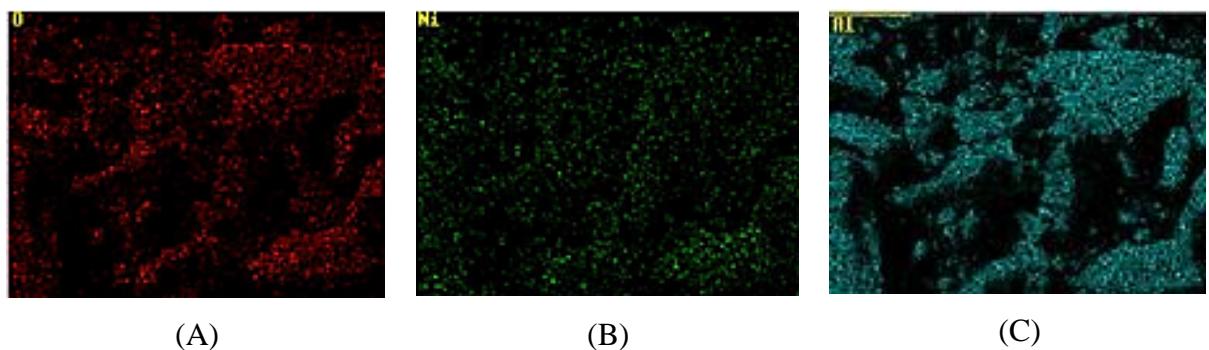


Figura 13 - Imagens formadas via MEV, usadas na identificação do teor dos componentes presentes no catalisador Ni/γ-Al₂O₃.

Tabela 13 – Teores médios dos elementos presentes no catalisador Ni/γ-Al₂O₃.

Espécie	Média (%)
Al	34,37
O	61,95
Ni	3,68

A partir dos resultados obtidos foi possível se observar a presença de um teor médio de níquel de 3,68%, abaixo do teor desejado para a amostra (5%). Essa diferença entre o valor desejado e o valor obtido sobre a superfície do catalisador pode estar relacionada com a etapa de impregnação do material, em termos do tempo de digestão ou concentração da solução precursora de impregnação.

4.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise via Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o catalisador Ni/γ-Al₂O₃, aplicada na determinação do teor dos constituintes do material catalítico, está apresentada na Figura 14. No espectro foram observados os picos do níquel, alumina e oxigênio, além de componentes diferentes daquelas esperadas na composição do catalisador (carbono e ouro),

contudo esses componentes são parte das substâncias utilizadas na preparação da amostra para realização da análise. O carbono foi utilizado para a fixação do material durante a análise, enquanto que o ouro é um componente usado na preparação da amostra para detecção dos espectros.

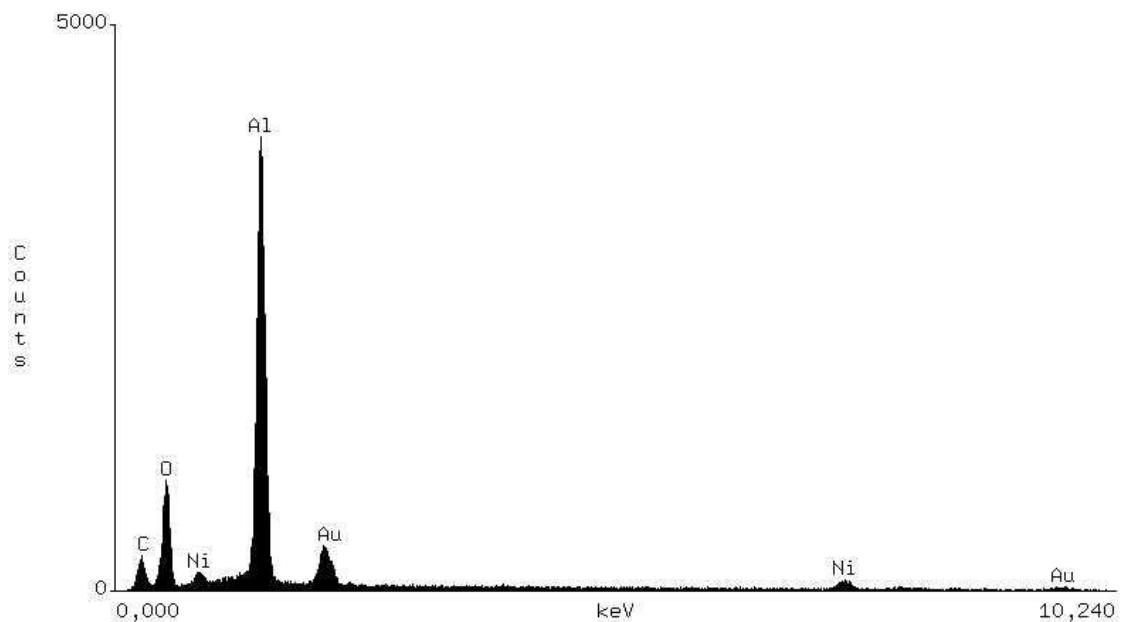


Figura 14 - Espectro de EDS do catalisador Ni/γ-Al₂O₃.

4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO CATALISADOR Ni/γ-Al₂O₃

4.2.1 Reforma a Vapor do Glicerol

Visando a reforma a vapor da glicerol para produção de hidrogênio, foram conduzidas avaliações catalíticas usando o catalisador Ni/γ-Al₂O₃, operando-se em três temperaturas distintas: 673 K, 737K e 873 K. As avaliações foram realizadas em triplicata, para a reação se processando em reator de leito fixo alimentado com a solução de água/glicerol (mistura 5% em volume de Glicerina; vazão: 0,2 ml/min), com análise *in line* via cromatografia gasosa. A concentração dos reagentes foi analisada em intervalos de 15 ou 30 min, após o início da alimentação da solução de água/glicerol. Na Figura 15 se encontra apresentada a evolução da concentração dos reagentes e produtos formados a 673K.

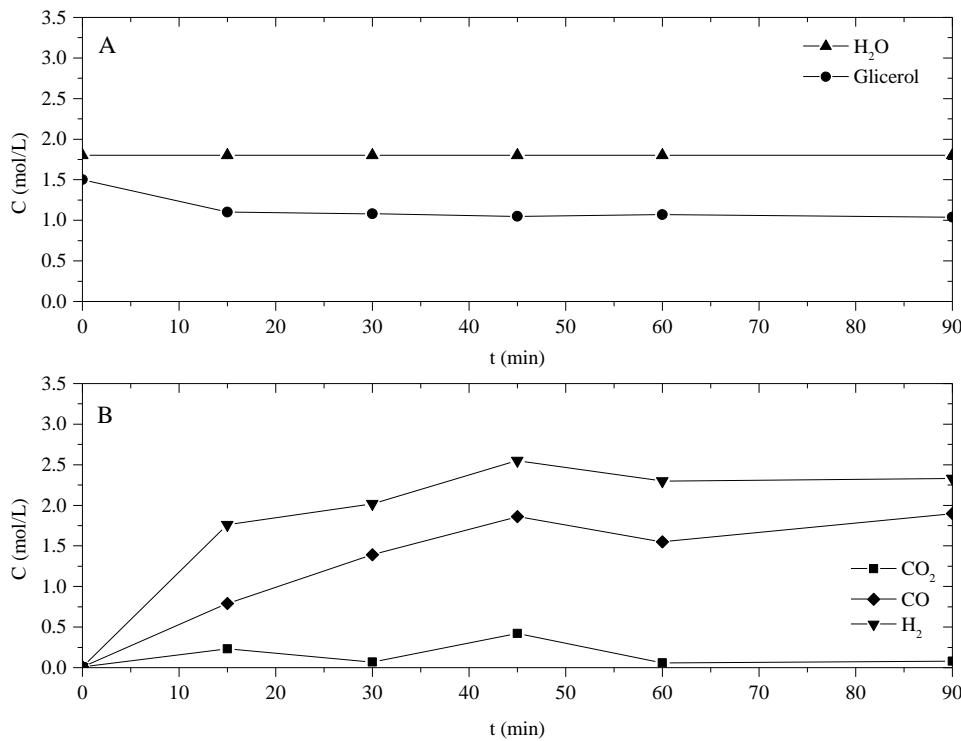


Figura 15 - Evolução da concentração dos produtos formados na reforma a vapor do glicerol a 673 K: (A) reagentes e (B) produtos.

A evolução das concentrações dos componentes indica a formação do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) desde o início do processo, operado a 673 K, com tendência de maior produção de hidrogênio em comparação ao monóxido de carbono. Essa formação se mostrou mais acentuada até os 45 min decorridos do início da reação, a partir do qual a variação foi pouco significante. O processo se direcionou no sentido da estabilização desde os 15 min iniciais, verificado através da ausência de variação na concentração dos reagentes. A água alimentada em excesso não apresentou variação significante, bem como a produção de metano (não foi observada). A produção de dióxido de carbono se manteve nula no fim do processo a partir dos 60 min de reação.

Considerando o processo realizado na temperatura de 773 K (Figura 16), foi observada também a tendência de maior produção do hidrogênio comparada ao monóxido de carbono, contudo, os valores de concentração alcançados no equilíbrio para o gás de síntese (ocorreu apenas a partir de 200 min decorridos do início do processo) são semelhantes aqueles obtidos a 673 K. Dessa forma, o aumento da temperatura não realizou um efeito significativo no processo, em termos da produção do gás de síntese. Observou-se também a tendência do crescimento da produção de monóxido de carbono a partir de 380 min. Em termos dos

reagentes, a variação da água (alimentada em excesso) ao longo do processo não foi significativa, bem como observado no glicerol, cuja variação só foi verificada no início da reação.

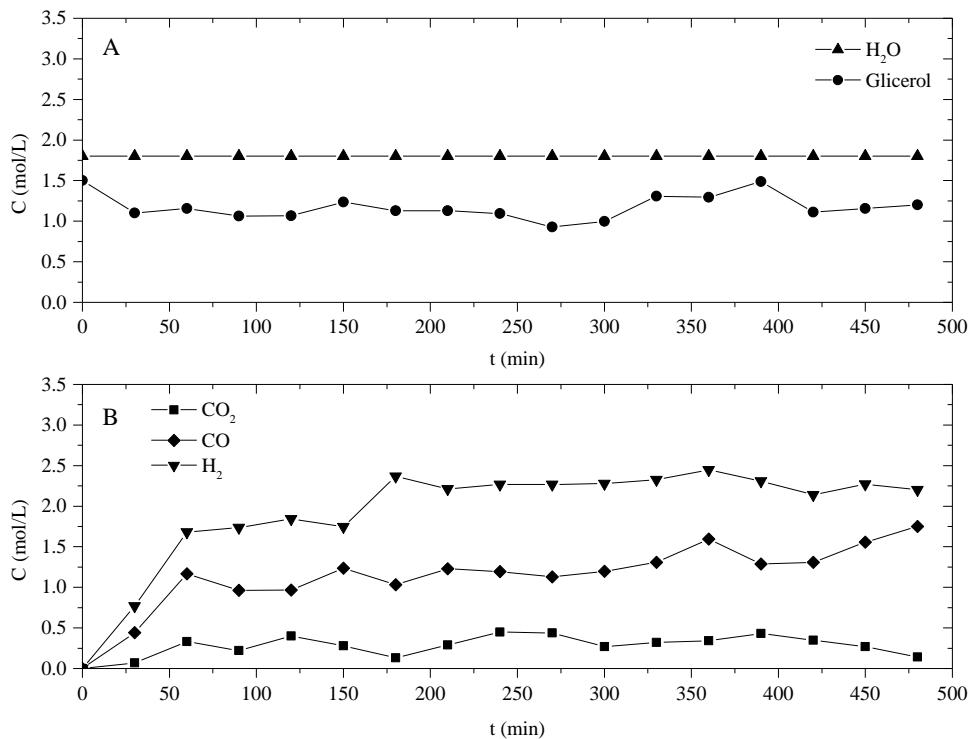


Figura 16 - Evolução da concentração dos produtos formados na reforma a vapor do glicerol a 773 K: (A) reagentes e (B) produtos.

O efeito do aumento de temperatura seguiu sendo avaliado na Figura 17, cujo processo foi realizado na temperatura de 873 K. O aumento da temperatura, em comparação com os resultados anteriores, resultou em um forte impacto na produção de gás de síntese, com destaque para a produção do hidrogênio. O monóxido de carbono não apresentou variação significativa nos valores de concentração em relação às temperaturas avaliadas anteriormente, contudo uma maior produção de dióxido de carbono maior indicou a tendência do consumo das moléculas de carbono constituintes no glicerol na sua formação. Considerando os reagentes, a concentração da água (em excesso) não apresentou variação significante, enquanto que o consumo do glicerol se mostrou acentuado ao longo de todo tempo em que o processo foi avaliado.

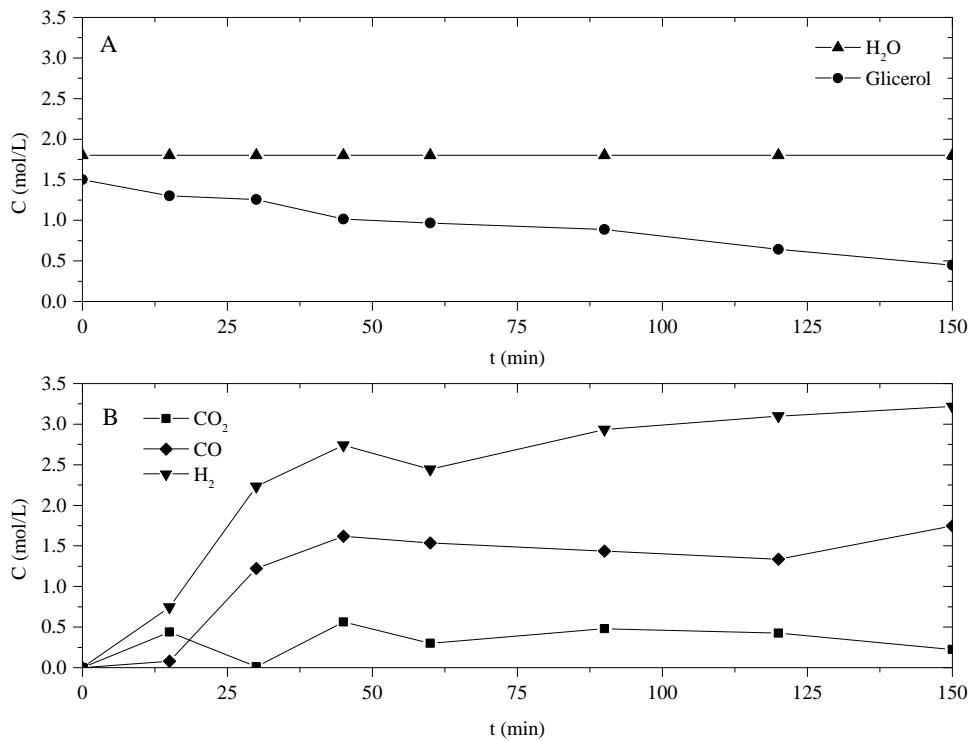


Figura 17 - Evolução da concentração dos produtos formados na reforma a vapor do glicerol a 873 K: (A) reagentes e (B) produtos.

4.2.2. Cálculos de Conversão, Seletividade e Rendimento

Os resultados obtidos da quantificação dos valores de rendimento, seletividade e conversão de Reagentes e Produtos se encontram apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros de Conversão, Seletividade e Rendimento de reagentes e produtos. Efeito da Temperatura.

Parâmetro	Temperatura (K)		
	673	773	873
X_{gli}	33%	33%	67%
S_{H_2}	59%	59%	67%
S_{CO_2}	6%	7%	5%
S_{CO}	39%	43%	37%
Y_{H_2}	77%	77%	100%
Y_{CO}	47%	54%	62%
Y_{CO_2}	7%	7%	7%

Considerando a conversão do glicerol, observou-se que não houve variação dos valores quando da mudança de temperatura de 673 K para 773 K, contudo, houve um aumento significante na temperatura de 873 K. Esse resultado indica um maior aproveitamento do

glicerol nessas condições. Ainda considerando a maior temperatura, ficou definido alto rendimento em hidrogênio (chegando a 100%), além de significativa seletividade. Resultados semelhantes foram observados por Fatsikostas, (2004), operando processo semelhante nas mesmas condições praticadas na presente investigação.

Os valores de Seletividade do hidrogênio poderiam ser mais altos pois foi verificado que como a impregnação do níquel não chegou aos 5% desejados estando em apenas a 3,68% mostrado no mapeamento feito no EDS, tornou assim a seletividade mais baixa que a desejada.

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Através das avaliações cinéticas da reforma a vapor do glicerol foi possível se observar que durante o processo não houve formação de metano. Nesse sentido, as etapas que compõem o processo catalítico puderam ser simplificadas, com a desconsideração das reações de síntese do metano (r_2) e reforma a vapor do metano (r_3). Assim, as etapas de reação que representam o processo estão apresentadas conforme a Tabela 15.

Tabela 15 - Reações componentes da reforma a vapor do glicerol

Etapa	Reação
Decomposição do glicerol	$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 3CO + 4 H_2$
Reação de deslocamento gás-água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reação global	$C_3H_8O_3 + H_2O \leftrightarrow 2CO + CO_2 + 5H_2$

Considerando as etapas apresentadas na Tabela 15, as reações que representam o processo podem então ser resumidas pelas Equações 24 e 25.

$$r_1 = \frac{k'_1 (K_{C_3H_8O_3} \cdot [C_3H_8O_3] - \left(\frac{1}{K_{eq,1}} \right) \cdot K_{CO}^3 \cdot K_{H_2}^4 \cdot [CO]^3 \cdot [H_2]^4)}{(1 + k_{C_3H_8O_3} [C_3H_8O_3] + 3 \cdot K_{CO} \cdot [CO] + 4 \cdot K_{H_2} \cdot [H_2])^7} \therefore k'_1 = k_1 \cdot s_0^7 \quad (24)$$

$$r_4 = \frac{k'_4 (K_{CO} \cdot K_{H_2O} \cdot [CO] \cdot [H_2O] - \left(\frac{1}{K_{eq,4}} \right) \cdot K_{CO_2} \cdot K_{H_2} \cdot [CO_2] \cdot [H_2])}{(1 + K_{CO} \cdot [CO] + K_{H_2O} \cdot [H_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + K_{H_2} \cdot [H_2])^2} \quad (25)$$

$$k'_4 = k_4 \cdot s_0^2$$

Em velocidades elevadas e a altas taxas de recirculação um simples modelo plug-flow (Figura 18) pode ser utilizado para predição do comportamento do leito fixo segundo Fogler (2006). Neste modelo os sólidos são assumidos como uniformemente distribuídos no leito. O fluxo do leito é modelado como pistão. O balanço das espécies sobre o volume de um reator diferencial é dado pela equação 26. No modelo apresentado, foi desconsiderada a variação da concentração no sentido radial.

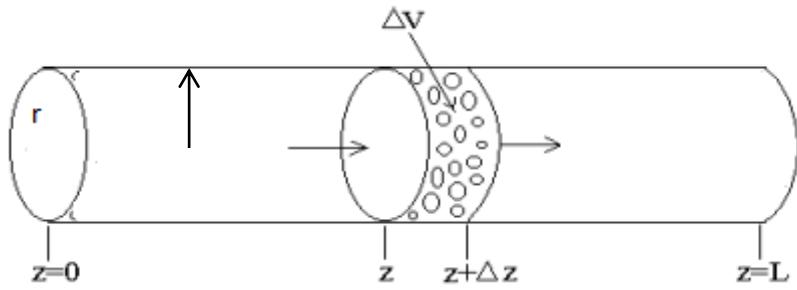


Figura 18: Reator de Leito Fixo (Plug Flow)

$$-u \frac{dC_i}{dz} + D_z \frac{dC_i^2}{dz^2} \pm r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (26)$$

na qual u (m/s) é a velocidade intersticial do fluido no leito, C_i (mol/m³) é a concentração do componente i , z (m) é o eixo axial, D_z (m²/s) é a dispersão axial, r_i (mol/m³.s) é a taxa de reação e t (s) é o tempo. Tendo em vista as dimensões diminutas do leito fixo e as condições operacionais adotadas, foram assumidas as seguintes premissas:

- o sistema é contínuo, e opera-se sem dispersão axial, em escoamento pistonado;
- foi considerado uma variação desprezível radial em r ;
- Z é uma altura muito pequena, devido a reduzida massa de catalisador utilizada;

Assim foi possível simplificar a Equação 26 para se obter a Equação 27:

$$-u \frac{dC_i}{dz} \pm r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (27)$$

Tendo em vista a determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, foi usada no processo uma vazão baixa de alimentação ($Q = 0,2$ L/min), bem como, um tamanho pequeno de leito. Essas condições serviram à simplificação da Equação (27), com desconsideração da influência do termo convectivo. Os balanços materiais para determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio para reagentes e produtos estão representados na Tabela 16.

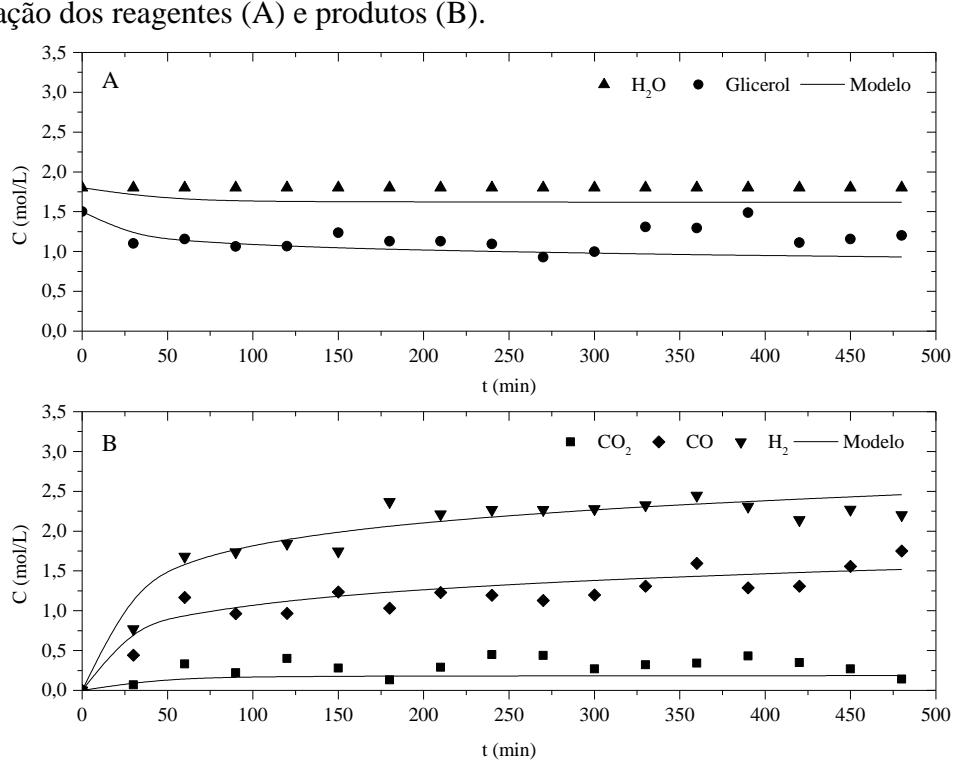
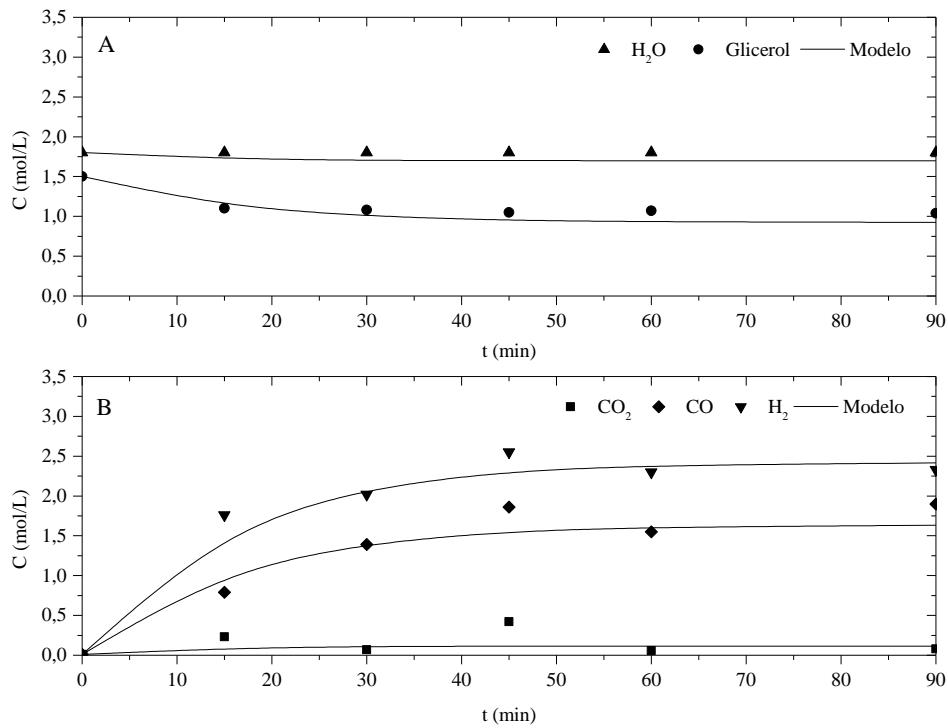
Tabela 16: Balanço Material para Reagentes e Produtos

Componente	Balanço Material
Água	$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = - r_4$
Glicerol	$\frac{dC_{GLI}}{dt} = - r_1$
Gás Carbônico	$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = r_4$
Monóxido de Carbono	$\frac{dC_{CO}}{dt} = 3r_1 - r_4$
Hidrogênio	$\frac{dC_{H_2}}{dt} = 4 r_1 + r_4$

Os parâmetros cinéticos representativos das etapas envolvidas na reforma a vapor do glicerol foram obtidos via resolução das equações dos modelos matemáticos, segundo ajustes aos resultados experimentais, usando o MATLAB R2009a, MathWorks. O método de Runge-Kutta de 4^a ordem foi aplicado para resolução das EDO's, associado à função de erro relativo médio (Average Relative Error, ARE), Equação (26), enquanto procedimento de otimização numérica (FOO, HAMEED, 2010).

$$\varepsilon = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_{i,Exp} - C_{i,Cal}}{C_{i,Exp}} \right| \quad (26)$$

na qual ε é a função de erro relativo médio, n o número de pontos experimentais, $C_{i,Exp}$ é a concentração experimental medida do componente i ($i = CO; CO_2; H_2$) e $C_{i,Cal}$ é a concentração do componente i calculada a partir do modelo. A representação do ajuste matemático aos modelos cinéticos propostos pode ser observada nas Figuras 19, 20 e 21, para as temperaturas 673 K, 773 K e 873 K, respectivamente.



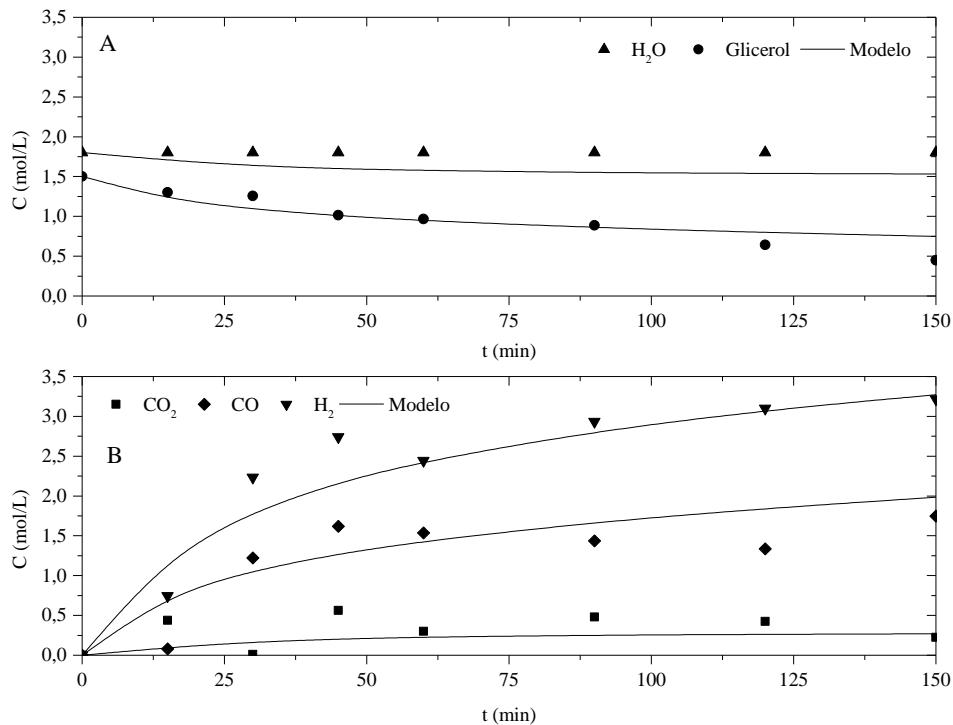


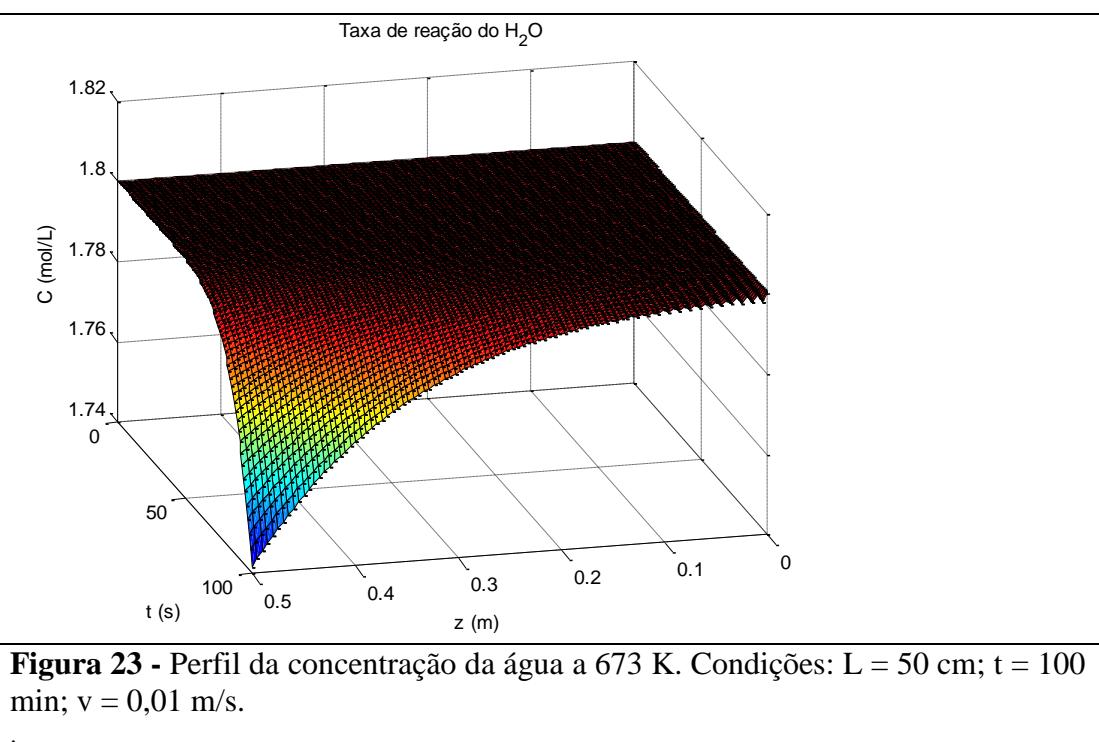
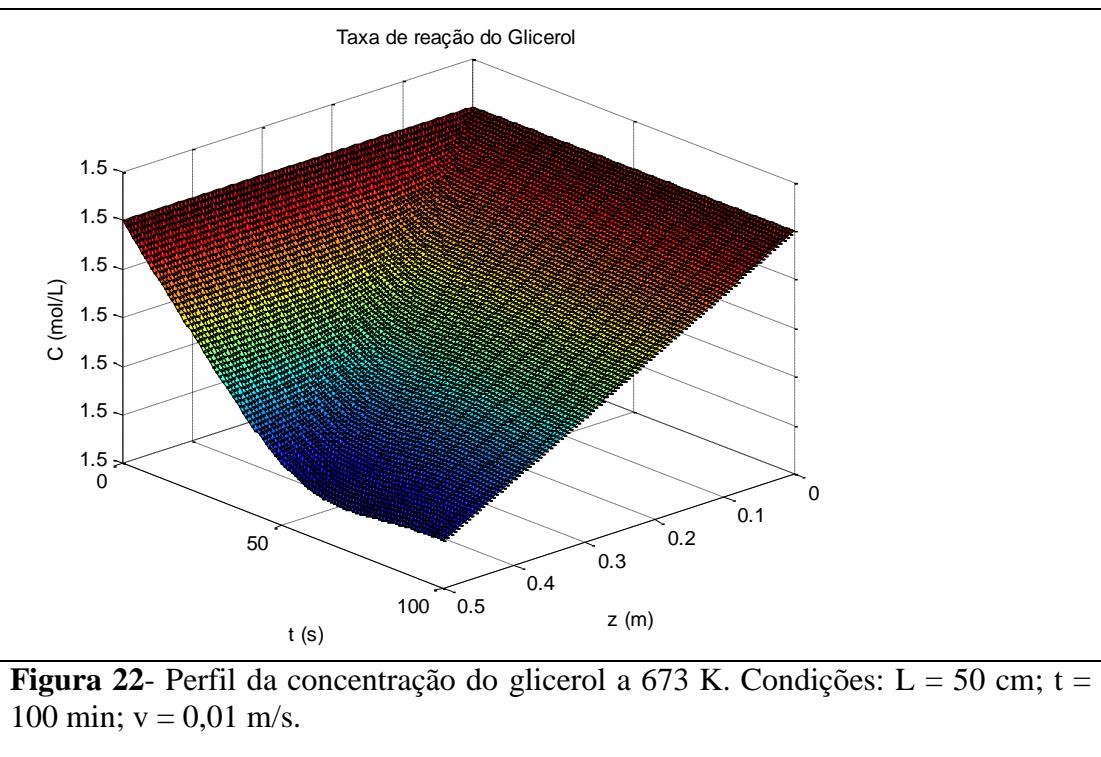
Figura 21 - Modelagem matemática da reforma a vapor do glicerol a 873 K. Evolução da concentração dos reagentes (A) e produtos (B).

Os valores dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos dos ajustes dos dados experimentais aos modelos propostos se encontram apresentados na Tabela 17. Os resultados indicaram ajustes satisfatórios entre os dados e o modelo, com valores de coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,98; obtidos em todas as temperaturas investigadas.

Tabela 17 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos do ajuste do modelo proposto aos dados experimentais para a reforma a vapor do glicerol.

Parâmetro	Temperatura (K)		
	673	773	873
k_1	$21,37 \pm 2,13$	$21,54 \pm 4,17$	$51,51 \pm 5,11$
k_4	$61,42 \pm 5,99$	$62,09 \pm 4,98$	$92,38 \pm 3,17$
K_{CO_2}	$13,15 \pm 1,08$	$13,01 \pm 1,11$	$9,17 \pm 6,15$
K_{CO}	$0,46 \pm 0,09$	$0,44 \pm 0,02$	$0,27 \pm 2,13$
K_{H_2}	$0,022 \pm 0,011$	$0,021 \pm 0,010$	$6,35 \times 10^{-5} \pm 0,000$
K_{Gli}	$0,96 \pm 0,08$	$0,94 \pm 0,30$	$0,85 \pm 0,01$
K_{H_2O}	$0,81 \pm 0,20$	$0,79 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,03$
K_1	$0,57 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,12$	$0,051 \pm 0,011$
K_4	$0,018 \pm 0,007$	$0,017 \pm 0,009$	$1,22 \times 10^{-6} \pm 0,000$

A partir da quantificação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio apresentados na tabela 17 foi possível realizar uma simulação para descrever o comportamento das reações em um reator de leito fixo com comprimento de leito igual 50,0 cm. Os perfis de concentração de reagentes e produtos foram determinados em termos do comprimento do reator e do tempo de operação. Considerando a temperatura de 673 K, os perfis de concentração de reagentes e produtos estão apresentados nas Figuras 22 a 26.



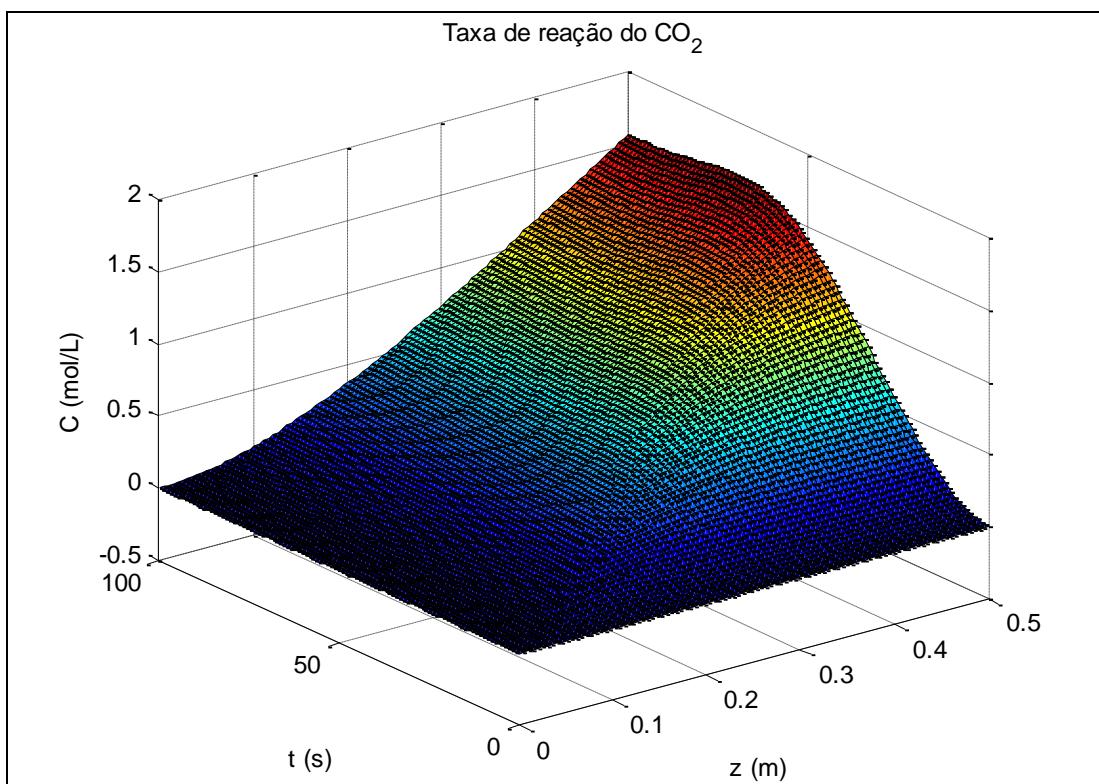


Figura 24 - Perfil da concentração do dióxido de carbono a 673 K. Condições: $L = 50 \text{ cm}$; $t = 100 \text{ min}$; $v = 0,01 \text{ m/s}$.

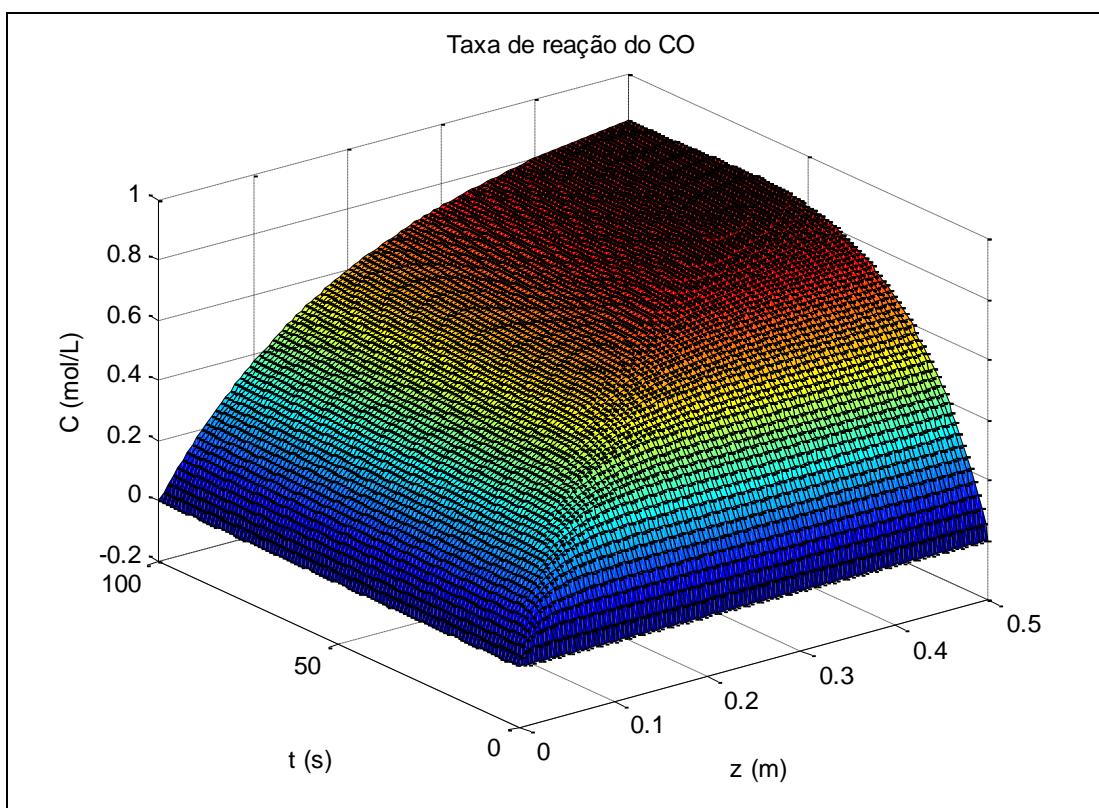
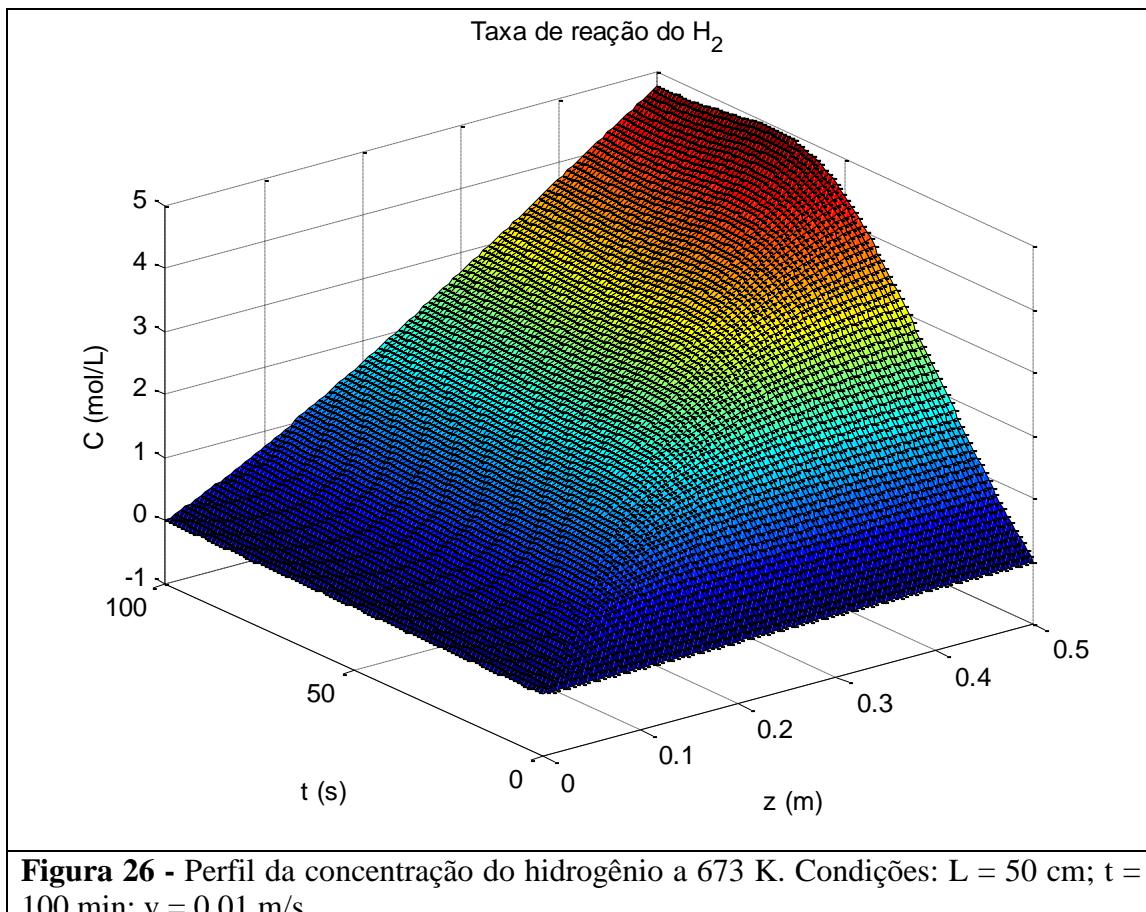
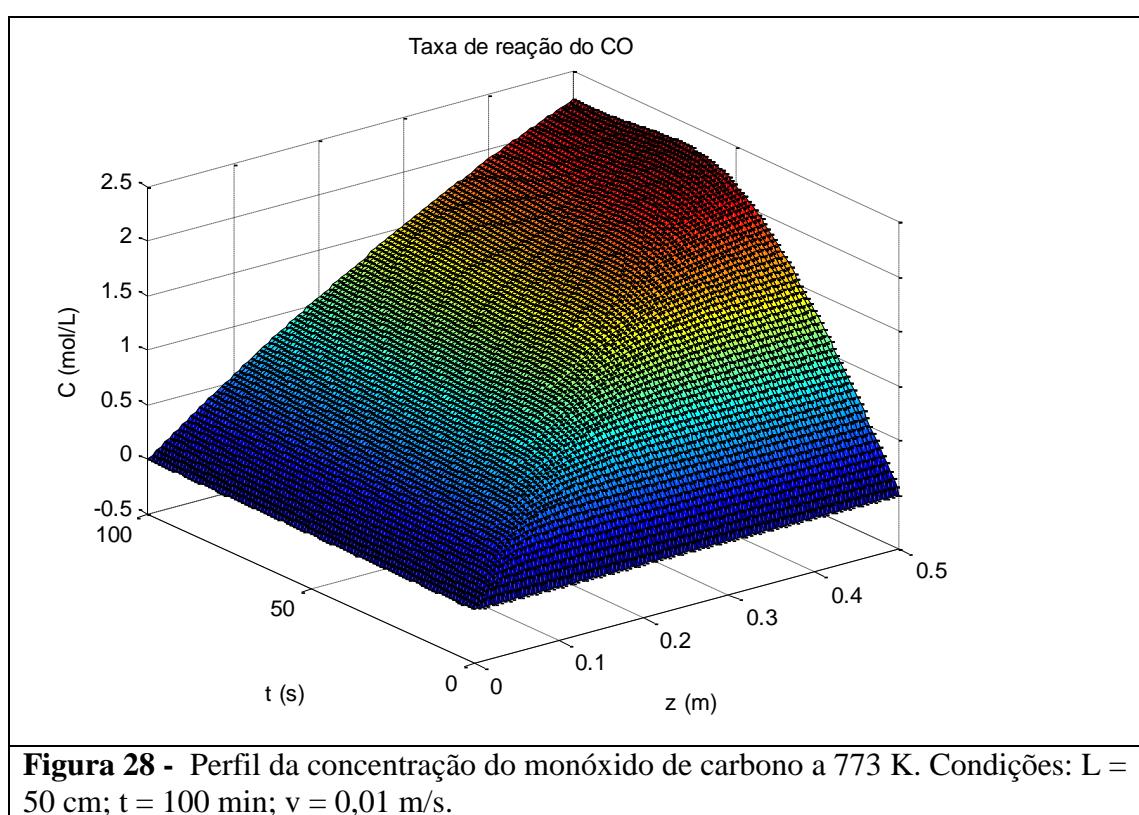
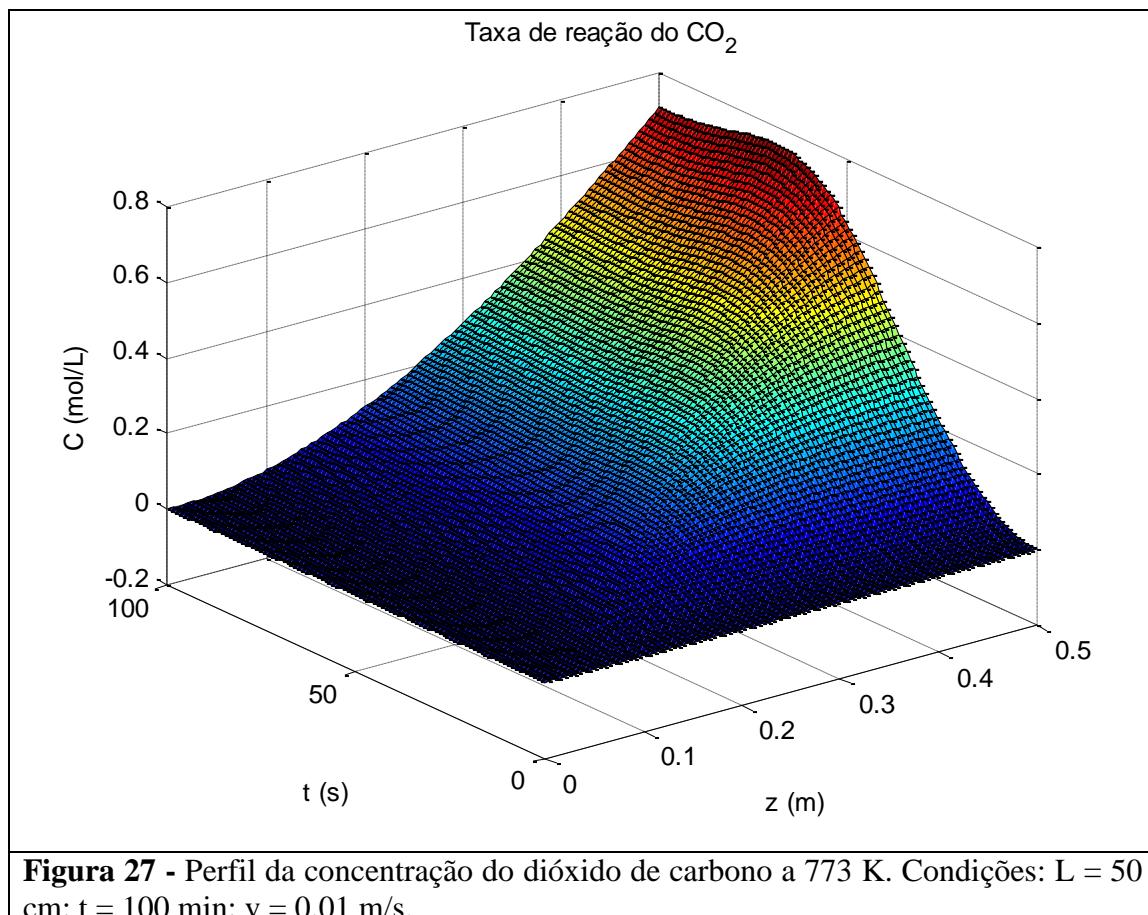


Figura 25 - Perfil da concentração do monóxido de carbono a 673 K. Condições: $L = 50 \text{ cm}$; $t = 100 \text{ min}$; $v = 0,01 \text{ m/s}$.



De acordo com as figuras, foi possível se observar os perfis de reagentes e produtos em um sistema operando sob fluxo contínuo de alimentação. Os perfis indicaram que tanto o glicerol quanto a água apresentaram pequeno decrescimento de concentração, devido à alimentação progressiva de reagente. O decréscimo da concentração dos reagentes não foi significante. Em se considerando os produtos, os efeitos do tempo e do tamanho do leito foram mais pronunciados, com crescimento de concentração tanto ao longo do leito, como em função do tempo. A concentração do dióxido de carbono apresentou crescimento em função do comprimento do reator de forma mais destacada, comparada ao efeito do comprimento do leito, atingindo um máximo de 1,5 mol/L. No caso monóxido de carbono, o efeito do tempo e do comprimento do leito foram semelhantes, sobre a concentração. O hidrogênio foi o produto mais favorecido na reação, com crescimento linear de concentração em relação ao comprimento do leito. No seu caso, o equilíbrio foi atingido por volta de 80 min, decorridos do início do processo.

Considerando a temperatura de 773 K, os perfis de concentração de reagentes e produtos estão apresentados nas Figuras 27 a 31 abaixo:



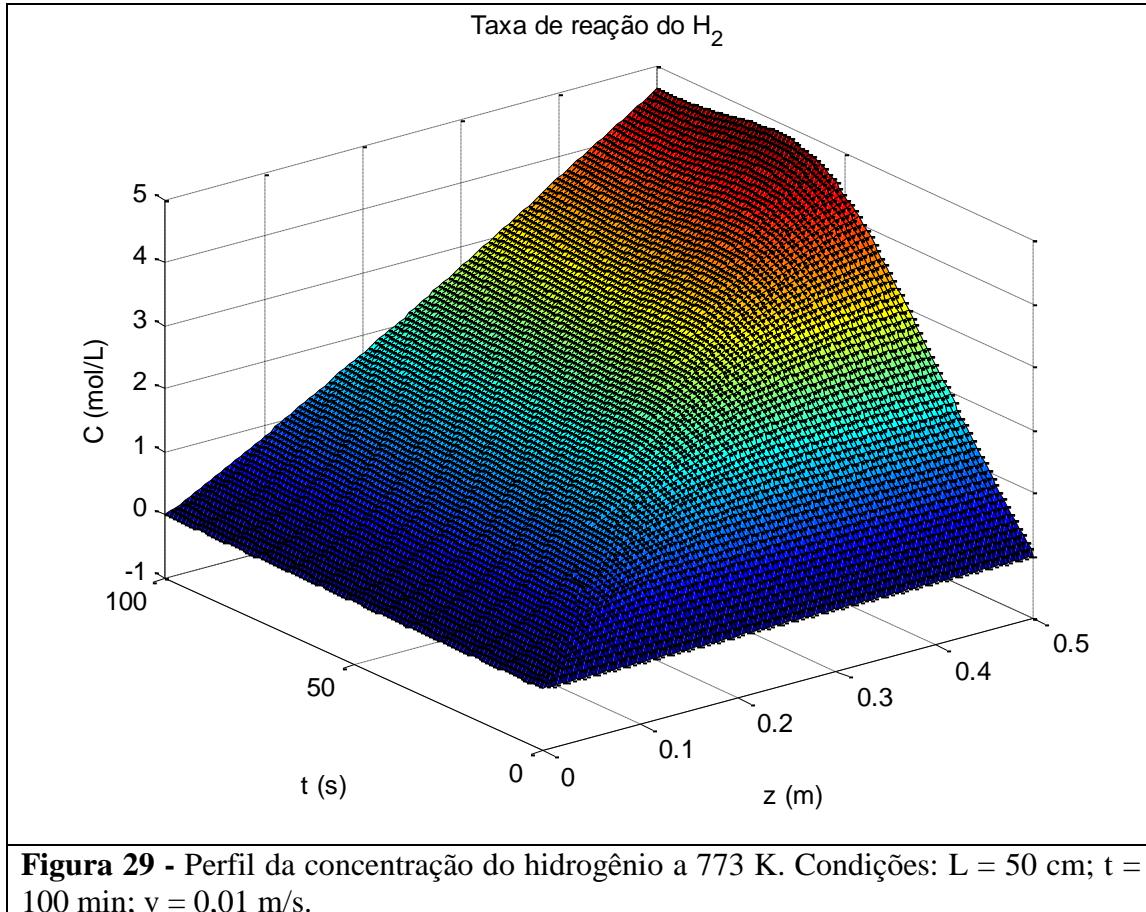


Figura 29 - Perfil da concentração do hidrogênio a 773 K. Condições: $L = 50$ cm; $t = 100$ min; $v = 0,01$ m/s.

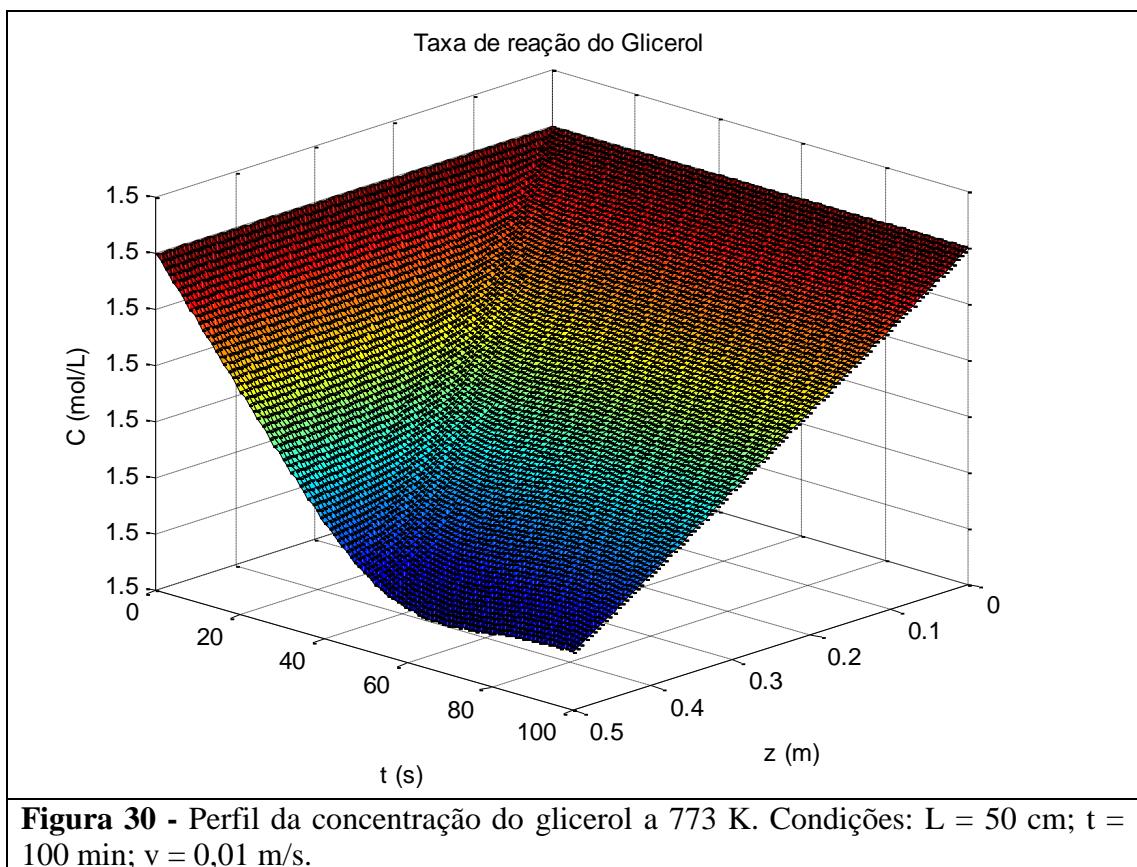
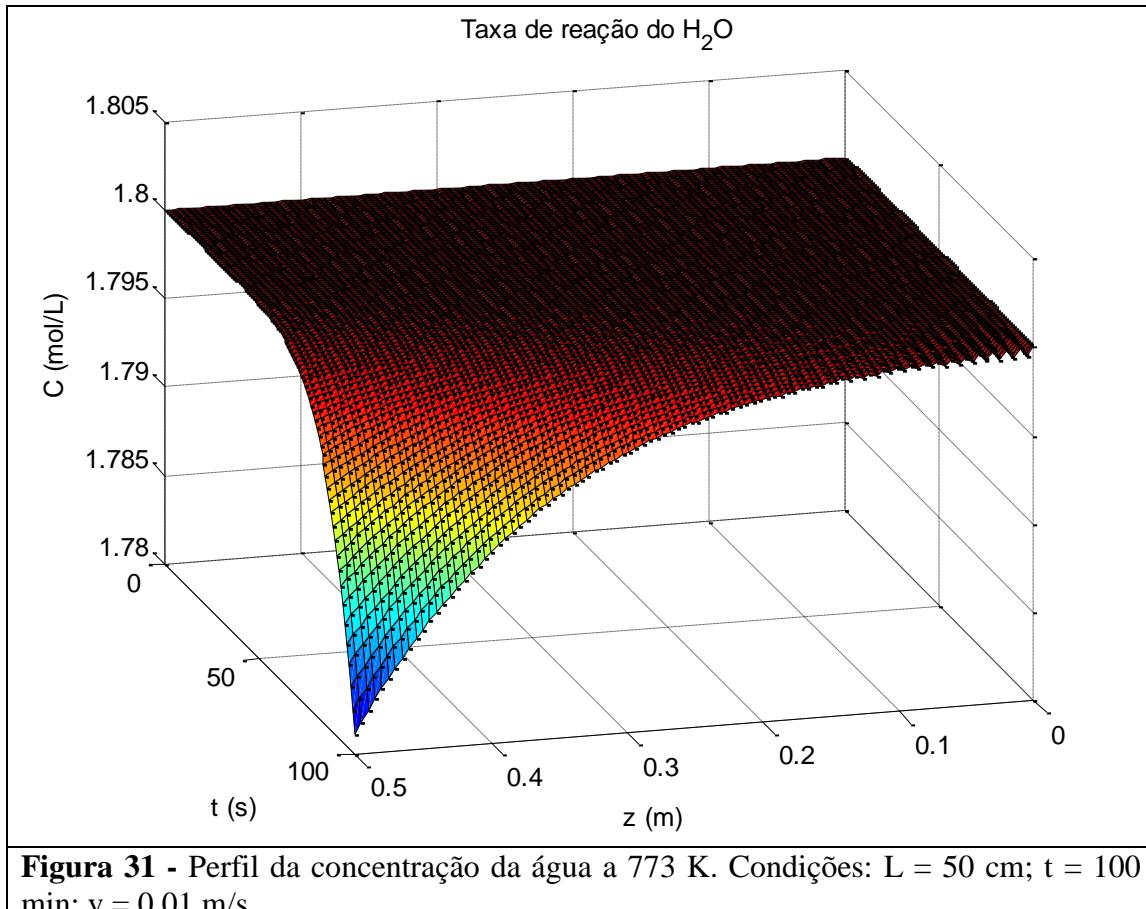


Figura 30 - Perfil da concentração do glicerol a 773 K. Condições: $L = 50$ cm; $t = 100$ min; $v = 0,01$ m/s.



De acordo com os resultados, observou-se que o aumento da temperatura não implicou em grande variação nos perfis de concentração dos reagentes e produtos. Tanto o glicerol quanto a água continuaram a apresentar pequeno decrescimento de concentração em função do comprimento do leito e do tempo de operação, de forma semelhante à operação em 673 K. A concentração do dióxido de carbono também apresentou crescimento em função do comprimento do reator, contudo, seu valor máximo foi menor que aquele obtido na temperatura de 673K (aproximadamente de 0,75/L). No caso da concentração do monóxido de carbono, o efeito do tempo e do comprimento do leito foram semelhantes novamente. O crescimento da concentração do hidrogênio também se apresentou de forma linear em relação ao comprimento do leito, atingindo o máximo de 4,8 mol/L. De forma semelhante à temperatura de 673K o equilíbrio também foi atingido por volta dos 80 min decorridos do início do processo. Os perfis de concentração de reagentes e produtos, para o sistema operando na temperatura de 873 K, estão apresentados nas Figuras 32 a 36.

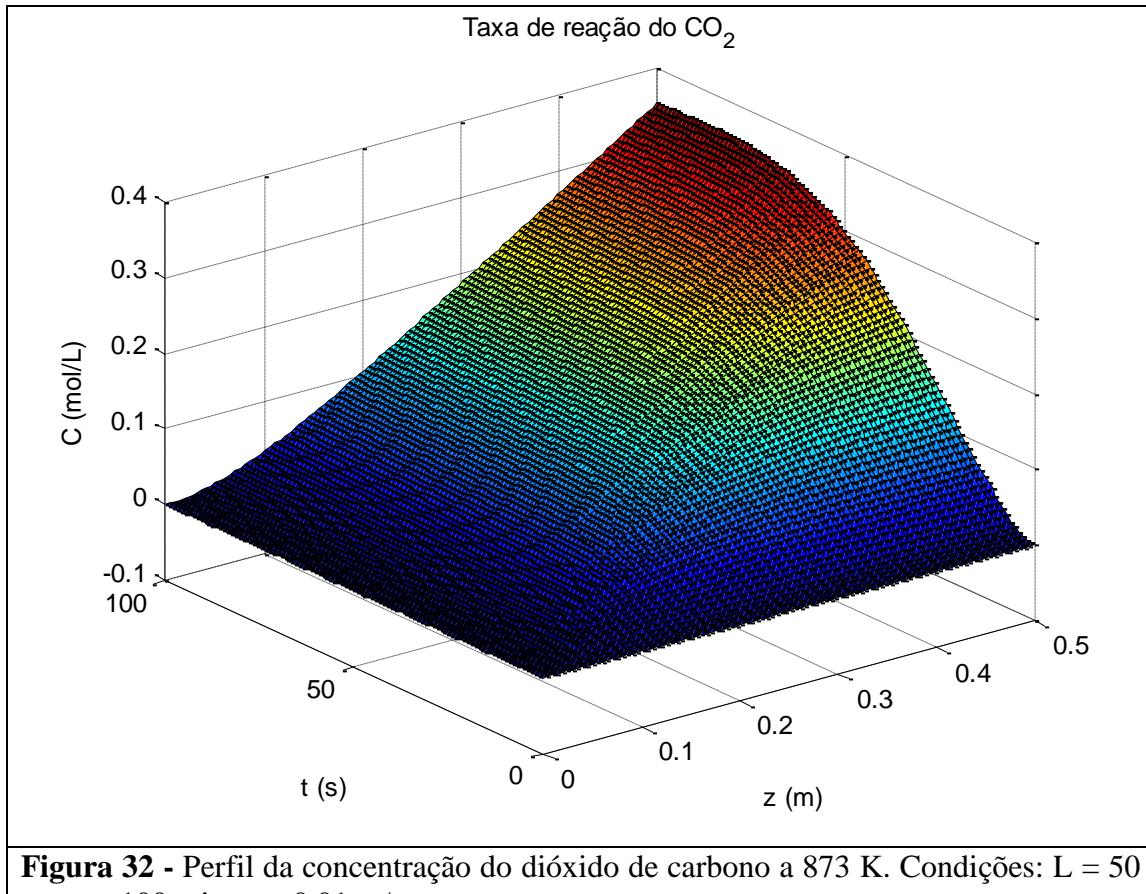


Figura 32 - Perfil da concentração do dióxido de carbono a 873 K. Condições: $L = 50$ cm; $t = 100$ min; $v = 0,01$ m/s.

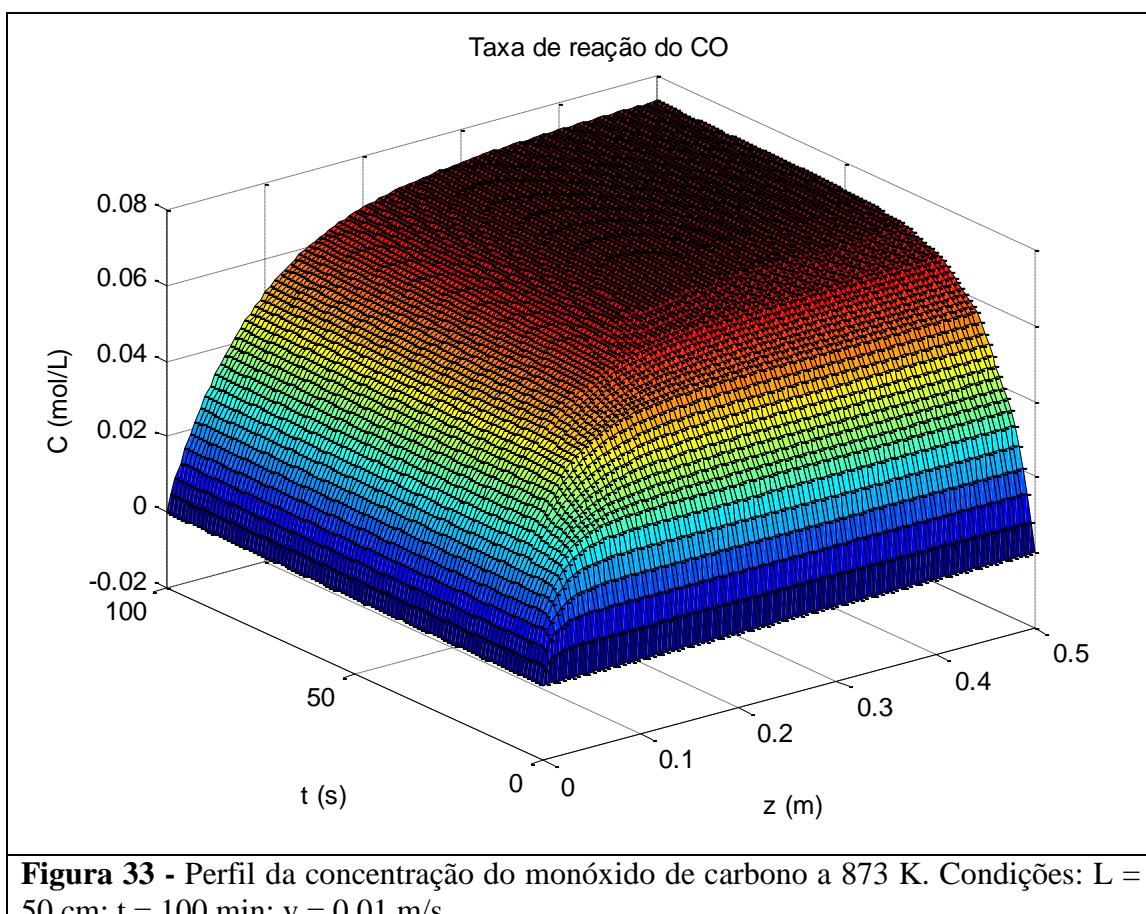


Figura 33 - Perfil da concentração do monóxido de carbono a 873 K. Condições: $L = 50$ cm; $t = 100$ min; $v = 0,01$ m/s.

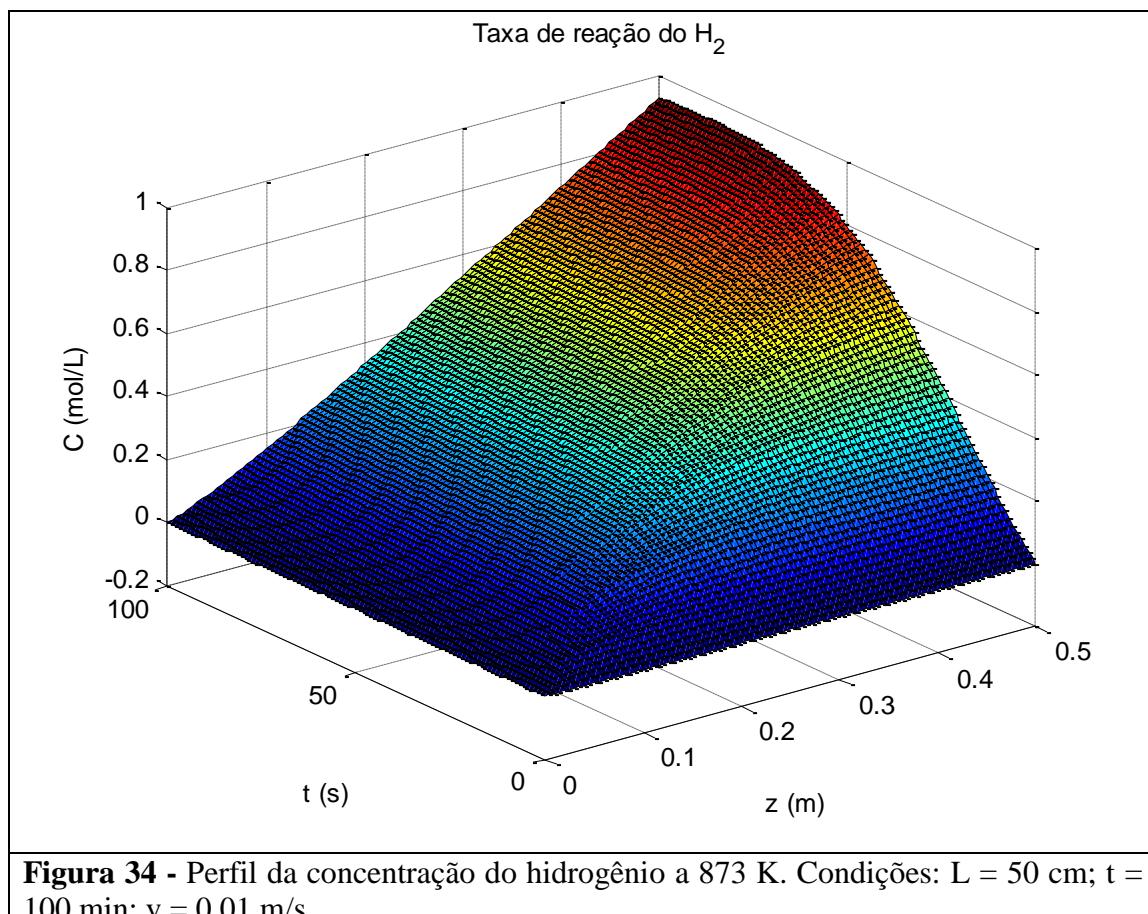


Figura 34 - Perfil da concentração do hidrogênio a 873 K. Condições: $L = 50$ cm; $t = 100$ min; $v = 0,01$ m/s.

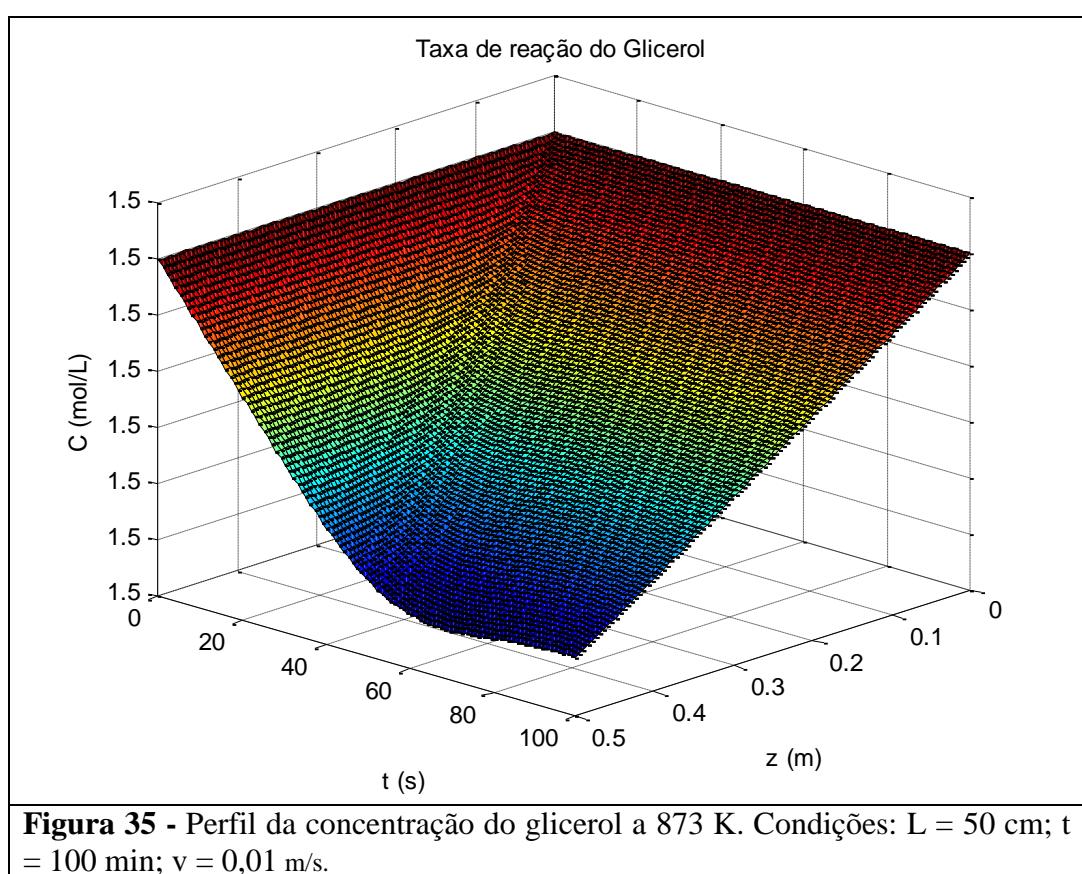
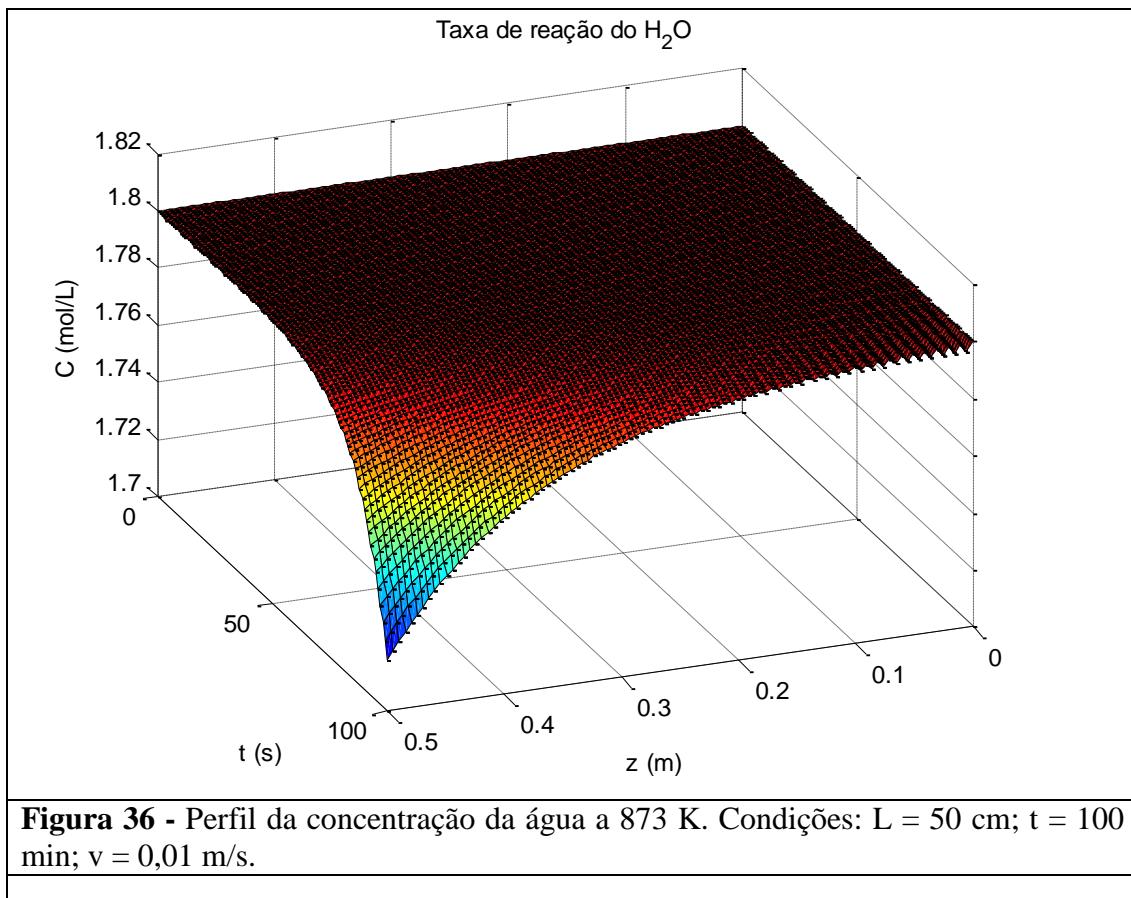


Figura 35 - Perfil da concentração do glicerol a 873 K. Condições: $L = 50$ cm; $t = 100$ min; $v = 0,01$ m/s.



Nessas condições de operação, o efeito do aumento da temperatura sobre a concentração de reagentes e produtos foi mais pronunciado, em comparação a o sistema operando a 673 K e 773 K. A concentração dos reagentes sofreu um maior decréscimo em relação ao comprimento do reator e ao tempo de operação, comparado às outras condições de temperatura praticadas. O dióxido de carbono, o monóxido de carbono e o hidrogênio apresentaram crescimento de concentração em função do comprimento do leito e tempo de operação, contudo o valor obtido de hidrogênio nessas condições foi mais baixo do que aqueles obtidos considerando as outras temperaturas, considerando as previsões do modelo. Esse efeito se relaciona com a contribuição significativa da etapa convectiva no processo, alterando a concentração final de reagente e produtos.

5. CONCLUSÃO

O catalisador atendeu as perspectivas do processamento catalítico do glicerol obtido do processo de fabricação do biodiesel, após pré-tratamento, mostrando uma excelente atividade catalítica durante as reações em condições otimizadas. De acordo com a caracterização do catalisador, observamos tanto na análise de Raios-X, quanto no EDS a presença do níquel catalisador bem como a distribuição metálica sobre o catalisador o que beneficiou a nossa reação catalítica, já na análise de microscopia eletrônica de varredura - MEV permitiu observar a dispersão da fase metálica na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Durante o teste catalítico foi observado o efeito do aumento de temperatura cujo processo realizado na temperatura de 873 K resultou em um forte impacto no aumento da produção de gás de síntese, com destaque para a produção do hidrogênio com relação as temperaturas menores. Com a modelagem aplicada através da cinética obteve-se um bom ajuste de dados que nos forneceu as constantes cinéticas e os parâmetros necessários de conversão, rendimento e seletividade.

Considerando a conversão do glicerol, observou-se que não houve variação dos valores quando da mudança de temperatura de 673 K para 773 K, contudo, houve um aumento significante na temperatura de 873 K. Esse resultado indica um maior aproveitamento do glicerol nessas condições. Ainda considerando a maior temperatura, ficou definido alto rendimento em hidrogênio, além de significativa seletividade. Esses valores poderiam ter apresentado melhores resultados caso a impregnação do níquel no catalisador tivesse a porcentagem que inicialmente calculamos de 5%, o que poderia aumentar a seletividade com relação aos produtos obtidos na reação.

A partir da quantificação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos foi possível realizar uma simulação para descrever o comportamento das reações em um reator de leito fixo com comprimento de leito igual 50,0 cm. Foi realizada simulação nas temperaturas de 673K, 773K e 873K onde em todos os comportamentos foi visto que a concentração dos reagentes sofreu um decréscimo em relação ao comprimento do reator e ao tempo de operação, em relação às outras condições de temperatura praticadas, os produtos dióxido de carbono, monóxido de carbono e o hidrogênio apresentaram crescimento de concentração em função do comprimento do leito e tempo de operação.

6. PERSPECTIVAS

Na perspectiva de intensificação dos processos envolvendo o Hidrogênio oriundo do glicerol em crescente disponibilidade estão incluídos novos materiais catalíticos, concepção de novos equipamentos de reação em sistemas estruturados para mais elevados níveis de produção. Sugestões indicadoras de novos desenvolvimentos assim se colocam:

- Preparar outros catalisadores para assim verificar qual seria o de melhor conversão, rendimento e seletividade mostrando uma comparação nos testes catalíticos;
- Analisar outras rotas de obtenção do hidrogênio a partir do glicerol além da reforma a vapor e realizar um estudo econômico de viabilidade para apresentar que catalisador e qual rota seria mais viável economicamente para ser realizada a produção de Hidrogênio em larga escala.

7. REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A.K., 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science.* 33, 233-271.
- ALVARADO, P. Catalisador de níquel de composto tipo hidrotalcita para reforma do Glicerol em fase líquida. UFRJ – RJ, 2011.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo através do site: www.anp.gov.br. Acesso dia: 18/01/2015.
- BEN – Balanço Energético Nacional 2010, Ministério de Minas e Energia, 2010. Disponível em: www.mme.gov.br, acessado em 12 de maio de 2012.
- CARBERRY, J. J. *Chemical and catalytic reaction engineering.* New York: McGraw-Hill, 2001.
- CHEN, Y.G. & REN, J. Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts. Effect of Ni-Al₂O₃ interactions. *Catal. Lett.* 29, 39-48, 1994.
- DE BONI, L. A. B., Tratamento da Glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para biodiesel, Canoas: ULBRA, 2008. 115p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.
- DELLA PINA, CRISTINA. From glycerol to value – added products. *Angewandte chemie, international edition*, v 46, p. 4434- 4440, 2007.
- FAROLDI, B.; CARRARA, C.R.; LOMBARDO, E.A.; CORNAGLIA, L.M. Utilización de catalizadores de Ru en un reactor de membrana, para el reformado seco de metano. *Anais do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise*, 2006, Gramado. Resumos dos Trabalhos, 2006. v. Unico. p. 45. Trabalho O-03.

FATSIKOSTAS, A. N., VERYKIOS, X.E., Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. Science Direct, Journal of Catalysis, 2004.

FERREIRA, H. Estudo da produção de hidrogênio através da reforma auto- térmica do Glicerol em um reator poroso não-convencional. UFCE – CE, 2010.

FOGLER, H. S. Elements of chemical reaction engineering. 4 ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTR, 2006.

GADALLA, A.M. & BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. Chem. Eng. Sci. 43, 3049-3062, 1988.

GONÇALVES B.R.L. Gonçalves, L. Perez, A.C. D. Ângelo. Glicerol: Uma inovadora fonte de energia proveniente do biodiesel. Universidade Estadual Paulista – SP, 2009.

HERACLEOUS, E.; LEE, A.F; WILSON. K.; LEMONIDOU, A.A. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies, Journal of Catalysis, v. 231, p. 159-171, 2005.

ITO, M.; TAGAWA, T.; GOTO, S. Comparison of two preparation methods of supported Li-Ni catalyst on alumina for selective oxidation of methane. React. Kinet. Catal. Lett. 68, 277-284, 1999.

KIRK & OTHMER. Encyclopedia Of Chemical Technology. 4^a New York: Ed. John Wiley & Sons, 1993.

KNOTHE, G. Manual de biodiesel. Curitiba: Edgard Blücher, 2006.

KO, E-Y; PARK, E.D.; SEO, K.W.; LEE, H.C.; LEE, D.; KIM, S. Pt-Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for the preferential CO oxidation in the hydrogen stream. Catal. Lett. 110, 275-279, 2006.

KODAMA,T. Progr. Energy combust. Sci. 29 (2003) 567

MARTINS, D. Contribuição ao estudo da reforma a vapor do glicerol em catalisadores Pt/ C – Efeito do tamanho da partícula de Pt e do pH da solução de alimentação. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Texto analítico: Análise energética brasileira - 1970 em diante. BEN 2014. Disponível em <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em 12 Fev 14.

MOTA, C.; SILVA, C.; GONÇALVES, V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, Quím. Nova vol.32 no.3 São Paulo 2009.

MÚNERA, J.F.; CORNAGLIA, L.M.; CESAR, D.V.; SCHMAL, M.; LOMBARDO, E.A. Cinética de la reacción del reformado seco de CH₄ em catalizadores de Rh/La₂O₃. Anais do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise, 2006, Gramado. Resumos dos Trabalhos, 2006. v. Unico. p. 321. Trabalho P-425.

NICHIO, N; CASELLA, M.; FERRETI, O.; GONZALEZ, M.; NICOT, C.; MORAWECK, B.; FRETY, R. Partial oxidation of methane to synthesis gas: behaviour of different Ni supported catalysts. Catal. Lett. 42, 65-72, 1996.

OLIVEIRA, R.L. & PASSOS, F.B. Caracterização de Catalisadores de Ródio para a Oxidação Parcial do Metano. Anais do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise, 2006, Gramado. Resumos dos Trabalhos, 2006. v. Unico. p. 332. Trabalho TR-065.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA P. From glycerol to value – added products. Angewandte chemie, international edition, v 46, p. 4434- 4440, 2007.

PARIZOTTO, N.V.; LIBERATORI, J.W.C.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C. Catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes teores metálicos: influência do tamanho de partícula nas propriedades catalíticas. Anais do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise, 2006, Gramado. Resumos dos Trabalhos, 2006. v. Unico. p. 42. Trabalho D-30.

SEO, J.G.; YOUN, M.H.; SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of LNG over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts: effect of Al₂O₃-ZrO₂ supports prepared by a grafting method. J. Mol. Catal. A: Chem. 268, 9-14, 2007 (article in press).

SHABAKER, J.W., HUBER G.W., DUMESIC J.A., Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. Science Direct, Journal of Catalysis, 2004.

SHREVE, R.; BRINK, J. Joseph A. Indústria dos Processos Químicos. 4^a edição. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1977.

SOARES, R. Avaliação de catalisadores para o processo de water gas-shift visando a conversão do glicerol em hidrogênio. UFU – MG, 2008.

SOARES, R.; SIMONETTI, A.; DUMESIC, A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low – temperature catalytic processing. *Angewandte Chemie, International edition*, v 45, p. 3982-3985, 2006.

SOUZA, A. Reforma catalítica autotérmica do gás natural em reator de leito fixo. Dissertação de mestrado. UFPE, 2005.

SUAREZ, P.A.Z.; e MENEGHETTI, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, p.2068-2071, 2007.

WANG, S. & LU, G.Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of nickel precursor. *Appl. Catal., A* 169, 271-280, 1998.

WANG, S.; LU, G.Q.; MILLAR, G.J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the Art. *Energy Fuels* 10, 896-904, 1996.

ZHANG, Z.L.; VERYKIOS, X.E.; MACDONALL, S.M.; AFFROSSMAN, S.. Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts. *J. Phys. Chem.* 100, 744-754, 1996.

8. ANEXOS



Figura 37 - Rotaevaporador.



Figura 38 -Forno de calcinação/Redução.



Figura 39 - Forno para Secagem

