



**GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA
A VAPOR DO BUTANOL A PARTIR DE
CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL
SUPPORTADOS EM ALUMINA E ALUMINA
MODIFICADA**

ADRIANA PAMPLONA DOS SANTOS DIAS

PROJETO DE FINAL DE CURSO

ORIENTADORES

Prof. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

João Paulo da Silva Queiroz Menezes, M.Sc.

DEZEMBRO DE 2018

GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO BUTANOL A PARTIR DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADO EM ALUMINA E ALUMINA MODIFICADA

Adriana Pamplona dos Santos Dias

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Química Industrial.

Aprovado por:

Érika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Cláudia Caldas Rodrigues Cruz, M.Sc.

Isabelle Cândido de Freitas, D.Sc.

Orientado por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

João Paulo da Silva Queiroz Menezes, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2018.

Dias, Adriana Pamplona dos Santos.

GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO BUTANOL A PARTIR DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADO EM ALUMINA E ALUMINA MODIFICADA/Adriana Pamplona dos Santos Dias. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,2018.

x, 66 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza e João Paulo da Silva Queiroz Menezes

1. Butanol. 2. Catálise. 3. Reforma a vapor. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza e João Paulo da Silva Queiroz Menezes I. Geração de hidrogênio por reforma a vapor do butanol a partir de catalisadores a base de níquel suportado em alumina e alumina modificada.

Dedico este trabalho à pessoa mais importante
da minha vida: minha mãe Lúcia por todo carinho,
apoio, dedicação e amor incondicional ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Lúcia, meu irmão Cláudio, minha cunhada Ana e a todos os amigos pelo incentivo e apoio ao longo do percurso, aos colegas do Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio pela parceria e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho, ao meu coorientador e amigo João Paulo da Silva Queiroz Menezes e à professora Mariana de Mattos Vieira Mello Souza pela orientação e oportunidade.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Química Industrial.

GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO BUTANOL A PARTIR DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADO EM ALUMINA E ALUMINA MODIFICADA

Adriana Pamplona dos Santos Dias

Dezembro, 2018.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

João Paulo da Silva Queiroz Menezes, M.Sc.

Com a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, a procura e desenvolvimento de energias alternativas vem crescendo ao longo dos anos. Em destaque, a produção de hidrogênio com uma alternativa de energia limpa. Uma das formas de produção de hidrogênio amplamente usada é a reforma a vapor a partir de diversas fontes. Para este trabalho é estudado a produção de hidrogênio pela reforma a vapor de butanol a partir de catalisadores de níquel suportados em alumina e alumina modificada. Os catalisadores de níquel foram preparados pela impregnação úmida do níquel nos suportes de alumina e alumina modificada com: CaO, Nb₂O₅ e MgO. A caracterização dos catalisadores foi feita pelos métodos de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), dessorção à temperatura programada (TPD) de amônia e fisissorção de N₂. Os catalisadores após a reação foram caracterizados por DRX, análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A reação de reforma a vapor foi realizada em um reator de leito fixo em fluxo contínuo e conduzida a 500°C, pressão atmosférica, velocidade espacial de 500.000 h⁻¹, com alimentação de 10% em volume de butanol. O catalisador NiMgAl apresentou a melhor performance dentre os catalisadores, com o maior rendimento e taxa de produção de H₂, sem desativação durante 30 horas de reação.

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1: Propriedades físicas e químicas do butanol (KUMAR* <i>et al.</i> , 2017)..... | 8 |
| Tabela 2.2: Possíveis reações na reforma a vapor do butanol (adaptado PATEL e PATEL, 2018). | 17 |
| Tabela 2.3: Frações molares dos gases de reforma pela temperatura (Yadav e Vaidya, 2017)..... | 20 |
| Tabela 2.4: Efeitos da razão de alimentação (adaptado YADAV e VAIDYA, 2017).... | 22 |
| Tabela 2.5: Lista de catalisadores de acordo com seus autores (adaptado KUMAR <i>et al.</i> , 2017). | 23 |
| Tabela 3.1: composição teórica dos catalisadores (em massa). | 26 |
| Tabela 3.2: Quantidade pesada dos precursores. | 27 |
| Tabela 3.3: Tempo de retenção dos gases. | 35 |
| Tabela 3.4: Fator de correção para cada gás. | 35 |
| Tabela 3.5: Condições de operação HPLC..... | 36 |
| Tabela 4.1: composição química dos catalisadores calcinados à 500 °C. | 38 |
| Tabela 4.2: Área BET, volume e tamanho dos poros dos catalisadores..... | 40 |
| Tabela 4.3: Tamanho de cristalito e dispersão do níquel. | 43 |
| Tabela 4.4: Graus de redução do NiO nos catalisadores. | 45 |
| Tabela 4.5: Adsorção de amônia por grama e área de catalisador..... | 47 |
| Tabela 4.6: Temperatura e perda de massa para os catalisadores..... | 48 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Produção de hidrogênio por matéria-prima usada (adaptado NABGAN <i>et al.</i> , 2017)..... | 4 |
| Figura 2.2: Produção global anual de hidrogênio por países (adaptado BAKENNE <i>et al.</i> , 2016)..... | 5 |
| Figura 2.3: Estruturas isoméricas do butanol (adaptado JIN <i>et al.</i> , 2011) | 6 |
| Figura 2.4: Aplicações do butanol (fonte UYTTEBROEK <i>et al.</i> 2013) | 7 |
| Figura 2.5: Síntese oxo (adaptado UYTTEBROEK <i>et al.</i> , 2015) | 10 |
| Figura 2.6: Síntese Reppe (adaptado UYTTEBROEK <i>et al.</i> , 2015). | 10 |
| Figura 2.7: Hidrogenação do crotonaldeído (adaptado UYTTEBROEK <i>et al.</i> , 2015). ... | 11 |
| Figura 2.8: Processo simplificado de produção do biobutanol..... | 12 |
| Figura 2.9: Principais características do processo ABE a partir do milho (adaptado BRITO e MARTINS, 2017). | 12 |
| Figura 2.10: Processo simplificado da produção de butanol por gaseificação da biomassa. | 13 |
| Figura 2.11: Esquema das principais etapas da gaseificação da biomassa (LORA e VENTURINI, 2012)..... | 13 |
| Figura 2.12: Esquema genérico de conversão termoquímica da biomassa (adaptado GUPTA <i>et al.</i> , 2011)..... | 14 |
| Figura 2.13: Duas rotas propostas para a síntese de n-butanol a partir de etanol (Zhang <i>et al.</i> , 2016)..... | 15 |
| Figura 2.14: Reação de desidratação (Kozłowski e Davis, 2013). | 16 |
| Figura 2.15: Mecanismo de reação para a reforma do butanol (YADAV e VAIDYA, 2017)..... | 18 |
| Figura 2.16: Efeito da temperatura na produção de gases da reforma do butanol (adaptado PATEL <i>et al.</i> , 2016). | 19 |
| Figura 2.17: Rendimento de hidrogênio em função da pressão para diferentes temperaturas (NAHAR e MADHANI, 2010)..... | 20 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 2.18: Efeito da pressão na produção de gases da reforma (fonte PATEL <i>et al.</i>,2016)..... | 21 |
| Figura 3.1: Rotaevaporador para o preparo dos catalisadores (Acervo próprio)..... | 27 |
| Figura 3.2: Equipamento usado para as análises de TPR e TPD (Acervo próprio)..... | 31 |
| Figura 3.3: Esquema da unidade de reação, (adaptado Manfro, 2013) | 34 |
| Figura 4.1: Isotermas de adsorção física de nitrogênio dos catalisadores: (a) NiMgAl, (b) NiNbAl, (c) NiAl e (d) NiCaAl | 39 |
| Figura 4.2: Difratomogramas do catalisador NiAl | 40 |
| Figura 4.3: Difratomogramas do catalisador NiMgAl. | 41 |
| Figura 4.4: Difratomogramas do catalisador NiNbAl. | 42 |
| Figura 4.5: Difratomogramas do catalisador NiCaAl. | 43 |
| Figura 4.6: Perfis de TPR dos catalisadores calcinados a 500 °C. | 45 |
| Figura 4.7: TPD-NH₃ dos catalisadores..... | 46 |
| Figura 4.8: Conversão total do butanol para os catalisadores. | 49 |
| Figura 4.9: Rendimento em H₂ dos catalisadores. | 49 |
| Figura 4.10: Conversão global do butanol para os catalisadores..... | 50 |
| Figura 4.11: Conversão a gás do butanol dos catalisadores | 51 |
| Figura 4.12: Rendimento em H₂ dos catalisadores. | 52 |
| Figura 4.13: Taxa de geração de H₂ dos catalisadores | 53 |
| Figura 4.14: Seletividade em H₂ dos catalisadores. | 54 |
| Figura 4.15: Rendimento em CO₂ para os catalisadores. | 55 |
| Figura 4.16: Rendimento em CO para os catalisadores..... | 56 |
| Figura 4.17: Redimento em CH₄ dos catalisadores. | 56 |
| Figura 4.18:Análise termogravimétrica e termodiferencial dos catalisadores após a reação..... | 58 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1- Hidrogênio..... | 4 |
| 2.2- Butanol..... | 6 |
| 2.3- Processos de Produção do Butanol | 9 |
| 2.3.1- Processos Petroquímicos | 9 |
| 2.3.2- Processos a partir de fontes renováveis | 11 |
| 2.4- Reforma a vapor do butanol | 16 |
| 2.4.1- Termodinâmica e mecanismo | 16 |
| 2.4.2- Catalisadores à base de níquel..... | 22 |
| CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS | 26 |
| 3.1- Preparo dos catalisadores | 26 |
| 3.2- Caracterização dos catalisadores | 28 |
| 3.2.1- Composição química | 28 |
| 3.2.2- Análise textural..... | 28 |
| 3.2.3- Difração de raios X (DRX) | 29 |
| 3.2.4- Redução à temperatura programada (TPR) | 30 |
| 3.2.5- Dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃) | 31 |
| 3.2.6- Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA) ... | 32 |
| 3.3- Testes Catalíticos | 33 |
| 3.4- Análises dos produtos da reação | 34 |
| 3.4.1- Cromatografia Gasosa (CG) | 35 |
| 3.4.2- Cromatografia Líquida (HPLC) | 36 |
| 3.4.3- Desempenho Catalítico..... | 36 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES | 38 |
| 4.1- Fluorescência de raios X | 38 |
| 4.2- Análise textural..... | 38 |
| 4.3- Difração de raios X (DRX)..... | 40 |
| 4.4- Redução à temperatura programada (TPR) | 44 |
| 4.5- Dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃) | 46 |
| 4.6- Testes Catalíticos | 48 |
| 4.6.1-Ensaio de temperatura | 48 |
| 4.6.2- Ensaio de estabilidade..... | 50 |
| 4.7- Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)..... | 57 |
| CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .. | 59 |
| 5.1- Conclusões | 59 |
| 5.2- Sugestões para trabalhos futuros | 60 |
| CAPÍTULO 6- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS..... | 61 |

Capítulo 1: Introdução

Hoje em dia a energia é uma questão de grande importância para o progresso dos países, pois engloba todas as características importantes do crescimento global do desenvolvimento humano. De acordo com o índice de desenvolvimento humano (HDI) estabelecido pelas Nações Unidas, é preciso quase 4 kW de energia per capita. Países desenvolvidos chegam a esse HDI pelo grande uso de fontes fósseis de energia; China, Índia e outros países em desenvolvimento estão se aproximando de suas crescentes necessidades de energia também pelo uso de combustíveis fósseis, enquanto que o Brasil se destaca pelo grande uso e atenção à energia renovável, como eólica e a partir da biomassa. Atualmente, a energia fóssil é a principal fonte de energia, sendo 80% do consumo mundial, ocorrendo na forma de petróleo (35,02%), carvão (24,54%) e gás (20,44%). O uso dela é considerado um dos mais importantes fatores provocados pelo homem que afetam a economia global e o clima (CHANDEL, 2014).

A segurança de fontes de abastecimento, a instabilidade dos preços e o mercado, juntamente com a crescente preocupação relacionada ao impacto ambiental pelo uso de combustíveis fósseis levaram a novas políticas de energia. Além das mudanças climáticas e esgotamento de recursos que são problemas graves e devem ser enfrentados em um curto período de tempo. Essas preocupações levaram à promoção de fontes de energia renováveis e a alternativas de produção de energia e combustíveis (BRITO E MARTINS, 2017).

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis e a poluição causada pela contínua demanda de energia faz com que o hidrogênio seja uma atrativa fonte de energia alternativa. A sua produção a partir da biomassa está recebendo uma crescente atenção como uma potencial fonte de energia renovável devido a essa questão global sobre sustentabilidade energética (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2007).

O hidrogênio pode ser produzido por diversos processos, como: reforma, gaseificação, pirólise, eletrólise da água e processos biológicos (WANG E ZHANG, 2017).

Atualmente, a reforma a vapor de matérias-primas de fontes não renováveis, tais como o gás natural, é a tecnologia mais comumente empregada na produção de hidrogênio, mas ela negligencia os impactos ambientais. Logo, a implementação de novos processos de produção para outros tipos de substratos derivados de insumos renováveis e o desenvolvimento de biorefinarias são novas possibilidades para sua produção (CAI *et al.*, 2012).

Bio-óleos derivados de biomassa são reconhecidos como uma apropriada fonte de produção de hidrogênio. Esses líquidos são misturas complexas de compostos oxigenados, incluindo ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, entre outros. Os componentes do bio-óleo que estão sendo largamente estudados na reforma a vapor são: ácido acético, etanol e butanol (BIZKARRA, 2015).

Neste cenário, o n-butanol é apresentado como uma alternativa vantajosa para exploração e desenvolvimento já que ele pode ser uma opção ecológica e econômica. Este álcool pode ser produzido pela fermentação da biomassa (biobutanol) ou por combustíveis fósseis (BRITO E MARTINS, 2017).

O n-butanol (C_4H_9OH) é um álcool primário de quatro carbonos que está ganhando atenção como um substituto da gasolina. Ele é frequentemente considerado como um biocombustível de última geração superior ao etanol (C_2H_5OH) e pode ser derivado de matérias-primas lignocelulósicas através da fermentação microbiana (NANDA *et al.*, 2017).

Esforços em pesquisa para a produção eficiente de butanol a partir de fontes sustentáveis e de carbono renovável tem progredido constantemente. Vários novos processos de fermentação advindos dos avanços da biotecnologia e engenharia de processos tem sido estudados para o aproveitamento da biomassa resultante como subproduto de indústrias (JANG *et al.*, 2012). Mesmo assim, o processo de produção mais utilizado é o petroquímico devido ao baixo rendimento de butanol nos processos biológicos. Mas o esgotamento das reservas de petróleo é um fato e a biomassa para biocombustíveis e produtos químicos será o único recurso para as gerações futuras (UYTTERBROEK *et al.*, 2015).

O butanol pode ser obtido por rota petroquímica pela síntese Oxo, síntese Reppe e pela hidrogenação do crotonaldeído; ou a partir de fontes renováveis pela fermentação ABE (Acetona-Butanol-Etanol), síntese de Guerbet e na pirólise e gaseificação da biomassa (PEREIRA e NEVES, 2016 e UYTTERBROEK *et al.*, 2015). Ele ainda oferece um teor energético superior ao etanol, um maior teor de hidrogênio que o etanol ou metanol e uma menor pressão de vapor, por isso é menos inflamável e mais fácil de manusear (MEDRANO *et al.*, 2014).

Em geral, combustíveis a base de hidrocarbonetos podem ser convertidos em hidrogênio por vários processos de reforma a vapor, reforma a seco e oxidação parcial. Entre esses processos, a reforma a vapor é o mais amplamente utilizado para a produção de hidrogênio, pois fornece alto rendimento de hidrogênio (KUMAR *et al.*, 2017). Para se obter a máxima produção de hidrogênio com custo mínimo é necessário o desenvolvimento de catalisadores

adequados e a otimização de vários parâmetros da reação, tais como: temperatura, pressão e razão vapor/carbono (PATEL e PATEL, 2015).

O catalisador desempenha um papel importante na reforma a vapor porque ele deve aumentar a taxa de reação, além de afetar os parâmetros da reforma. Pela investigação sistemática ao longo dos anos, descobriu-se que catalisadores de níquel têm uma boa atividade na reforma a vapor de compostos oxigenados. Embora esses catalisadores sejam econômicos, de alta atividade e seletividade em relação ao hidrogênio, eles são suscetíveis à desativação pela formação de coque. Uma das maneiras de melhorar seu desempenho é a modificação dos suportes (BIMBELA *et al.*, 2009 e REMÓN *et al.*, 2013); com base nisso, neste trabalho foram estudados catalisadores a base de níquel suportados em alumina e alumina modificada com óxidos de cálcio, nióbio e magnésio.

Dessa forma, a importância do estudo de meios para a produção de uma energia limpa e de baixo custo vem impulsionando as pesquisas na produção de hidrogênio, de forma mais específica na reforma a vapor. Pesquisas utilizando diferentes matérias-primas, sejam de origem fósseis ou renováveis, vem sendo feita ao longo dos anos, com mais destaque as de origem sustentável. Este projeto vem estudar o efeito do suporte no desempenho catalítico de catalisadores à base de níquel utilizados na reforma a vapor do butanol para produção de hidrogênio.

A descrição e discussão dos resultados obtidos para cada uma das técnicas empregadas na caracterização dos catalisadores e os testes catalíticos são apresentados neste trabalho. Os catalisadores de níquel suportados em magnésia/alumina, nióbia/alumina, cálcio/alumina e γ - Al_2O_3 foram sintetizados a partir da impregnação úmida do níquel nos suportes. As propriedades como área superficial, grau de redução, dispersão, fases cristalinas e tamanho de cristal do níquel antes e depois da reação foram obtidas e correlacionadas com o desempenho catalítico do catalisador.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1- Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no mundo chegando a cerca de 75% da massa elementar da Terra. Ele também é considerado um transportador de energia sustentável e uma das alternativas para os combustíveis fósseis por possuir inúmeras vantagens em comparação a alguns combustíveis convencionais. Algumas dessas vantagens se ilustra por ele possuir um conteúdo energético de quase três vezes mais que a gasolina, 123 MJ/kg e 47,2 MJ/kg, respectivamente e por sua combustão produzir apenas água, o que o torna uma escolha ecologicamente correta em comparação aos combustíveis fósseis. Além da possibilidade de uso em células a combustível com uma melhor eficiência na produção de eletricidade (PATEL e PATEL, 2018).

O hidrogênio pode ser extraído de recursos naturais como água (eletrólise), gaseificação de carvão, por reforma catalítica de gás natural, nafta ou compostos oxigenados.

A reforma a vapor do gás natural é o processo mais amplamente utilizado para produção de hidrogênio sendo responsável por quase 49% do total de sua produção, seguida pelos óleos pesados com 29%, como mostra a Figura 2.1 (PATEL e PATEL, 2018 e NABGAN et al., 2017).

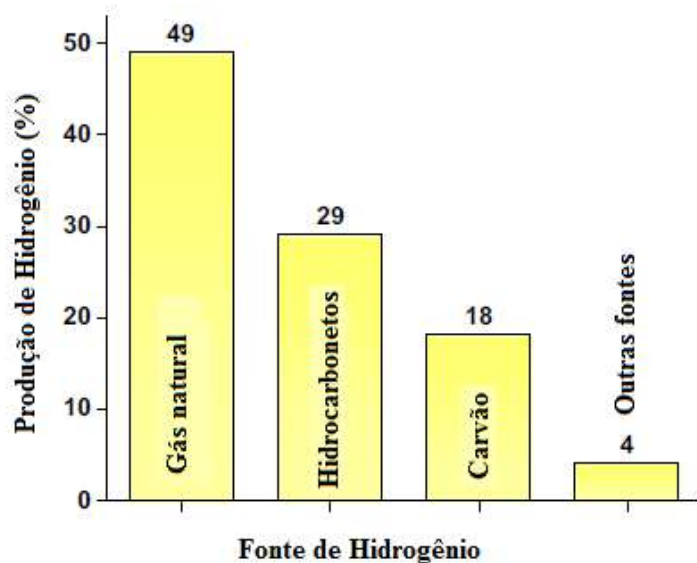


Figura 2.1: Produção mundial de hidrogênio por matéria-prima usada (adaptado NABGAN *et. al.*, 2017).

Anualmente a produção global de hidrogênio chega a aproximadamente 50 milhões de toneladas, entre os países se destacam a China e os Estados Unidos com uma produção de 25% e 22% do total, respectivamente, como pode ser observado na Figura 2.2.

Alguns países asiáticos (China, Japão, Índia. etc.), bem como na África e Oriente Médio utilizam a maior parte do hidrogênio produzido na produção de fertilizantes. No Japão, por exemplo, onde a maioria dos combustíveis fósseis consumidos é importada, e há pouco refinamento, 97% do hidrogênio gerado é usado para a produção de fertilizantes.

Por outro lado, na América do Norte, no sul da América Central e Europa há uma forte presença de refinarias e por consequência a maior parte do hidrogênio produzido é usado para refino da gasolina (BAKENNE *et al.*, 2016).

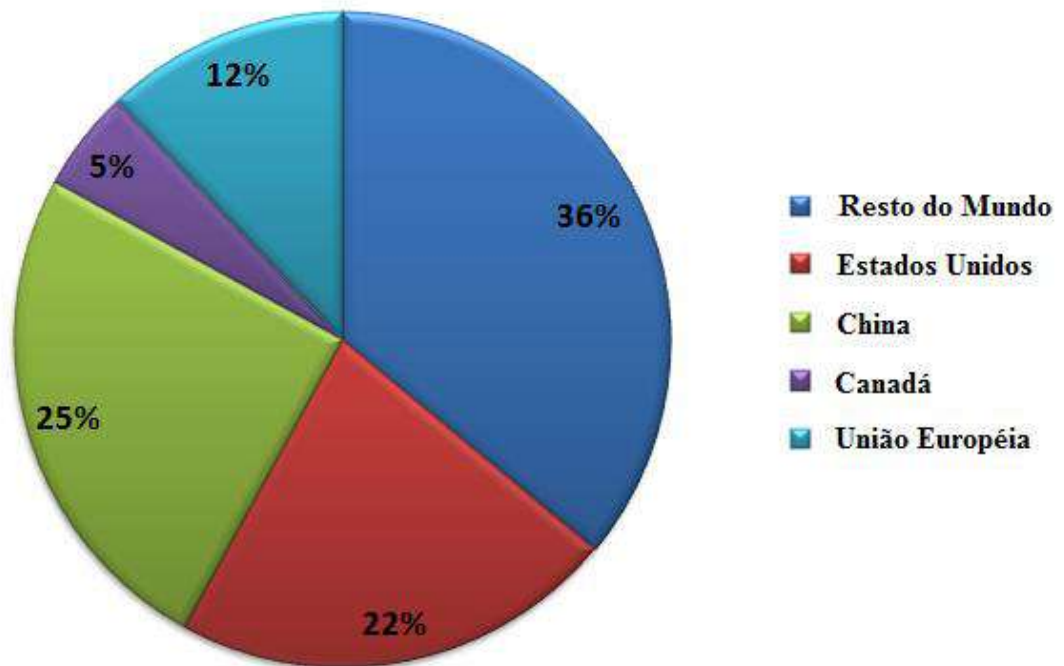


Figura 2.2: Produção global anual de hidrogênio por países (adaptado BAKENNE *et al.*, 2016).

2.2- Butanol

1-Butanol ou n-butanol é um álcool saturado alifático de fórmula molecular $C_4H_{10}O$, que se apresenta como um líquido incolor de odor característico. Ele é completamente miscível em solventes orgânicos comuns mas apenas moderadamente solúvel em água (7,7% em massa a 20°C). A exposição a uma concentração excessiva dele pode causar irritação das membranas mucosas e depressão do sistema nervoso central. Estudos em animais mostraram um grau de leve toxicidade aguda por via oral, dérmica e por inalação (UYTTEBROEK *et al.* 2013).

O butanol possui quatro estruturas isoméricas, exemplificadas na Figura 2.3.

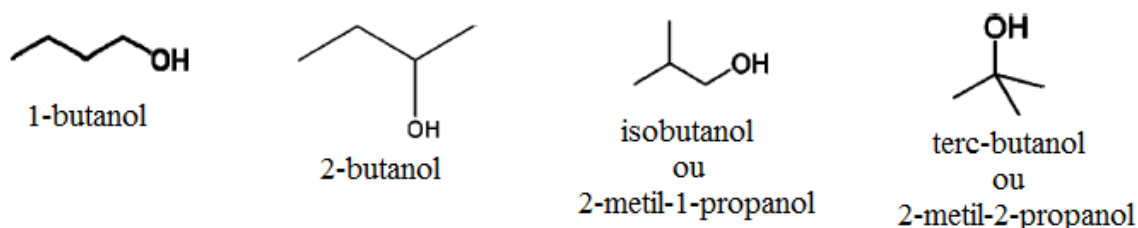


Figura 2.3: Estruturas isoméricas do butanol (adaptado JIN *et al.*, 2011).

Este álcool é usado diretamente como solvente para vernizes ou é convertido em derivados que são usados como solventes ou monômeros, como intermediário químico, extratante em indústrias de cosméticos e farmacêuticas e também para a produção de acrilato de n-butila, componente essencial para as tintas látex. O isobutanol poder ser usado como solvente, na preparação de plastificantes, agentes de flotação ou na produção de acetato de isobutila que é utilizado como agente flavorizante. O terc-butanol e sec-butanol são menos consumidos e empregados principalmente como solventes (UYTTEBROEK *et al.* 2013, NATALENSE e ZOUAIN, 2013).

De acordo com UYTTEBROEK *et al.*(2013), o uso do n-butanol em 2010 se distribuiu em 30% para acrilato de butila, 25% em acetato de butila, 20% em plastificantes e resinas, 15% em solventes e 10 % em éteres e ésteres de glicol, de acordo com a Figura 2.4.

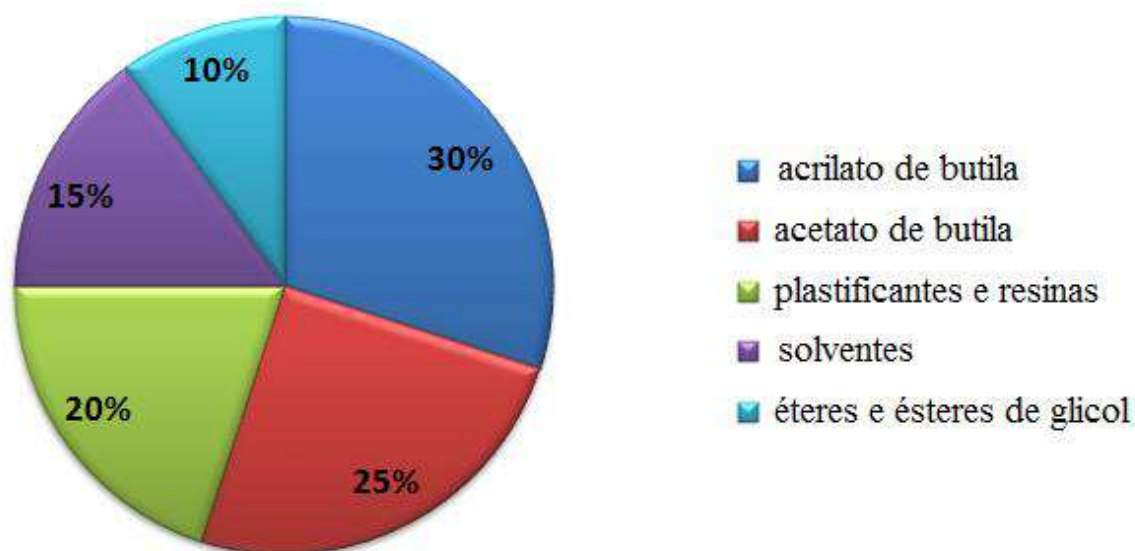


Figura 2.4: Aplicações do butanol (fonte UYTTEBROEK *et al.* 2013).

Uma aplicação recente do 1-butanol é seu uso como substituto direto da gasolina ou como aditivo de combustível, por ter algumas propriedades similares a da gasolina, como por exemplo, o valor de octanagem. Ele tem propriedades combustíveis melhores que o etanol, sendo sua energia 30% maior (UYTTEBROEK *et al.*, 2013, NANDA *et al.*, 2017). Outras vantagens do butanol em relação ao etanol são: o ponto de ebulição mais alto, o que faz com que sua queima nos motores demore mais a ocorrer; menos corrosivo, ou seja, mais adequado para distribuições nos oleodutos; menor volatilidade e inflamabilidade; reduzida toxicidade para o caso de exposição e pode substituir a gasolina sem necessidade de modificação dos motores dos carros (NANDA *et al.*, 2017, NDABA *et al.*, 2015).

A Tabela 2.1 mostra algumas das propriedades físicas e químicas do butanol.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e químicas do butanol (KUMAR* *et al.*, 2017).

| Propriedades | Valores |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Fórmula química | C ₄ H ₁₀ O |
| Número de octanagem | 96 |
| Aparência | Incolor, líquido refrativo |
| Odor | Acre, desagradável, ardido |
| Densidade | 0,775- 0,81 g/cm ³ |
| Massa molar | 74,12 g/mol |
| Temperatura de autoignição | 343- 480°C |
| Ponto de fusão | -115 a 26°C |
| Ponto de ebulição | 82- 117,7°C |
| Ponto de centelha | 11-35°C |
| Poder calorífico | 33 MJ/kg |
| Viscosidade a 40°C | 2,63mm ² /s |
| Índice de refração a 20°C | 1,39 |
| Limites de explosão | 1,45- 11,25% |

Estima-se que a produção anual do butanol pela rota petroquímica chegue a aproximadamente 5,4 bilhões de quilos, o que constitui um mercado de quase 8 bilhões de dólares. O mercado do butanol cresce em 3% ao ano, atualmente sua demanda anual excede 4,28 bilhões de quilos e espera-se que chegue a 9,9 bilhões de dólares em 2020 (NANDA *et al.*, 2017).

O butanol é produzido em sua maior parte pelo processo petroquímico, síntese oxo. Dentre os maiores produtores globais se encontram as empresas Dow, BASF, Celanese, Eastman, Sasol na África do Sul, KH Neochan no Japão e Eleikeroz no Brasil (NATALENSE e ZOUAIN, 2013).

Recentemente, as empresas GranBio e Rhodia formaram uma parceria para produção de biobutanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar, a biorefinaria será localizada no Brasil com uma produção esperada de 100 kt de solvente por ano (NANDA *et al.*, 2017).

O butanol também pode ser chamado de biobutanol quando provém de matérias-primas renováveis, como a cana-de-açúcar e seu bagaço, milho, trigo, resíduos agrícolas, palha de milho, palha de cevada, entre outros tipos de biomassa. Em relação as matérias-primas há o cuidado de se priorizar o uso de bio-butanol de 2ª geração pois, o de 1ª geração pode causar

problemas relacionados com a seguridade alimentar, como aumento do preço dos alimentos (NDABA *et al.*, 2015). O butanol pode ser produzido por fermentação, processo conhecido como fermentação ABE (acetona-butanol-etanol), pelo processo termoquímico e conversão catalítica. Já pela rota petroquímica, ele é produzido pela síntese oxo e também pode ser produzido pela síntese Reppe e hidrogenação do crotonaldeído; processos esses descritos na seção seguinte.

2.3- Processos de Produção do Butanol

2.3.1- Processos Petroquímicos

Síntese Oxo ou hidroformilação do propeno

A hidroformilação baseia-se na reação de olefinas com gás de síntese em presença de catalisadores para formação de aldeídos contendo um carbono adicional, seguido pela hidrogenação catalítica dos aldeídos formados. No caso do butanol, uma corrente de gás de síntese (mistura de H₂ e CO) e propeno reage na presença de um catalisador (Rh, Co ou Ru) formando uma mistura isomérica de aldeídos (1-butanal e 2-metil propanal). Em seguida esta mistura sofre uma hidrogenação catalítica para formação do butanol (UYTTEBROEK *et al.*, 2015).

Existem várias variações nas condições relativas ao processo de hidroformilação (pressão, temperatura e catalisador usado); nos processos clássicos realizados a altas pressões, cerca de 75% de 1-butanol e 25% de 2-metil-1-propanol é formado. Já para processos recentes operados a baixas pressões e com catalisadores de Rh modificados, a produção de n-butanol pode chegar a cerca de 95% e 5% de 2-metil-1-propanol (BRITO e MARTINS, 2017).

A Figura 2.5 ilustra o processo de hidroformilação do propeno para produção de butanol.

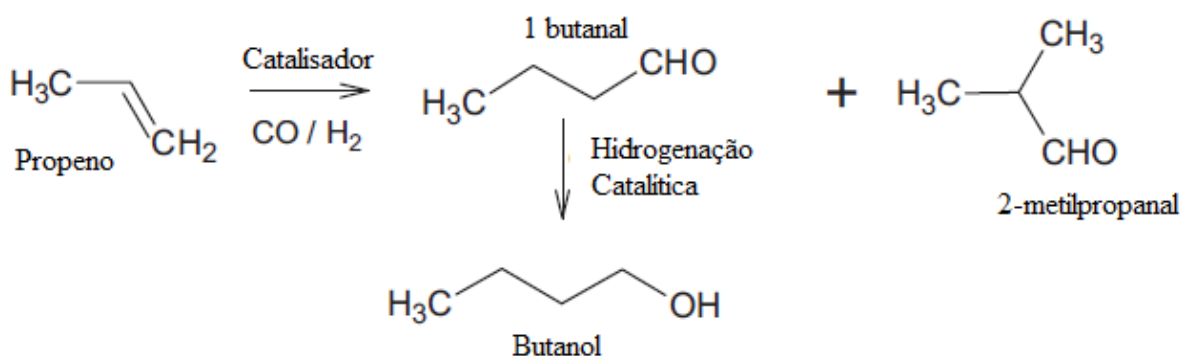


Figura 2.5: Síntese oxo (adaptado UYTTEBROEK *et al.*, 2015).

Síntese Reppe ou carbonilação do propeno

Este processo foi desenvolvido por Walter Reppe em 1942, onde butanol é obtido pela carbonilação do propeno. Nele, propeno, monóxido de carbono e água reagem na presença de um catalisador (sal de amônio terciário ou carbonil-hidretos de ferro polinucleares), com pressão entre 0,5 e 2 x 10⁶Pa e temperatura de 100°C; são diretamente formados o 1-butanol e 2-metil-1-propanol na proporção de 86:14. Por ser um processo mais caro, o processo oxo é preferido em relação a este (UYTTEBROEK *et al.*, 2015).

A reação de carbonilação está representada na Figura 2.6.

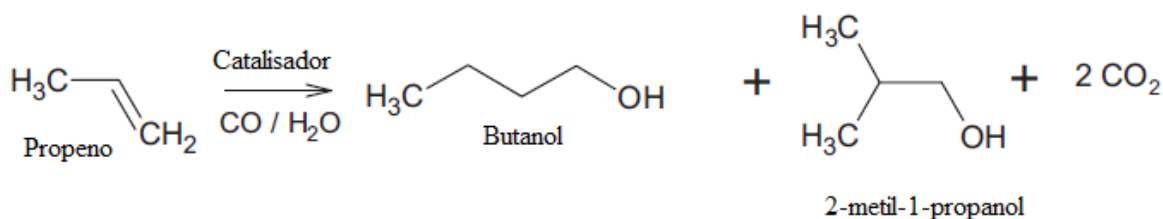


Figura 2.6: Síntese Reppe (adaptado UYTTEBROEK *et.al.*, 2015).

Hidrogenação do crotonaldeído

Este processo foi largamente utilizado até a década de 50 mas com o advento da síntese oxo, ele está obsoleto. Este procedimento consistia na formação do butanol pela condensação aldólica de acetaldeído, mantida em temperatura e pressão elevadas na presença de um catalisador alcalino, seguida por uma desidratação induzida por acidificação com ácidos fosfórico ou acético e posterior destilação. O crotonaldeído formado era então hidrogenado;

esta etapa era realizada em fase gasosa ou líquida com um catalisador de Cu (UYTTEBROEK *et al.*, 2015).

A Figura 2.7 mostra as etapas da reação.

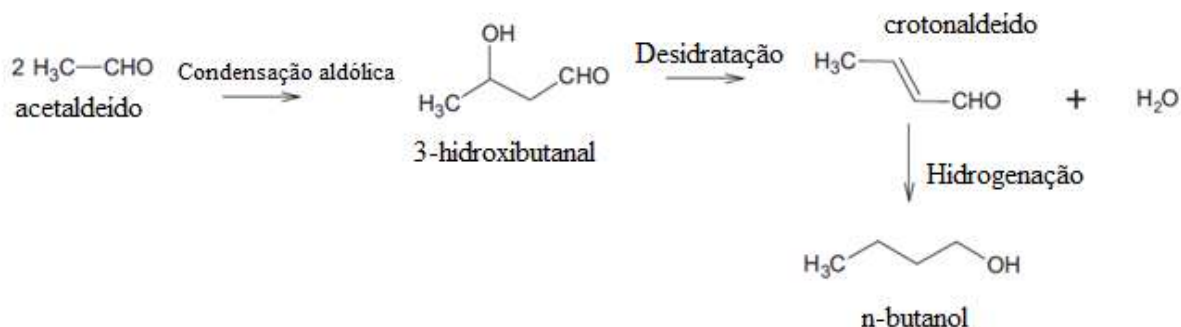


Figura 2.7: Hidrogenação do crotonaldeído (adaptado UYTTEBROEK *et al.*, 2015).

2.3.2- Processos a partir de fontes renováveis

Fermentação Acetona-Butanol-Etanol (ABE)

A produção biológica de butanol pela fermentação ABE (acetona-butanol-etanol) é um dos processos mais antigos conhecidos, onde a bactéria comumente usada é a *Clostridium acetobutylicum* (NANDA *et al.*, 2017).

O processo ocorre pelo pré-tratamento da biomassa lignocelulósica onde há a ruptura da estrutura rígida da lignina pela adição de ácidos diluídos para que a hemicelulose e a celulose (polissacarídeos) se tornem acessíveis no processo. Na hidrólise esses carboidratos são quebrados por enzimas excretadas pela bactéria para torná-los açúcares fermentáveis (monossacarídeos). Os produtos da fermentação são a acetona, o butanol e o etanol. Na última etapa ocorre a recuperação do butanol que devido a sua solubilidade parcial em água dificulta sua separação do caldo fermentativo (NANDA *et al.*, 2017). Devido a uma forte atividade amilase das bactérias do gênero *Clostridium*, a biomassa rica em amido segue direto para a etapa de fermentação (JANG *et al.*, 2012 e NANDA *et al.*, 2017).

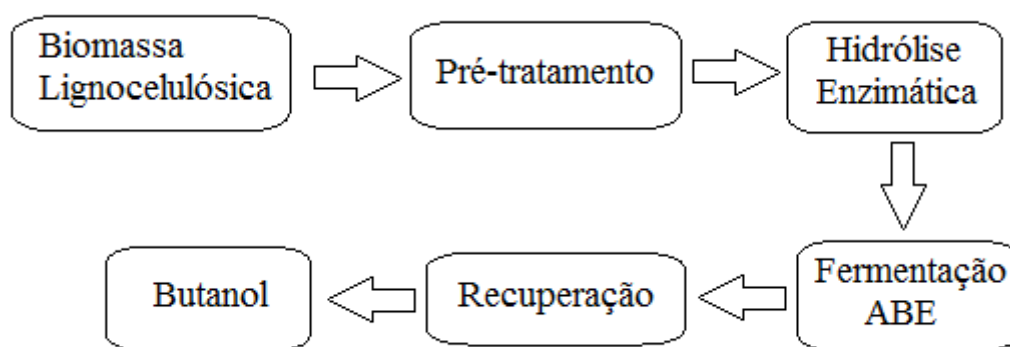


Figura 2.8: Processo simplificado de produção do biobutanol.

No trabalho de Brito e Martins (2017) o processo de produção de biobutanol foi o de fermentação ABE com milho como substrato utilizado. O procedimento iniciava-se com o pré-tratamento do milho, que consistia na adição de água, seguida da moagem, peneiramento para remoção da fibra e centrifugação para remoção do glúten. A etapa de fermentação ocorreu com a *Clostridium beijerinckii* BA101 e a massa celular foi removida por centrifugação enquanto que os produtos por destilação.

O processo da produção de biobutanol pela fermentação ABE do milho é ilustrado na Figura 2.9.

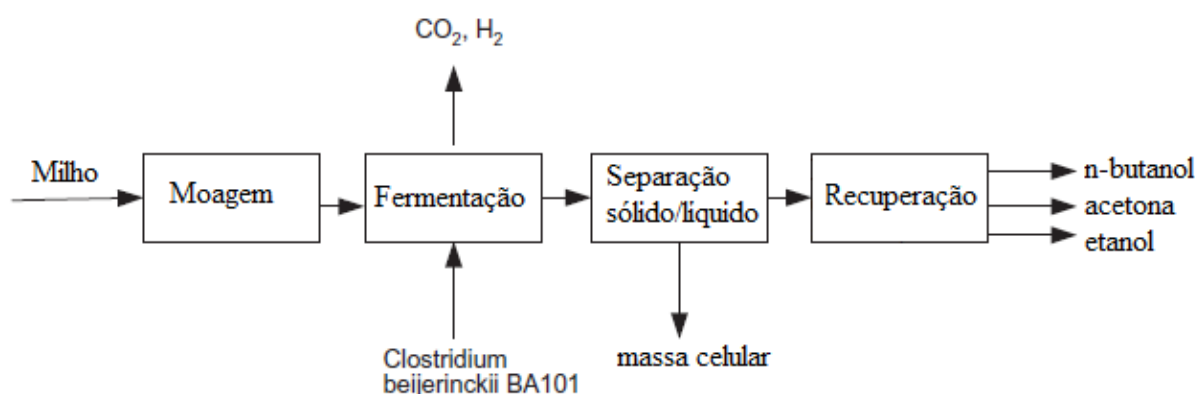


Figura 2.9: Principais características do processo ABE a partir do milho (adaptado BRITO e MARTINS, 2017).

Processo termoquímico

A rota termoquímica ocorre através da pirólise e/ou gaseificação da biomassa com a obtenção do gás de síntese, seguida de síntese catalítica ou da fermentação desse gás para produção de hidrocarbonetos, mistura de álcoois, hidrogênio, amônia, álcoois superiores (onde se encontra o butanol) entre outros. Esse processo é conhecido como processo BTL

(Biomass to Liquid) e está em constante desenvolvimento pois apresenta uma série de desafios na etapa da gaseificação (LORA e VENTURINI, 2012).

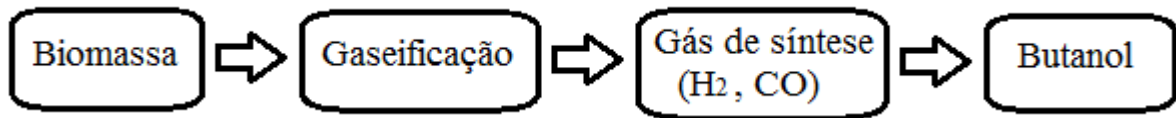


Figura 2.10: Processo simplificado da produção de butanol por gaseificação da biomassa.

A primeira etapa do processo de gaseificação corresponde a pirólise, onde ocorre a formação de carvão vegetal, alcatrão e gases, ao mesmo tempo que uma pequena fração da biomassa se oxida e eleva a temperatura da reação (entre 800 e 1200°C). Com isso a temperatura se ajusta para a etapa de gaseificação (LORA e VENTURINI, 2012).

A Figura 2.11 mostra um esquema do processo de gaseificação da biomassa.

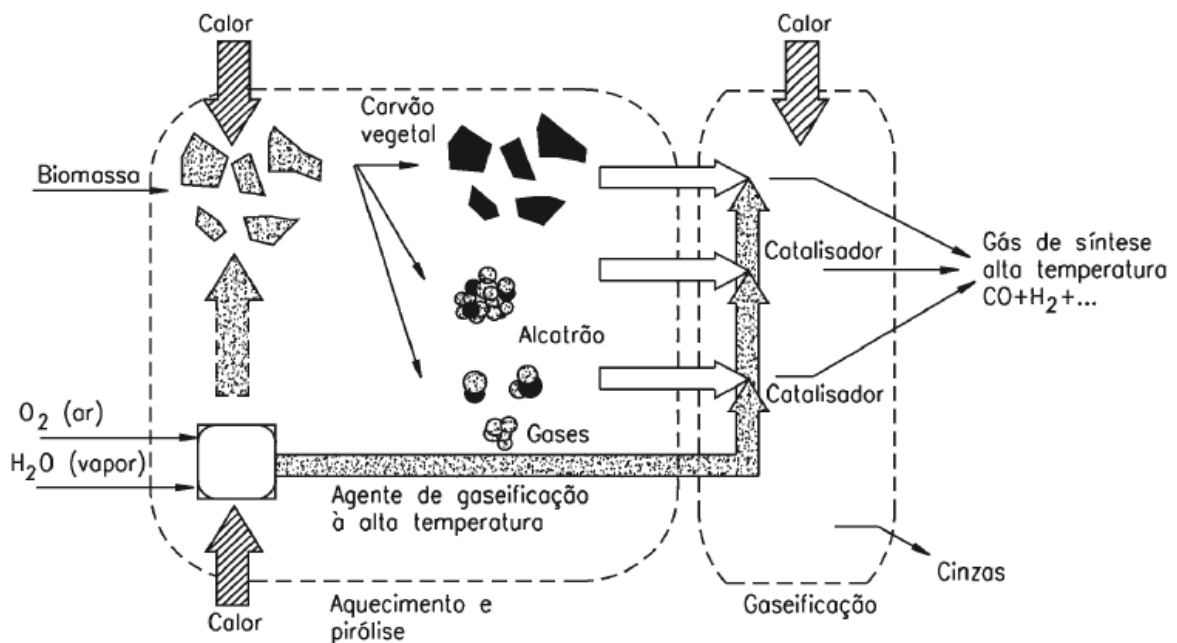


Figura 2.11: Esquema das principais etapas da gaseificação da biomassa (LORA e VENTURINI, 2012).

Alguns autores consideram os gases condensáveis da fração gasosa como a fração líquida da pirólise, também chamada de óleos pirolíticos ou bio-óleo, sendo uma mistura complexa de componentes aromáticos e alifáticos oxigenados (LORA e VENTURINI, 2012).

Na gaseificação ocorre a oxidação parcial dos produtos da pirólise por um agente gaseificador, normalmente o ar. O gás resultante é formado principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), sendo conhecido como gás de síntese. Este gás acaba possuindo muitas impurezas devido aos diferentes tipos de biomassa utilizados, como

compostos nitrogenados, enxofre, metais pesados, entre outros, que devem ser retirados antes que ele possa seguir na produção de combustíveis (GUPTA *et al.*, 2011 e LORA e VENTURINI, 2012).

As equações 2.1, 2.2 e 2.3 ilustram algumas das reações que ocorrem na gaseificação (LORA e VENTURINI, 2012):

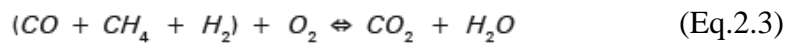
Reação de Boudouard



Reação de gás-água ou reação carbono-vapor



Oxidação parcial dos produtos da pirólise



A última etapa é a síntese de etanol e álcoois superiores, onde ocorre a hidrogenação do monóxido de carbono (Eq.2.4), com catalisadores baseados em cobre, mais comumente usados, ou sulfeto de molibdênio (BRETA *et al.*, 1998, LORA e VENTURINI, 2012 e PEREIRA e NEVES, 2016). Outra forma de obtenção é a fermentação do gás de síntese pela bactéria *Butyribacterium methylotrophicum* (ACEVEDO *et al.*, 2010).



A Figura 2.12 mostra um esquema de conversão da biomassa por rota termoquímica.

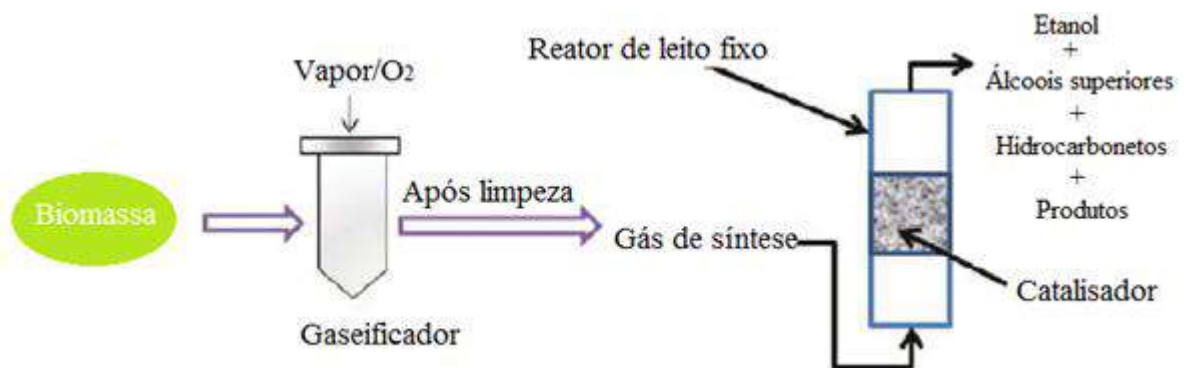


Figura 2.12: Esquema genérico de conversão termoquímica da biomassa (adaptado GUPTA *et al.*, 2011).

Conversão catalítica

A principal questão no desenvolvimento de novas rotas para produção do butanol a partir da biomassa se deve ao fato da baixa concentração de biobutanol encontrada no processo fermentativo (SUN e WANG, 2014). Sendo assim, foram propostas duas rotas de conversão do bioetanol para biobutanol. Uma delas é o acoplamento direto ou condensação bimolecular, onde uma molécula de etanol com sua ligação C-H na posição β é catalisada basicamente e condensada com outra molécula de etanol por desidratação. Outra forma é a síntese de Guerbet, onde o etanol é desidrogenado produzindo acetaldeído, seguido pela formação de cronotaldeído como intermediário, pela condensação aldeídica de duas moléculas de acetaldeído, e a etapa final sendo a produção de butanol (SUN e WANG, 2014 e ZHANG *et al.*, 2016).

A Figura 2.13 ilustra o caminho das reações descritas.

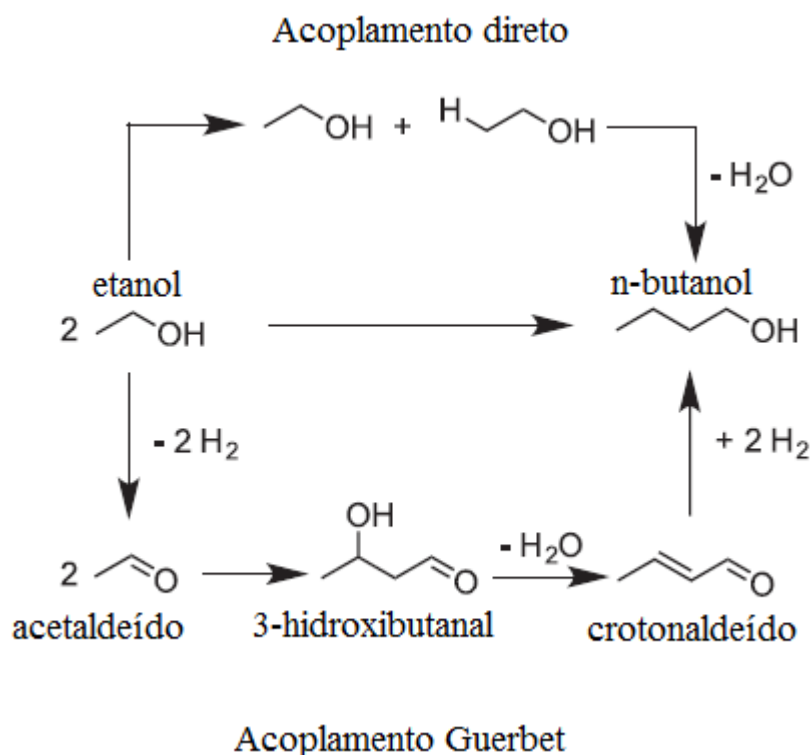


Figura 2.13 : Duas rotas propostas para a síntese de n-butanol a partir de etanol (Zhang *et al.*, 2016).

Embora a proposta de reações envolvam duas moléculas de álcool, pode ser considerado também a reação de um aldeído com um álcool (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013). A Figura 2.14 mostra a reação de desidratação com a formação de um intermediário aldeídico.

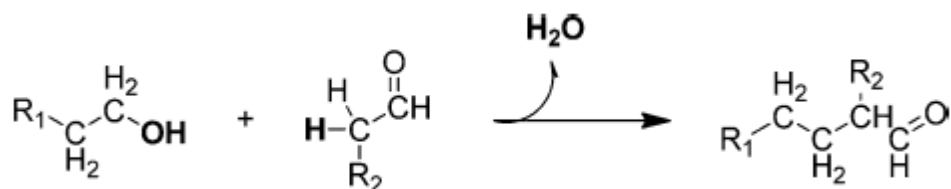


Figura 2.14 : Reação de desidratação (Kozłowski e Davis, 2013).

Vários estudos tem sido conduzidos para a conversão direta de etanol a butanol, buscando catalisadores adequados para obtenção de altos rendimentos de n-butanol. Alguns dos resultados obtidos demonstraram que para diferentes catalisadores suportados em alumina foram constatados seletividade para o n-butanol acima de 80%, para catalisadores baseados em cobalto e cálcio, aproximadamente 62% de seletividade para n-butanol foi encontrada, já para catalisadores de cobre (Cu) suportados em ZrO_2 , observou-se maior seletividade para os catalisadores com concentrações acima de 10% (em massa) de Cu. Entretanto, esses estudos foram focados na avaliação da performance catalítica e fornecem pouca informação em relação ao potencial de uso em escala comercial (NDABA *et al.*, 2015).

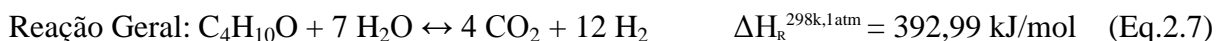
2.4- Reforma a vapor do butanol

2.4.1- Termodinâmica e mecanismo

A reforma a vapor de derivados oxigenados de biomassa é uma técnica atrativa para a produção de hidrogênio renovável (YADAV e VAIDYA, 2017). Estudos de viabilidade para produção de hidrogênio a partir de componentes de bio-óleo foram relatados, entre eles, o butanol se apresenta como uma atrativa matéria-prima pelo seu alto teor de hidrogênio (13,51% em massa) quando comparado ao metanol (12,5% em massa) e etanol (13,04% em massa), maior tolerância em teor de água e menor pressão de vapor (PATEL e PATEL, 2018).

A reforma a vapor do butanol é uma reação que ocorre basicamente em duas etapas, pela reação de reforma (Eq. 2.5, (KUMAR *et al.*, 2017)) e reação de shift (Eq. 2.6, (KUMAR *et al.*, 2017)), sendo fortemente endotérmica. Para cada molécula de butanol, 12 moléculas de H_2 e 4 de CO_2 são formadas, sendo detectados como subprodutos CO , CH_4 e butiraldeído (SEHESTED, 2006 e YADAV e VAIDYA, 2017).





Vários estudos vem sendo conduzidos em relação a reforma a vapor do butanol; na Tabela 2.2 as reações que podem ocorrer são sumarizadas (PATEL e PATEL, 2018).

Tabela 2.2: Possíveis reações na reforma a vapor do butanol (adaptado PATEL e PATEL, 2018).

| Reação | Equação |
|---|--|
| Reações de reforma a vapor do butanol | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CO} + 8\text{H}_2$ and $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CO}_2 + 12\text{H}_2$ |
| Decomposição do butanol | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{C}$ |
| Decomposição do metano | $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ |
| Reação de Boudouard | $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ |
| Reação de Shift (WGS) | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ |
| Hidrogenação de monóxido de carbono | $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ and $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ |
| Hidrogenação de dióxido de carbono | $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Hidrogenação do coque | $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ |
| Reforma a vapor do metano | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ |
| Reforma seca do metano | $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ |
| Reações de redução do monóxido de carbono | $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ and $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Reação Reversa de Shift (rWGS) | $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| Gasificação do coque | $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ |
| Desidrogenação do butanol | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2$ |
| Decomposição de aldeído butílico | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ |

Um mecanismo de reação para a reforma a vapor do butanol foi proposto por Yadav e Vaidya (2017) baseado nos produtos formados. A reação ocorre pela adsorção do butanol na superfície do catalisador, onde ocorre a formação de butiraldeído pela desidrogenação do butanol, clivagem da ligação C-C e subsequente desidrogenação do butiraldeído formando CO. Hidrogênio e monóxido de carbono são formados pela reação de shift.

A figura 2.15 mostra o mecanismo de reação da reforma.

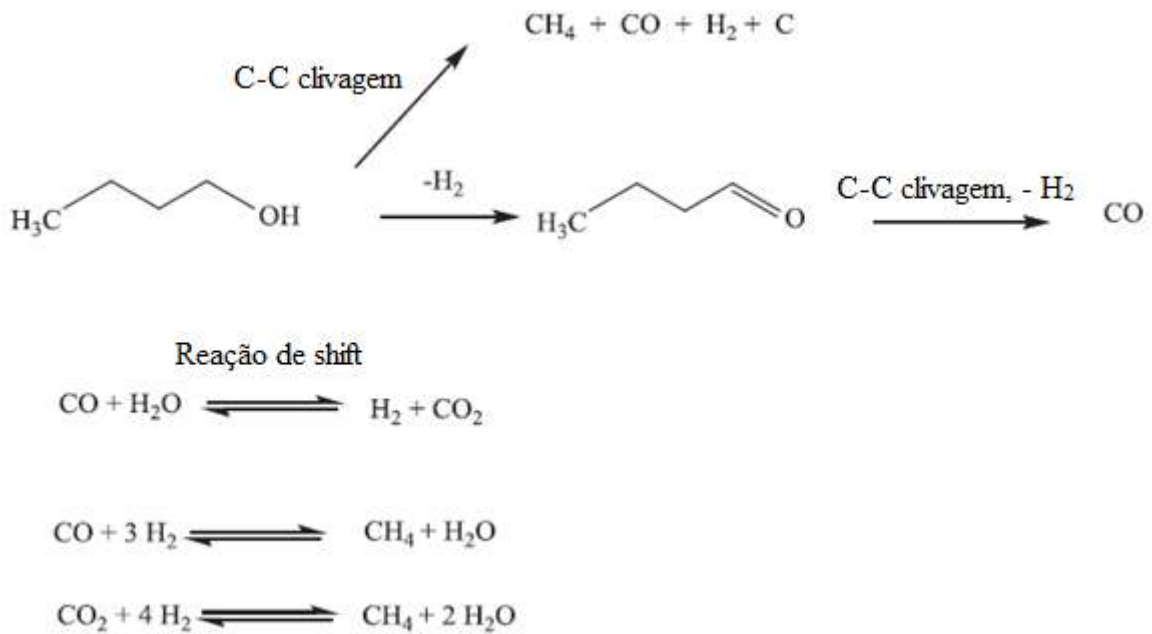


Figura 2.15: Mecanismo de reação para a reforma do butanol proposto por (YADAV e VAIDYA, 2017).

Em baixas temperaturas o metano é formado predominantemente pela decomposição térmica do butanol, com o aumento da temperatura a decomposição é inibida e o metano sofre uma reforma a vapor adicional. Isto faz com que o rendimento de metano decresça com a temperatura. Outra possível formação de metano é através da hidrogenação de óxidos de carbono, a formação de alcenos devido a desidrogenação de oxigenados em suportes ácidos é comum (YADAV e VAIDYA, 2017).

Com o objetivo de se obter a máxima produção de hidrogênio, os parâmetros do processo precisam ser otimizados, logo devem ser analisados os comportamentos da temperatura, pressão e razão de alimentação (PATEL *et al*, 2016). A Figura 2.16 apresenta a produção dos gases de reforma em relação a temperatura, de acordo com o estudo feito por PATEL *et al* (2016).

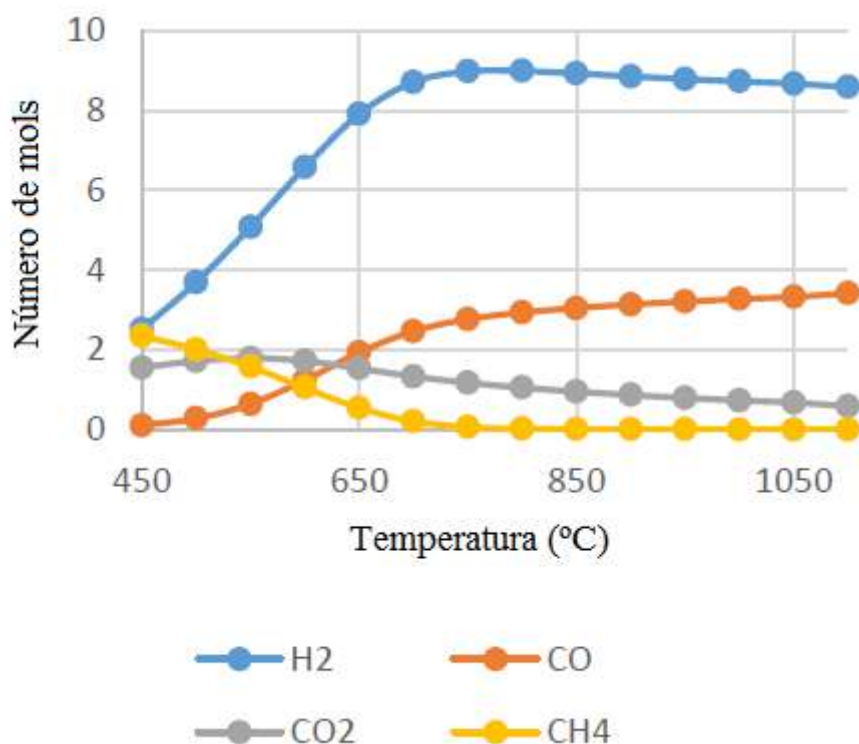


Figura 2.16: Efeito da temperatura na produção de gases da reforma do butanol (adaptado PATEL *et al.*, 2016).

O efeito da temperatura nas condições de reação da reforma a vapor do butanol mostrou o crescimento da produção de hidrogênio com aumento da temperatura, atingindo um máximo em 800°C, seguida de uma ligeira redução de sua produção. Observou-se um decréscimo na produção de CO₂ com o aumento da temperatura mas de pouca intensidade enquanto a produção de CO aumenta com a temperatura. Já a produção de CH₄ decresce com o aumento da temperatura (PATEL *et. al*, 2016). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da reforma a vapor do metano ser favorecida em altas temperaturas, a diminuição do teor de metano é portanto uma consequência de sua reforma. Apesar do caráter exotérmico da reação de shift, a reação global é endotérmica tornando a produção de hidrogênio favorecida a altas temperaturas.

No trabalho de Yadav e Vaidya (2017) foi observado que a seletividade de H₂ e CO₂ aumenta enquanto a seletividade de CH₄ e CO decresce com o aumento da temperatura. Na Tabela 2.3 são dispostos os valores encontrados para os gases de reforma a vapor (concentração de butanol: 3% em massa, pressão de 1 atm) em relação a variação de temperatura de 623K (350°C) a 773 K (500°C).

Tabela 2.3: Frações molares dos gases de reforma pela temperatura (YADAV e VAIDYA, 2017).

| Temperatura (K) | H ₂ (mol %) | CO (mol %) | CO ₂ (mol %) | CH ₄ (mol %) |
|-----------------|------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|
| 623 | 70,1 | 4,3 | 23,3 | 2,3 |
| 673 | 72,6 | 2,4 | 23,9 | 1,1 |
| 723 | 72,9 | 1,7 | 24,5 | 0,9 |
| 773 | 73,9 | 0,9 | 24,8 | 0,3 |

Em baixas temperaturas os produtos gasosos eram ricos em metano e CO devido ao favorecimento da decomposição térmica do butanol (Eq. 2.8), (KUMAR *et. al.*, 2017). Já com o aumento da temperatura a reforma do metano (Eq. 2.9), (SEHESTED, 2006) predomina e a decomposição térmica do butanol é inibida levando a diminuição da seletividade do CH₄ e CO (YADAV e VAIDYA, 2017).



O efeito da pressão apresenta impacto negativo na produção de hidrogênio (PATEL *et al.*, 2016). O aumento da pressão gera a diminuição no rendimento e seletividade do hidrogênio, acarretando no seu impacto negativo para a reforma do butanol. A Figura 2.17 ilustra a influência da pressão no rendimento da formação de hidrogênio (NAHAR e MADHANI, 2010).

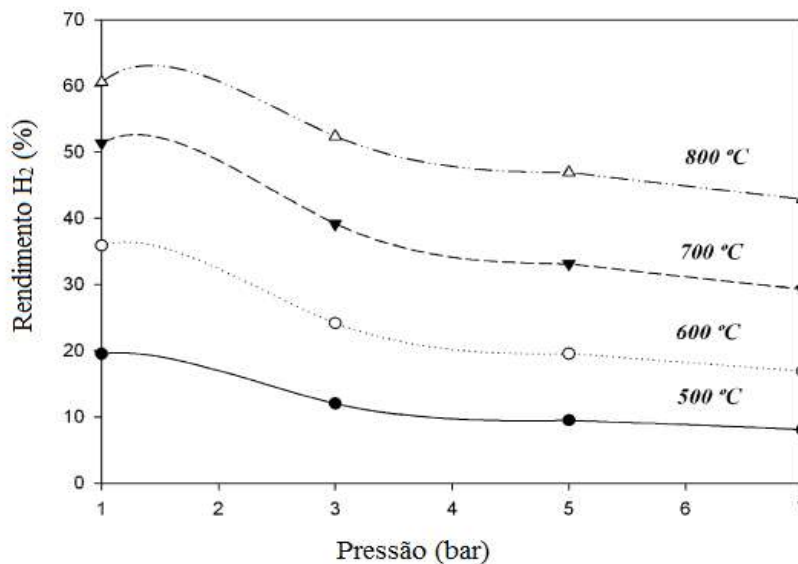


Figura 2.17: Rendimento de hidrogênio em função da pressão para diferentes temperaturas (NAHAR e MADHANI, 2010).

O estudo realizado por Patel *et al.*(2016) confirma essa tendência como mostra a Figura 2.18. A pressão foi variada de 1 a 10 atm mantendo-se a temperatura e razão molar de alimentação (água/butanol) constante em 800°C e 7, respectivamente. Os resultados obtidos foram o decréscimo da produção de H₂ e CO e o crescimento da produção de CO₂ e CH₄ com o aumento da pressão. Esse comportamento foi justificado pelo princípio de Le Chatalier, com o aumento da pressão total o equilíbrio das reações de hidrogenação do carbono, CO e CO₂ é deslocado para a formação dos produtos já que nessas reações existe mais mols de reagentes presentes do que de produtos. Dessa forma, baixas pressões devem ser utilizadas para atingir um maior rendimento em hidrogênio.

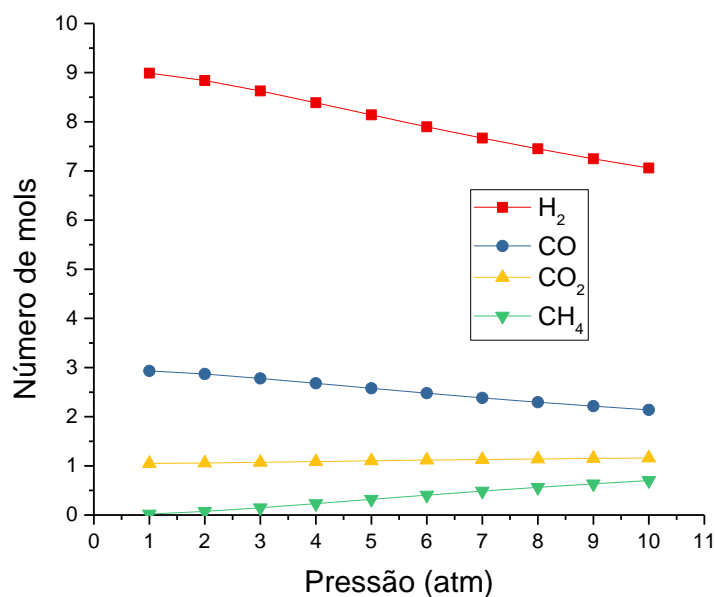


Figura 2.18: Efeito da pressão na produção de gases da reforma (fonte PATEL *et al.*, 2016).

Outra condição de operação estudada pelo mesmo autor foi a razão de alimentação água/butanol, mantendo a temperatura (800°C) e pressão de 1 atm constante, com variação da razão molar de alimentação de 3 para 14. Com o aumento dessa razão as reações de reforma do butanol, metano e reação de shift foram favorecidas, desta forma aumentando a produção de H₂ e CO₂ e diminuindo a produção de CO e CH₄.

A influência da razão molar de alimentação água/butanol foi estudada também por Yadav e Vaidya (2017) obtendo-se os resultados mostrados na Tabela 2.4. Para esse experimento uma taxa de fluxo de alimentação de 1 cm³/min e temperatura de 500°C foram mantidos constantes enquanto se variava a concentração de butanol em diferentes soluções, utilizando

um catalisador (Ru/Al₂O₃) com 5% em Ru. Pelos dados obtidos pode-se observar o aumento da conversão de butanol e rendimento de hidrogênio com o aumento da razão de alimentação. Esse resultado indica que a reação de reforma é favorecida em altas proporções de vapor na alimentação (YADAV e VAIDYA, 2017).

Tabela 2.4: Efeitos da razão de alimentação (adaptado YADAV e VAIDYA, 2017).

| Conc.de butanol (% em massa) | Razão de alimentação (mol/mol) | Conversão de butanol (%) | Rendimento de H₂ (mol/mol) |
|--|--|------------------------------------|---|
| 1 | 101,9 | 93,2 | 0,6 |
| 2 | 50,4 | 82,6 | 0,42 |
| 3 | 33,3 | 67,4 | 0,31 |
| 4 | 24,7 | 61,3 | 0,27 |

2.4.2- Catalisadores à base de níquel

Metais nobres foram largamente documentados como tendo alta atividade catalítica, eficiência e seletividade, além de serem usados em outras aplicações em materiais eletrônicos, óticos ou anti-corrosão, por suas propriedades químicas e físicas. Entretanto, eles estão menos acessíveis na natureza e possuem um custo elevado, o que leva a procura de outros metais para substituição, como no caso do níquel (BIZKARRA, 2018).

As reações de reforma a vapor são catalisadas geralmente por níquel pois, catalisadores de níquel são baratos em relação à catalisadores a base de metais nobres e são suficientemente ativos. Para um catalisador de reforma é desejável que ele rompa as ligações C-C, C-H e O-H enquanto promova a produção de hidrogênio e seja resistente a desativação, logo o níquel por apresentar alta atividade em relação a quebra de ligações, além de possuir atividade voltada para a reação de shift, proporcionando acréscimo na seletividade de hidrogênio, é o catalisador mais comumente utilizado nas reações de reforma (HASHEMNEJAD e PARVARI, 2011 e BIZKARRA, 2018).

Entretanto, catalisadores a base de níquel são propensos a desativação, tipicamente devido a deposição de carbono e sinterização (BIZKARRA, 2018). A sinterização ocorre pela aglomeração dos cristalitos da fase ativa, o que leva a uma diminuição na atividade pela perda da superfície ativa (HASHEMNEJAD e PARVARI, 2011).

Alguns dos catalisadores estudados para a reforma a vapor do butanol estão listados na Tabela 2.5, com os respectivos autores responsáveis por seu estudo.

Tabela 2.5: Lista de catalisadores de acordo com seus autores (adaptado KUMAR *et. al.*, 2017).

| Catalisadores | Autores |
|---|------------------------|
| Co-Ir/ZnO | Cai et al. (2009) |
| Ni/(Ni + Al) | Bimbela et al. (2012) |
| Ni/CeO ₂ | Roy et al. (2014) |
| Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | Bizkarra et al. (2015) |
| Rh/ZrO ₂ | Harju et al. (2015) |

Roy *et. al.* (2014) estudaram catalisadores com 20% em massa de Ni suportados por Al₂O₃ e CeO₂, e observaram que com o aumento da pressão a conversão decresce e a seletividade para o hidrogênio aumenta, com máxima seletividade alcançada em 73% para o catalisador Ni/CeO₂ e 45% para o Ni/Al₂O₃ e seletividade em CO₂ de 81% para o catalisador Ni/CeO₂ e 41% para Ni/Al₂O₃, a uma pressão de 2099kPa (aproximadamente 20,7 atm). A razão de alimentação também foi analisada variando-a de 1 a 5 % em massa (água/butanol) e verificaram que a conversão de butanol foi maior para o catalisador Ni/CeO₂. Concluiu-se que o catalisador Ni/CeO₂ possui maior atividade em relação ao Ni/Al₂O₃ e seletividade em H₂ e CO₂.

Bimbela *et. al.*(2009) estudaram a performance de catalisadores de níquel suportados em alumina a diferentes concentrações (23%, 28% e 33% em Ni), variando a temperatura de 550°C a 700°C, obtendo significantes diferenças entre os catalisadores na temperatura de 650°C. O melhor resultado em termos de conversão de butanol e formação de gases (H₂ e CO₂) foi para o catalisador de 28% de Ni. A produção de CO para esse catalisador foi intermediário em comparação aos outros. Em termos de melhor desempenho foi encontrada a seguinte ordem: (28% Ni/Al) > (23% Ni/Al) > (33% Ni/Al). O catalisador de 23%Ni foi melhor do que o de 33%Ni em termos de conversão de butanol e produção dos gases de reforma. Para o catalisador de 28% Ni o decréscimo da atividade ocorreu de forma sutil em comparação aos outros dois, indicando que a desativação pode ter sido menos severa.

Nahar *et. al.*(2010) relataram um impacto negativo da pressão sobre a reação de reforma a vapor do butanol com um catalisador a base de níquel suportado em alumina (Ni/Al). Um

aumento da pressão afetou negativamente a produção e seletividade de hidrogênio sendo o máximo obtido de 62% de rendimento a 1 bar e 800 °C, mas não afetou a conversão que já tinha alcançado os 100%. A diminuição da produção de hidrogênio com o aumento da pressão foi justificada pelo deslocamento do equilíbrio para as reações de metanação. Eles também estudaram o efeito da razão de alimentação e temperatura, encontrando um aumento no rendimento de hidrogênio de 75,13% para 81,27% quando a razão molar água/butanol passou de 9 para 12. Com um aumento de temperatura de 300 °C para 500 °C foi relatado um aumento de 3,53% para 30,44% na seletividade em hidrogênio.

Dahanala *et al.*(2015) investigaram o efeito de diferentes suportes em catalisadores a base de níquel para a reforma a vapor do isobutanol, os suportes foram γ -Al₂O₃, SiO₂ e ZrO₂. A atividade catalítica diminuiu na seguinte ordem: NiAl > NiSi > NiZr, indicando que o suporte de alumina possui uma melhor dispersão do níquel e maior área de superfície metálica ativa. NiAl mostrou o maior rendimento em H₂ de aproximadamente 76%, seguido do catalisador NiSi com 68% e NiZr com 33%, este último catalisador também obteve a menor seletividade em metano. Para a seletividade em CO a tendência segue: NiAl < NiSi < NiZr, demonstrando que a reação de shift é mais favorável com o aumento da atividade catalítica diminuindo a seletividade em CO e melhorando a produção de hidrogênio e seletividade em CO₂. O desempenho inferior do catalisador NiSi comparado ao NiAl pode ser devido a fraca interação metal-suporte e maior tamanho do cristalito de níquel.

Bimbela *et al.*(2012) investigaram o efeito que a adição de cobre causa na reforma a vapor do butanol. Catalisadores a base de níquel suportado em alumina (Ni/Al) com porcentagem de 0,1 a 5,5 em massa de Cu foram preparados por coprecipitação. Com o aumento da quantidade de cobre a atividade catalítica do catalisador diminuía. Este comportamento foi explicado como decorrência da inatividade do cobre em relação a quebra das ligações C-C, como conclusão o autor sugeriu que novas pesquisas para otimização de aditivos fossem realizadas.

Hartley *et al.* (2015) estudaram a reforma a vapor do n-butanol utilizando catalisadores de Rh e Ni suportados em alumina. Para ambos foi encontrado que com o aumento da temperatura de 700°C para 900°C o rendimento de H₂ aumenta em torno de 1,2 a 1,3 vezes. Isso ocorre pelo favorecimento das reações de reforma, metanação e reação reversa de shift com o aumento da temperatura (PATEL e PATEL, 2018). Entretanto pode-se notar uma pequena discordância com o encontrado por Bimbela *et al.* (2009), que relataram um aumento no rendimento de hidrogênio, para o catalisador de 28% em Ni, quando a temperatura variou de 550°C para 650°C mas com um aumento adicional na temperatura para

750°C o rendimento em H₂ diminui ligeiramente. Uma análise posterior por TPO mostrou que o catalisador Rh/Al₂O₃ revelou menor deposição de coque, com esses resultados o catalisador a base de Rh foi escolhido como o de melhor atividade para a produção de hidrogênio.

Bizkarra *et. al.* (2015) estudaram catalisadores de níquel suportados em alumina não modificada, modificada com CeO₂, La₂O₃ e MgO. O estudo da reforma a vapor do n-butanol ocorreu com a uma razão molar de alimentação (água/butanol) de 5, pressão atmosférica, com variação da temperatura em 600 °C, 700 °C e 800 °C, sendo que todos os testes mostraram conversão quase completa do butanol. Os catalisadores de Ni/Al₂O₃ comercial e Ni/La₂O₃-Al₂O₃ produziram mais hidrogênio na temperatura de 700 °C do que na de 800 °C, em comparação todos os outros catalisadores seguiram a tendência de que com o aumento da temperatura o rendimento de hidrogênio aumenta. A diferença entre os catalisadores suportados por alumina e alumina comercial foi analisada encontrando uma maior produção de H₂ para o catalisador com alumina não comercial, exceto a 700 °C onde o catalisador com alumina comercial apresentou maior seletividade a CO₂. O catalisador promovido por cério mostrou maior seletividade em CO₂ em quase todas as condições experimentais, a modificação do suporte com óxido de cério favorece a reação de shift, especialmente a 700 °C (PATEL e PATEL, 2018). Esse catalisador mostrou sinais de desativação, observados pela redução da produção de H₂, seletividade em CO₂ e aumento na seletividade de CH₄ e CO.

O catalisador suportado em óxido de magnésio produziu o menor rendimento em hidrogênio para todos os testes de atividade, além de possuir a menor seletividade em CO₂ e consequentemente uma seletividade alta em CO. Sinais de desativação também foram observados para esse catalisador. Dentre todos os catalisadores estudados o catalisador Ni/CeO₂-Al₂O₃ forneceu o maior rendimento em hidrogênio.

Os óxidos de cério e lantânio melhoram a dispersão e previnem a sinterização do metal ativo, além de moderar as propriedades ácidas da alumina. O magnésio melhora a força catalítica e aumenta a adsorção de vapor, facilitando a gaseificação do coque e estabilizando as fases do níquel fazendo com que a sinterização seja prevenida (PATEL e PATEL, 2018).

3- Materiais e Métodos

3.1- Preparo dos Catalisadores

O método de preparo dos catalisadores e suportes foi o de impregnação por via úmida, utilizando como precursores: nitrato de níquel hexahidratado, marca VETEC, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ para a fase ativa; nitrato de magnésio hexahidratado $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, VETEC, oxalato amoniacal de nióbio $(\text{NH}_4 (\text{NbO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_2) (\text{H}_2\text{O})_{5,4})$, CBMM e nitrato de cálcio tetra hidratado $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, SIGMA-ALDRICH, para o preparo dos suportes.

Os catalisadores foram preparados de modo a se obter um teor de 20% em massa de NiO e suportes com 10% dos óxidos de magnésio (MgO), nióbio (Nb_2O_5) e cálcio (CaO). No presente trabalho os catalisadores foram denominados de NiMgAl, NiNbAl, NiCaAl e NiAl para fins de facilitação de nomenclatura (Tabela 3.1).

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

| Catalisador | NiO % | Al_2O_3 % | MgO % | Nb_2O_5 % | CaO % |
|-------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
| NiAl | 20 | 80 | 0 | 0 | 0 |
| NiMgAl | 20 | 70 | 10 | 0 | 0 |
| NiNbAl | 20 | 70 | 0 | 10 | 0 |
| NiCaAl | 20 | 70 | 0 | 0 | 10 |

A impregnação por via úmida consiste em imbuir o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim a fase ativa em toda a superfície do suporte. Inicialmente uma suspensão é formada, em seguida é aquecida sob rigorosa agitação de maneira a evaporar o solvente e dispersar o elemento desejado sobre o suporte (ROCHA,2005).

Os suportes foram preparados por impregnação úmida de seus precursores em γ -alumina. Esta foi obtida pela calcinação de boemita comercial da marca Sazol a 500 °C por 3 h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar, numa vazão de 60mL/min.

Para o suporte de magnésio ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi utilizado com precursor nitrato de magnésio hexahidratado $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, sua quantidade foi determinada estequiometricamente para obtenção de 10% em massa de óxido de magnésio ao final da calcinação (Tabela 3.2).

Diluiu-se então, o precursor em 200 mL de água destilada, esta solução e a alumina foram adicionadas a um balão no rotaevaporador (Figura 3.1), mantidas sob agitação de 120 rpm, a temperatura ambiente por 1h. Em seguida, acionado o sistema de vácuo e elevada a temperatura a 80° C. Após a evaporação da água, o suporte foi seco em estufa a 100 °C por 24h e levado para calcinação nas mesmas condições da obtenção de alumina.



Figura 3.1 : Rotaevaporador para o preparo dos catalisadores (Acervo próprio).

Para os suportes de nióbia e cálcio, procedimento análogo foi feito sendo seus precursores o oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{5,4}$) e nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Quantidade pesada dos precursores para a preparação de 3,2 g de suporte.

| Suportes | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{5,4}$ (g) | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g) |
|---|--|--|--|
| MgO/ Al_2O_3 | 2,2144 | 0 | 0 |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 1,3126 | 0 |
| CaO/ Al_2O_3 | 0 | 0 | 1,7156 |

Após a etapa de preparação dos suportes, o níquel foi incorporado usando-se uma solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado, por impregnação úmida, para cada suporte preparado. Esta foi gerada diluindo o precursor em 200mL de água destilada e a massa necessária, calculada por estequiometria para obtenção de 20% em massa de NiO no catalisador calcinado.

3.2- Caracterização dos catalisadores

3.2.1- Fluorescência de raios X

A obtenção da composição química dos catalisadores foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X, utilizando um aparelho da marca Rigaku, modelo Primini, equipado com tubos de raios X com alvo de paládio. Esta técnica baseia-se no princípio de que a absorção de raios X por parte do material provoca a excitação dos átomos que emitem uma radiação. Os comprimentos de ondas dessa radiação são bem definidos para cada elemento químico, o que permite identificar os elementos nas amostras de composição desconhecida e determinar suas quantidades relativas através da comparação com amostras padrão (FONSECA FILHO E LOPES, 2013).

Nas análises foi utilizado um filme de polipropileno para recobrir as amostras dos suportes e catalisadores calcinados.

3.2.2- Análise Textural

Realizou-se a fisissorção de nitrogênio com o objetivo de calcular a área específica e o volume específico de poros. Para a determinação das áreas dos catalisadores utilizou-se o método BET (Brunauer- Emmett- Teller), o qual envolve a análise de isotermas de adsorção física de nitrogênio a diversas pressões relativas (ZANOTELI *et al.*, 2014).

A equação desenvolvida por BET permite o cálculo do volume de N₂ necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido, a partir do qual se determina a área específica (ZANOTELI *et al.*, 2014). Os volumes de poros foram determinados pelo método BJH (Barret- Joyer- Halende), que também são obtidos com base na isoterma de adsorção.

Nesta etapa as amostras foram pesadas e em seguida pré-tratadas; este pré-tratamento consiste na secagem a 300°C sob vácuo, com o objetivo de eliminar a água presente. O equipamento usado foi um analisador Tristar 3000 da Micromeritics. Posteriormente, as amostras eram repesadas, analisadas à -196°C e obtidas suas isotermas de adsorção e dessorção pelas pressões relativas de nitrogênio.

3.2.3- Difração de raios X (DRX)

As fases cristalográficas das amostras foram obtidas pela difração de raios X, utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II, com radiação $K\alpha$ de cobre ($CuK\alpha$), operando-se a 30 KV e 15 mA. Auferiram-se difratogramas no intervalo do ângulo de difração de 5° a 90°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 1s por passo. A identificação das fases foi realizada pela comparação com o banco de dados JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Segundo Schmal (2011), a técnica se baseia na produção de raios X com o aceleração dos elétrons emitidos por um filamento que vai de encontro a um alvo metálico (anodo) onde por serem freados pelos átomos do alvo emitem radiação. Essa radiação corresponde a diferentes tipos de comprimentos de onda onde sua distribuição está diretamente relacionada à tensão aplicada ao tubo de raios X. Devido a uma tensão crítica existente, abaixo dela o tubo emite uma radiação branca (dado um comprimento de onda mínimo a distribuição se torna contínua) e acima emite uma radiação X fluorescente (causada pela fluorescência dos átomos do anodo). Essa radiação fluorescente ocorre quando a energia aplicada ao tubo remove elétrons da camada mais interna dos átomos do anodo. Por essa radiação possuir um comprimento de onda bem definido é comumente utilizada nas caracterizações por DRX.

A obtenção do tamanho médio dos cristalitos de níquel dos catalisadores reduzidos e após os testes catalíticos de 30 h ocorreu pela equação de Scherrer (GONZALEZ e SALGADO, 2003). (Eq.3.1)

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq.3.1})$$

Onde:

D_{hkl} – Tamanho médio do cristalito;

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

λ – Comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu $k\alpha$, $\lambda = 1,5488 \text{ \AA}$);

β – Largura do pico à meia altura, em radianos;

θ – Ângulo de difração.

A dispersão da fase ativa dos catalisadores foi estimada de acordo com ANDERSON (1975):

$$D = \frac{6V_m}{D_{hkl} A_m} \quad (\text{Eq.3.2})$$

Onde:

D – Dispersão;

V_m – Volume atômico do Ni ($0,0109 \text{ nm}^3$);

D_{hkl} – Tamanho médio do cristalito, em nm;

A_m – Área superficial de um átomo de Ni ($0,0649 \text{ nm}^2$).

3.2.4- Redução à Temperatura Programada (TPR)

Nesta técnica foram usados 50 mg de catalisador calcinado, o equivalente a 10 mg da fase ativa, inserido em um reator de quartzo num forno com programador de aquecimento. Anteriormente a análise, um pré-tratamento é requerido para a retirada da umidade, a partir de um fluxo de 30 mL/min de argônio com aquecimento até 150 °C a uma taxa de 10 °C/min por 1 hora. Ao término do tratamento, o sistema foi resfriado e a estabilização do sinal de hidrogênio conferida no espectrômetro de massa, modelo QMG 220 (Pfeiffer), acoplado ao equipamento (Figura 3.2). Por fim, ocorreu o aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de uma mistura de 1,8% de H₂/Ar a uma vazão de 30 mL/min.

O TPR consiste basicamente em monitorar a redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor (usualmente H₂ ou CO) diluído em gás inerte (N₂ ou Ar), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo (NELE *et al*, 2006).

Com os resultados da análise foi possível estimar o grau de redução do metal sobre o suporte pela integral das curvas de consumo de hidrogênio; além de estabelecer a temperatura de redução usada posteriormente para os testes catalíticos.



Figura 3.2: Equipamento usado para as análises de TPR e TPD (Acervo próprio).

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

O método de dessorção a temperatura programada (TPD - *Temperature Programmed Desorption*) utiliza tipicamente moléculas sonda básicas quimissorvidas, como a amônia ou aminas. Neste método a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra pré-tratada e então se procede à dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos, pode ser feita analisando-se o gás que dessorve da amostra, por cromatografia a gás ou espectrometria de massas, ou determinando-se a perda de massa da amostra por análise termogravimétrica. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de TPD geradas pelas medidas cromatográficas, de espectrometria ou pela perda de massa, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo (MORENO E RAJAGOPAL, 2009).

Antes da adsorção da amônia realizou-se a redução do metal pela passagem de uma mistura redutora de 1,8% de H_2/Ar em 150 mg dos catalisadores, no mesmo equipamento das análises de TPR, de vazão de 30 mL/min, com uma rampa de aquecimento linear da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de crescimento de 10°C/min e ao final com permanência de 30 min nesta temperatura.

Finalizada a redução fez-se o resfriamento do catalisador na forma ativa até a temperatura ambiente e iniciou-se a adsorção de amônia. Esta ocorreu com o aumento da temperatura até 70°C por 30 min, sob fluxo de uma mistura de 4% de NH_3/He .

Após isso, realizou-se uma purga com gás inerte, no caso He por 60 min, para a remoção da amônia que está fisissorvida na superfície da amostra. Em seguida, a dessorção da amônia quimissorvida ocorreu com o aquecimento até 800°C a uma taxa de 20°C/min. Foi utilizado um espectrômetro de massa QMG-220, Pfeiffer, razão $m/z = 15$, para a leitura da amônia liberada.

3.2.6- Análise Termogavimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A TGA fornece informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas. Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. As curvas obtidas fornecem informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado. Já a DTA mede a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente estável) em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas ou reações endotérmicas ou exotérmicas. As curvas DTA representam os registros de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos. Os picos ascendentes caracterizam os eventos exotérmicos e os descendentes os endotérmicos (SILVA *et al*, 2007).

Uma massa entre 3 a 10 mg dos catalisadores após serem usados na reação foram aquecidos da temperatura ambiente até 1000°C com rampa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar sintético de 50mL/min. O equipamento utilizado foi um modelo SDT Q 600, marca TA.

3.3- Testes Catalíticos

Ensaio catalítico com variação de temperatura foram conduzidos em um reator de leito fixo de quartzo, à pressão atmosférica, para uma velocidade espacial GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) de 500000h^{-1} , com alimentação de uma solução 10% em volume de butanol da marca B.Herzog. Os ensaios foram realizados em uma faixa de temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, com variação de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A alimentação era realizada por uma bomba Eldex modelo 1SM, com vaporização em fluxo de He à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, a linha também era mantida nesta temperatura para evitar ocorrência de condensação.

No início de cada reação 150 mg de catalisador foram misturados com carvão de silício, para evitar o entupimento do reator, na proporção de 1:5 (catalisador/ carvão) e reduzidos *in situ* por uma mistura redutora de 30 mL/min de H_2 e 60 mL/min de N_2 . Esta redução ocorria à temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e temperatura constante por 30 min, depois de alcançada a temperatura de redução.

A partir do software Hysys 3.2, utilizando um reator de Gibbs com pacote termodinâmico UNIQUAC foi possível determinar a temperatura do vaporizador e o volume específico da solução de alimentação e com isso obter a vazão de alimentação de butanol e a vazão de He necessária para o valor de GHSV de 500000h^{-1} , mantendo 20 % v/v de hélio na alimentação. Esses valores foram $0,274\text{ mL/min}$ (butanol) e $121,2\text{ mL/min}$ (He), respectivamente.

Após determinada a temperatura para ser utilizada nos testes de estabilidade, foram realizadas as reações de reforma a vapor do butanol nas mesmas condições dos ensaios acima, utilizando a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Figura 3.3 ilustra um esquema simplificado da unidade de realização dos testes catalíticos.

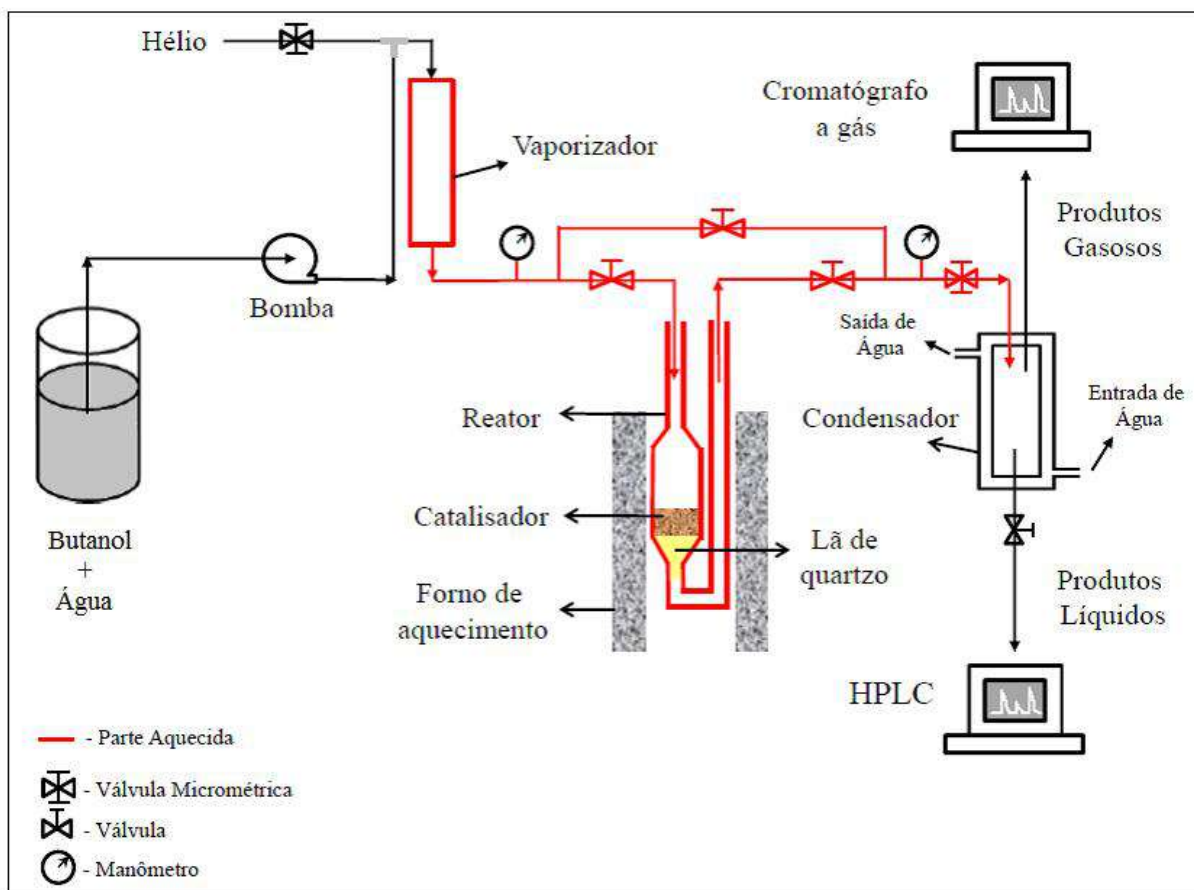


Figura 3.3: Esquema da unidade de reação, (adaptado MANFRO, 2013).

3.4- Análises dos produtos de reação

A saída do reator era conectada um condensador, com circulação de água fria à aproximadamente 3°C em sua parte externa, para promover a condensação dos produtos líquidos, como butiraldeído e butanol não reagido. A fração líquida era coletada e analisada posteriormente por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e a fração não condensada era injetada e analisada no cromatógrafo a gás (CG).

Nos ensaios de temperatura coletavam-se em intervalos de 15 minutos as frações líquidas e ocorriam as injeções das frações gasosas no cromatógrafo e eram mensuradas as vazões em intervalos de 30 minutos.

Para os testes de estabilidade dos catalisadores, as frações líquidas e gasosas eram coletadas de hora em hora durante as primeiras 8 horas e no dia seguinte nas 6 últimas horas para completar 30 horas de reação; além de se medir os valores da vazão de gás para posterior cálculo de rendimento e taxa de formação de H₂.

3.4.1- Cromatografia Gasosa (CG)

O equipamento usado para a análise das frações gasosas foi um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo GC-2014, equipado com uma coluna (Carboxen 1010) e com detector de condutividade térmica (TCD).

Hélio foi utilizado com gás de arraste, a coluna era mantida a temperatura de 40 °C por 20 minutos e sofria um posterior aquecimento até 120°C a uma taxa de 10°C/min, mantendo-se nessa temperatura por 10min. A temperatura dos detectores e injetores foi de 250 °C e 120 °C, respectivamente.

Os tempos de retenção dos gases na coluna Carboxen 1010 podem ser observados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Tempo de retenção dos gases.

| Gás | Tempo de retenção (min) |
|-----------------------|--------------------------------|
| H₂ | 1,75 |
| CO | 3,36 |
| CO₂ | 15,47 |
| CH₄ | 6,30 |

A quantificação da fração molar dos gases foi feita pela correção por fatores de cada gás determinados em trabalhos anteriores e pela integração dos picos encontrados no TCD. A fração molar é obtida pela razão entre a área corrigida de cada gás e a soma das áreas corrigidas de todos os gases. A Tabela 3.4 apresenta os fatores de correção utilizados para cada gás.

Tabela 3.4: Fator de correção para cada gás.

| Gases | Fator de correção |
|-----------------------|--------------------------|
| H₂ | 0,9 |
| CO | 42 |
| CO₂ | 48 |
| CH₄ | 35,7 |

3.4.2- Cromatografia Líquida (HPLC)

O produto líquido coletado foi analisado por cromatografia líquida de alta performance. A curva de calibração para o butanol foi feita pela análise de soluções de concentrações conhecidas e o tempo de retenção foi determinado.

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

O butanol foi identificado na fase líquida e quantificado, as condições de operação do equipamento de HPLC são apresentadas na Tabela 3.5 e o tempo de retenção do butanol foi de 36,7 min.

Tabela 3.5: Condições de operação HPLC.

| Variável | Valor |
|------------------------------------|--|
| Fase móvel | 0,002 M H ₂ SO ₄ |
| Vazão | 0,6 mL/min |
| Temperatura da coluna e detectores | 30°C |
| Comprimento de onda UV/VIS | 210 nm |
| Volume de injeção | 20 µL |

3.4.3- Desempenho Catalítico

As equações usadas para a avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores são especificadas abaixo:

- Conversão global de butanol, Eq. 3.3

$$X(\%) = \frac{N_{Butanol}^{Entrada}(\text{mol} / \text{h}) - N_{Butanol}^{Saida}(\text{mol} / \text{h})}{N_{Butanol}^{Entrada}(\text{mol} / \text{h})} \times 100$$

(Eq.3.3)

- Rendimento de H₂, Eq.3.4

$$Y_{H_2} (\%) = \frac{N_{H_2}^{Saída} (mol/h)}{12N_{Butanol}^{Entrada} (mol/h)} \times 100 \quad (\text{Eq.3.4})$$

- Seletividade de H₂, Eq. 3.5

$$S_{H_2} (\%) = \frac{\text{Mols de } H_2 \text{ produzido}}{\text{Mols de carbono nos produtos gasosos}} \times \frac{1}{RR} \times 100 \quad (\text{Eq.3.5})$$

Onde RR é a razão entre H₂/CO₂ na reforma a vapor do butanol (12/4).

- Rendimento de CO, CO₂ e CH₄, Eq.3.6

$$Y_{H_2} (\%) = \frac{N_J^{Saída} (mol/h)}{12N_{Butanol}^{Entrada} (mol/h)} \times 100 \quad (\text{Eq.3.6})$$

Sendo “J”: CO, CO₂ ou CH₄.

- Taxa de formação de H₂, Eq.3.7

$$\text{Taxa de } H_2 \text{ } (\mu\text{mol/g}_{\text{catalisador}} \text{ min}) = \frac{N_{H_2}^{Saída} (mol/min)}{m \text{ catalisador (g)}} \times 10^6 \quad (\text{Eq.3.7})$$

- Conversão a gás

$$X_g (\%) = \frac{\text{mols de carbono nos produtos gasosos}}{\text{mols de carbono na entrada}} \times 100 \quad (\text{Eq.3.8})$$

Capítulo 4: Resultados e Discussões

4.1- Fluorescência de Raios X

As porcentagens mássicas encontradas pela análise de FRX correspondem com as esperadas teoricamente, apenas com uma pequena variação do valor esperado de 20% NiO. De acordo com o estudo feito por Nagata *et al.* (2001) esta técnica não apresenta valores precisos, logo tais diferenças se devem a erros ocorridos durante o preparo e ao erro de medida do equipamento. Dos valores encontrados, temos que os catalisadores NiMgAl e NiNbAl apresentaram a maior diferença entre o valor teórico e real.

Tabela 4.1: Composição química (% mássica) dos catalisadores calcinados à 500°C.

| Catalisador | % NiO | % Al ₂ O ₃ | % Nb ₂ O ₅ | % MgO | % CaO |
|-------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|
| NiAl | 21 | 79 | 0 | 0 | 0 |
| NiMgAl | 27 | 62 | 0 | 11 | 0 |
| NiNbAl | 27 | 63 | 10 | 0 | 0 |
| NiCaAl | 25 | 63 | 0 | 0 | 12 |

4.2- Análise Textural

A Figura 4.1 apresenta as isotermas de adsorção física de nitrogênio para os catalisadores estudados. Pode-se notar pela análise dos gráficos que o fenômeno de histerese ocorre para todos os catalisadores. Esse fenômeno é característico de materiais mesoporosos (entre 20 e 500 Å), em isotermas tipo IV, e ocorre pela diferença entre as curvas de adsorção e dessorção que correspondem respectivamente, à condensação e evaporação do gás adsorvido, associado a condensação capilar. Observa-se ainda que as histereses possuem diferentes formatos determinados principalmente pela geometria dos poros (Santana *et al.*, 2012). A condensação capilar pode ser definida como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P_0 menor que a unidade (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

O catalisador NiAl iniciou a histerese com pressão relativa de 0,6 enquanto o catalisador NiCaAl iniciou o fenômeno de histerese a pressão relativa em torno de 0,85, o que está de acordo com o esperado, já que a histerese está diretamente relacionada com os valores de

tamanho e volume de poros e para o catalisador NiCaAl foi encontrado o maior volume e tamanho de poros, como ilustrado na Tabela 4.2.

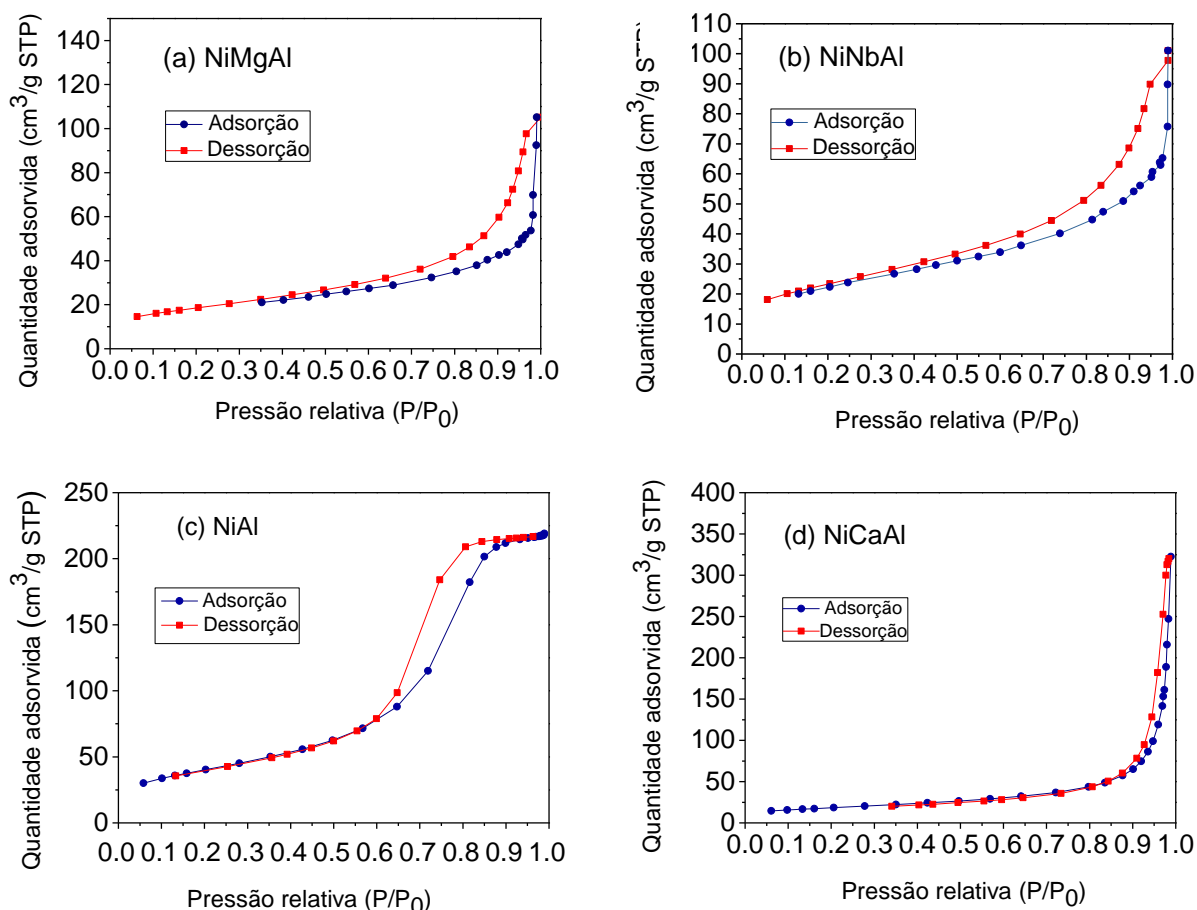


Figura 4.1: Isothermas de adsorção física de nitrogênio dos catalisadores: (a) NiMgAl, (b) NiNbAl, (c) NiAl e (d) NiCaAl.

A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos para a área, volume e tamanho médio de poros nos catalisadores. Os resultados mostram que o catalisador NiAl possui a maior área específica enquanto a adição dos promotores MgO, Nb₂O₅ e CaO diminuem a área específica do catalisador, sendo a maior diminuição demonstrada pelo catalisador NiCaAl. Essa redução de área pode ser explicada pelo recobrimento de poros da alumina pela deposição dos promotores por impregnação úmida.

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

| Catalisador | Área BET (m ² /g) | Volume de poros (cm ³ /g) | Tamanho médio do poro (Å) |
|-------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Al | 201 | 0,365 | 81,7 |
| NiAl | 146 | 0,338 | 65,4 |
| MgAl | 149 | 0,399 | 93,8 |
| NiMgAl | 66 | 0,066 | 72,3 |
| NbAl | 133 | 0,094 | 60,0 |
| NiNbAl | 83 | 0,081 | 70,6 |
| CaAl | 63 | 0,345 | 324,1 |
| NiCaAl | 65 | 0,379 | 280,3 |

4.3- Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do catalisador NiAl são apresentados na Figura 4.2. Observa-se que os picos referentes à γ -Al₂O₃ estão presentes em todas as etapas analisadas, ou seja, no suporte, no catalisador calcinado, no catalisador reduzido e no catalisador após a reação.

Nos difratogramas dos catalisadores calcinados pode-se observar o aparecimento de picos referentes ao óxido de níquel (NiO) nos ângulos 2 θ iguais a 37,3°, 43,3° e 63,3° (JCPDS 47-1049), confirmando a conversão de nitrato de níquel impregnado em óxido de níquel pela calcinação.

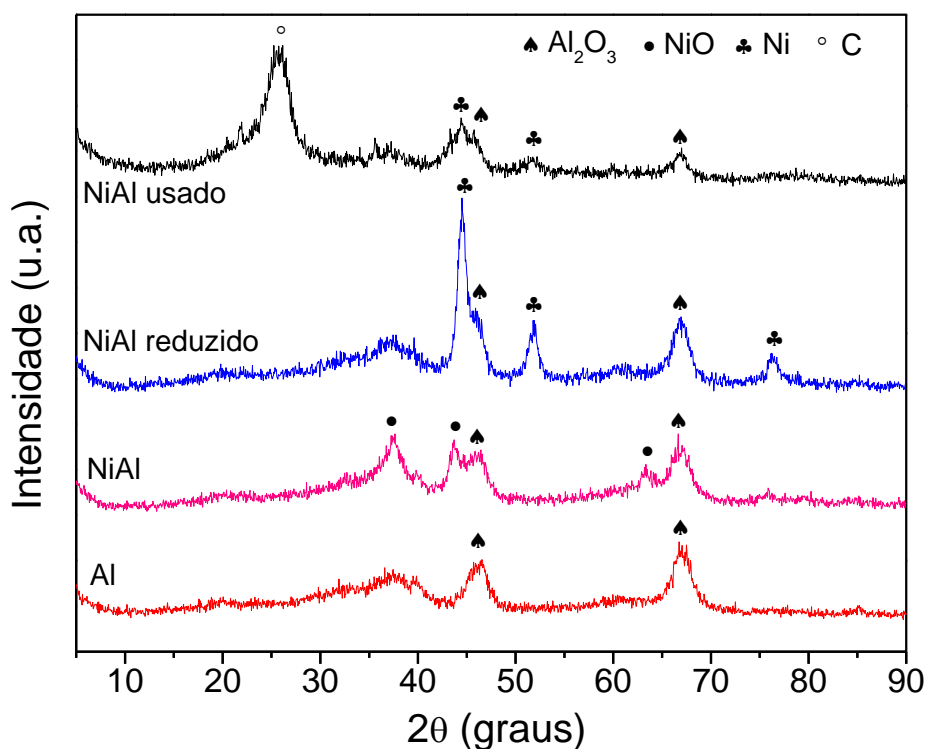


Figura 4.2: Difratogramas do catalisador NiAl.

Para os catalisadores reduzidos a temperatura de 800 °C, pode-se observar o desaparecimento dos picos referentes ao óxido de níquel e o aparecimento de picos referentes ao níquel metálico nos ângulos 2θ iguais a 44,5°, 51,8° e 76,5° (JCPDS 04-0850), confirmando que a redução foi eficiente.

Nos catalisadores utilizados após a reação, observa-se o aparecimento de picos intensos referentes ao carbono em um ombro em torno do ângulo de 2θ de 26°, devido a grande formação de coque (WANG *et al.*, 2013). Em relação ao catalisador calcinado, pode-se notar que não houve reaparecimento de picos referentes ao óxido de níquel o que demonstra a estabilização da fase ativa durante a reação. Como não foi possível separar o coque do catalisador usado através do peneiramento, os picos referentes ao Ni metálico reduziram de intensidade, devido ao efeito de diluição do catalisador, dificultando ainda o cálculo do tamanho de cristalito após a reação.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas do NiMgAl, onde observam-se os picos referentes ao óxido de níquel nos ângulos 2θ iguais a 37,3°, 43,3°, 63,3° (JCPDS 47-1049), e dois picos em picos nos ângulos 2θ iguais a 44,5° e 51,8° (JCPDS 04-0850), para o catalisador reduzido, referentes ao níquel metálico.

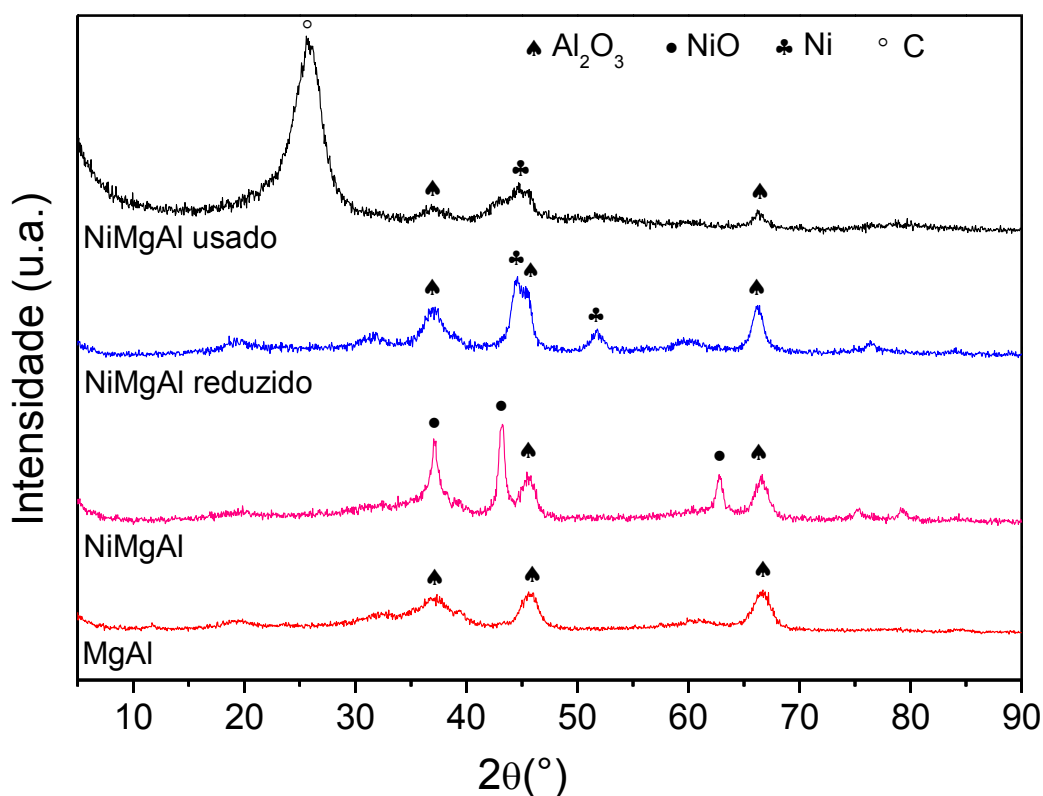


Figura 4.3: Difratogramas do catalisador NiMgAl.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são apresentados os difratogramas dos catalisadores NiNbAl e NiCaAl. Os picos em 2θ iguais a 34° e $35,7^\circ$ (JCPDS 29-1131) presentes nos difratogramas das amostras usadas são atribuídos ao carbeto de silício usado como diluente do catalisador para os testes catalíticos.

Para o catalisador NiCaAl pode-se observar um pico no ângulo 2θ igual a $53,9^\circ$ (JCPDS 48-1467) referente ao óxido de cálcio nos difratogramas do suporte, catalisador calcinado e catalisador reduzido.

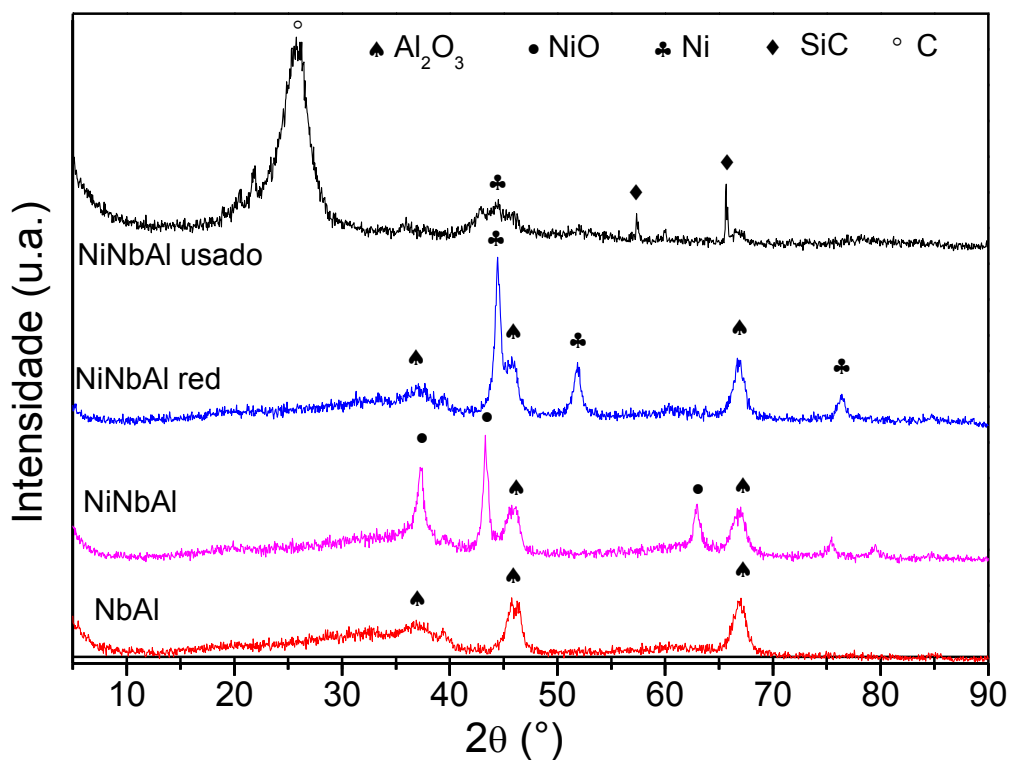


Figura 4.4: Difratogramas do catalisador NiNbAl.

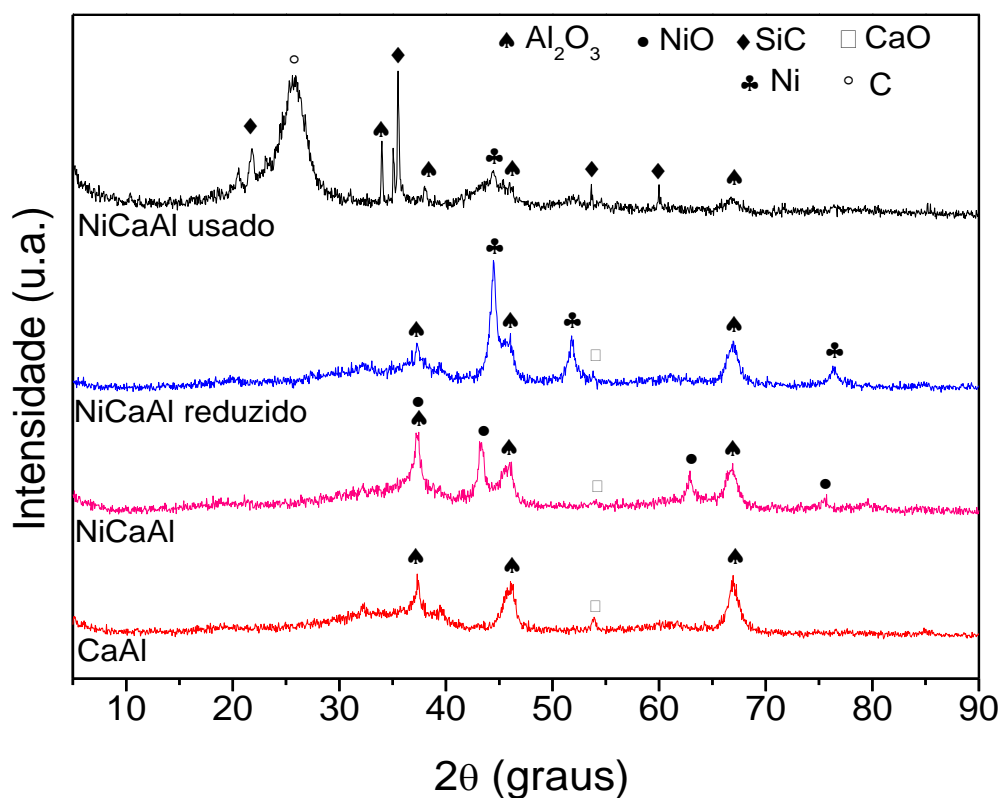


Figura 4.5: Difratogramas do catalisador NiCaAl.

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

Para o cálculo do tamanho do cristalito foi utilizado o pico referente a 2θ igual a $51,9^\circ$, pois é o pico de níquel metálico que sofre a menor interferência do suporte de alumina, como observado nos difratogramas apresentados. Pelos os valores apresentados para a dispersão, percebe-se que apesar da redução da área BET pela incorporação de magnésia e de nióbia no suporte, há um aumento da dispersão, o que pode ser explicado pela menor interação da fase ativa de níquel metálico com esses suportes em comparação com o catalisador de alumina, como pode ser observado pela menor temperatura de redução nos perfis de TPR.

Tabela 4.3: Tamanho de cristalito e dispersão do níquel.

| Catalisador | Tamanho de cristalito do níquel (nm) | Dispersão do níquel (%) |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------|
| NiAl red. | $8,4 \pm 2,0$ | 12 |
| NiMgAl red. | $5,6 \pm 1,6$ | 18 |
| NiNbAl red. | $7,3 \pm 0,6$ | 13,8 |
| NiCaAl red. | $15,3 \pm 1,2$ | 6,6 |

Os valores do tamanho de cristalito encontrados para os catalisadores usados foram obtidos com erros muito grandes, isso pode ser justificado pela interferência do ruído na análise e pela grande formação de coque, já que as partículas do catalisador estão muito diluídas no coque. Por isso tais valores não foram reportados na Tabela 4.3.

4.4- Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução dos diferentes catalisadores são apresentados na Figura 4.6. Dos perfis dos catalisadores podemos notar que NiMgAl e NiAl apresentam deslocamentos para temperaturas mais altas de redução. Isto está coerente com o resultado das áreas encontradas, pois o NiAl apresenta a maior área enquanto que o NiMgAl a terceira maior área, o que acarreta uma melhor interação metal-suporte. Já para o catalisador NiNbAl a incorporação da nióbia provocou uma menor interação do níquel com o suporte, representado pela diminuição de intensidade do pico de maior temperatura.

O perfil de redução do catalisador NiNbAl apresenta dois picos sobrepostos na faixa de temperatura de 400°C e 790°C. O primeiro pico centrado em 445°C está associado à redução de partículas livres de NiO enquanto o segundo pico, centralizado em 640°C caracteriza uma parcela de NiO com interação com o suporte (SCHEFFER *et. al.*, 1989). O terceiro pico de intensidade menor e centralizado em 820°C está associado ao NiO de forte interação com o suporte.

Pelo trabalho de Mendes *et.al.* (2003), podemos concluir que para o catalisador NiNbAl não houve a redução da nióbia pois, não foram encontrados picos de redução após a temperatura de 900°C.

Para o catalisador NiMgAl é possível observar uma ondulação na faixa de temperatura de 290°C e 500°C, isso se deve pela interferência na linha de base causada pelo espectrômetro de massas. Na faixa de temperatura de 600°C a 950°C há a sobreposição de dois picos sendo um deles localizado em 760°C que pode estar associado a espécies de NiO_x com interação com o suporte enquanto o pico de menor intensidade em aproximadamente 920°C está associado à redução do NiO de maior interação com o suporte (BIZKARRA *et. al.*, 2015).

O catalisador NiAl apresenta um único pico na temperatura de 800 °C, associado a redução do NiO com interação com o suporte.

No perfil de redução do NiCaAl apresenta-se um pico na temperatura de 390 °C o qual se refere a uma parcela de NiO que não interage com o suporte. Observa-se que na faixa de temperatura de 420 °C e 840 °C há quatro picos que podem ser relacionados com os diferentes níveis de interação do NiO com Al₂O₃ e CaO.

Através da análise dos perfis foi escolhida a temperatura de redução de 800°C para os testes catalíticos, pois esta garante a máxima redução de NiO.

A Tabela 4.4 mostra os graus de redução do NiO nos diferentes catalisadores. Os catalisadores NiNbAl e NiCaAl apresentam o maior grau de redução (99%). O catalisador NiAl apresentou grau de redução de 90% enquanto o NiMgAl apresentou o menor grau de redução de 86%.

Tabela 4.4: Graus de redução do NiO nos catalisadores.

| Catalisador | Grau de redução (%) |
|-------------|---------------------|
| NiAl | 90 |
| NiMgAl | 86 |
| NiNbAl | 99 |
| NiCaAl | 99 |

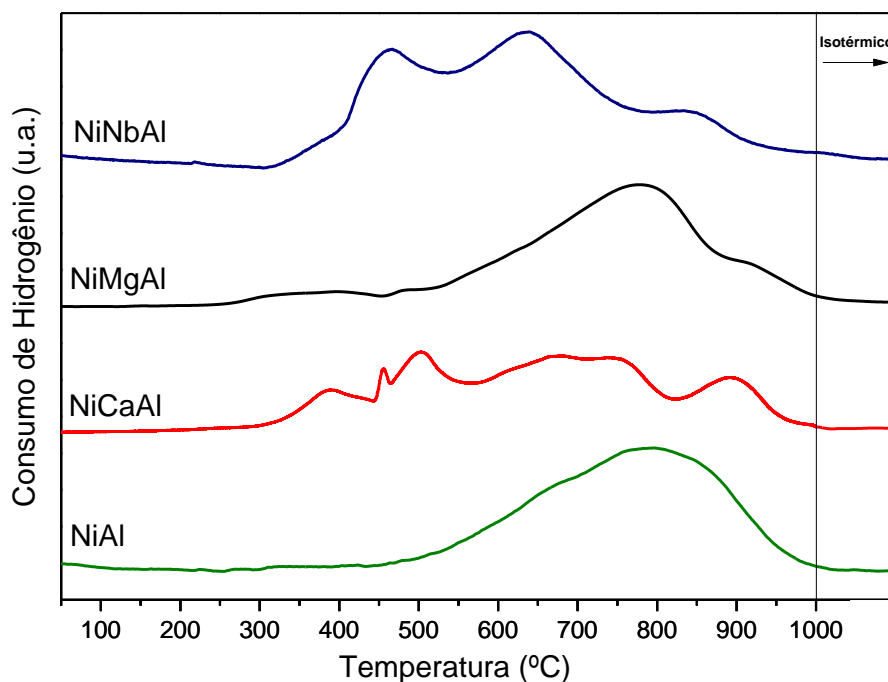


Figura 4.6: Perfis de TPR dos catalisadores calcinados a 500°C.

4.5- Dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃)

A Figura 4.7 apresenta os perfis de dessorção de amônia à temperatura programada dos catalisadores. Os catalisadores NiNbAl e NiMgAl possuem perfis semelhantes com faixa de temperatura de dessorção de amônia de aproximadamente 100° C a 650° C; com picos centralizados em torno de 240°C. Os catalisadores NiAl e NiCaAl possuem perfis de dessorção semelhantes com uma pequena diferença na temperatura do pico de dessorção, com faixa de temperatura de dessorção de amônia de 50° C a 650° C. Para o catalisador NiCaAl o pico de dessorção se encontra em 200° C, já para o catalisador NiAl o pico de dessorção fica em torno de 220° C. Essa diferença de temperatura pode ser explicada pela diminuição da força dos sítios ácidos pela adição do cálcio.

No estudo realizado por Mendes *et al.* (2003) foi observado que a incorporação de nióbia em alumina aumenta a acidez do catalisador devido a redução da fração de sítios de ácidos fracos causada por forças de Lewis e um aumento da fração de sítios de ácidos fortes causado por forças de Bronsted. Esse aumento de acidez causado pela nióbia não foi observado neste trabalho. A temperatura também está relacionada com a acidez do catalisador pois quanto maior a acidez de um sítio, maior é a interação com o adsorvato e maior é a temperatura necessária para retirá-lo (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

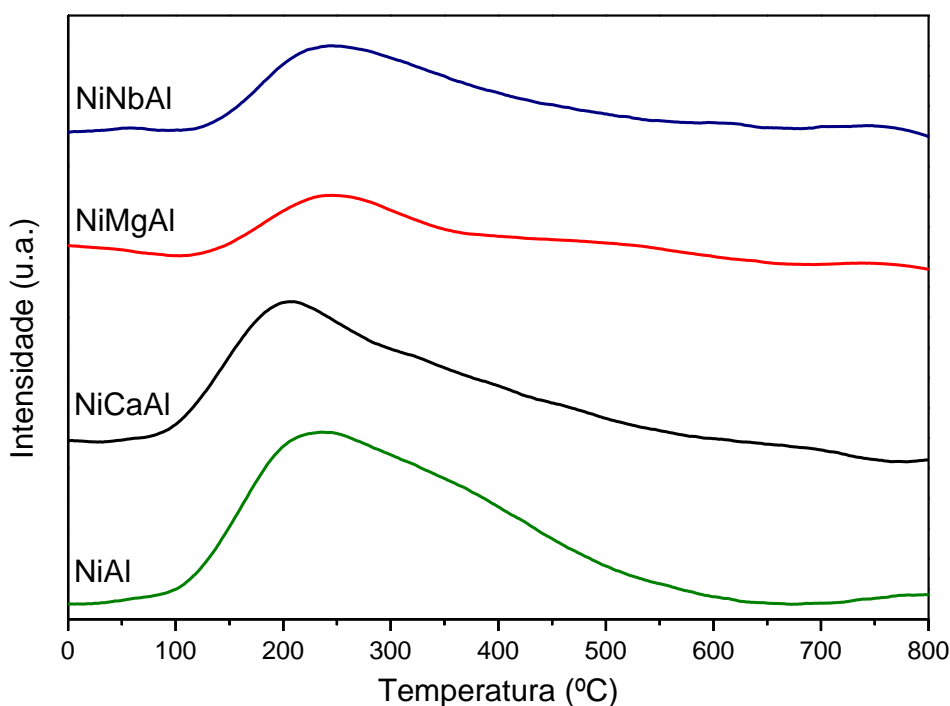


Figura 4.7: TPD-NH₃ dos catalisadores.

A literatura classifica picos de dessorção de amônia abaixo de 400 °C como dessorção de sítios ácidos fracos, enquanto que acima dessa temperatura, os sítios são classificados como fortes (RIBEIRO et al., 2005). Dessa forma, todos os catalisadores apresentam predominância de sítios ácidos fracos.

A Tabela 4.7 mostra a quantidade de amônia quimissorvida por massa de catalisador e área específica. Dos valores encontrados observa-se que o catalisador NiAl apresentou a maior adsorção de amônia, exibindo conseqüentemente a maior acidez por massa.

A adição dos promotores de magnésia, nióbia e óxido de cálcio na alumina reduziram consideravelmente a acidez do catalisador. A ordem de acidez por massa e área ocorre da seguinte forma: NiAl > NiNbAl > NiCaAl > NiMgAl. A redução da acidez pela incorporação de óxidos básicos como CaO e MgO já era esperada, como observado por Sánchez-Sánchez et. al (2007).

A acidez dos catalisadores é associada principalmente a presença de alumina; no estudo feito por Sánchez-Sánchez et. al (2007) a adição de óxido de magnésio em um suporte de alumina diminui em 18% a acidez do catalisador enquanto que a adição de dióxido de zircônio diminui em 8%.

A menor adsorção por massa para o catalisador NiMgAl em comparação ao NiCaAl pode ser explicada pelo menor tamanho e volume de poros, o que dificulta a entrada de amônia nos sítios ácidos localizados no interior do poro, acarretando assim seu menor valor de adsorção.

Tabela 4.5: Adsorção de amônia por grama e área de catalisador.

| catalisador | NH₃ quimissorvida ($\mu\text{mol/gcat.}$) | NH₃ quimissorvida ($\mu\text{mol/m}^2$) |
|--------------------|--|--|
| NiAl | 458,9 | 3,1 |
| NiMgAl | 71,5 | 1,1 |
| NiNbAl | 184,6 | 2,2 |
| NiCaAl | 105,4 | 1,6 |

4.6 - Testes Catalíticos

4.6.1- Ensaios de Temperatura

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a conversão global e o rendimento em H₂ em relação a variação de temperatura. Esses ensaios foram realizados com subseqüentes aumentos de temperatura sendo coletados os dados após 1 hora de reação e nas mesmas condições dos testes de estabilidade (10% em butanol, velocidade espacial 500.000h⁻¹), variando apenas a temperatura, conforme descrito em seção anterior. Para a conversão observa-se que acima de 600 °C não há praticamente diferença entre os catalisadores em relação a conversão; para a temperatura de 450 °C o catalisador NiCaAl apresenta uma conversão menor que os demais, sendo seu valor aproximado de 75% e para a temperatura de 550 °C um valor de 85%. Os catalisadores restantes apresentam valores de conversão aproximadamente iguais em todas as temperaturas, considerando-se os erros experimentais.

Para o rendimento em H₂, na temperatura de 450 °C os catalisadores apresentam aproximadamente o mesmo valor de 10%, sendo o catalisador NiMgAl o único a apresentar um valor diferente e maior de 10%. Para a temperatura de 500 °C todos os catalisadores apresentam diferentes valores de rendimento na faixa de 10% a 50%. Para a temperatura de 550 °C o catalisador que se destaca negativamente é o NiNbAl com um rendimento de aproximadamente 45%, sendo os demais catalisadores com rendimento maior que 90%. Para 600°C os catalisadores NiCaAl e NiMgAl apresentam o melhor rendimento dentre os catalisadores com valor aproximado de 95%, sendo os catalisadores NiNbAl e NiAl com praticamente o mesmo valor de 75%. Para 650 °C o catalisador que se destaca é o NiAl com rendimento aproximado de 70% enquanto os demais possuem um valor acima de 90%.

No presente trabalho escolheu-se a temperatura de 500 °C para os testes de estabilidade por possuir valores diferentes de rendimento entre os catalisadores, permitindo assim focar na análise do efeito do suporte na reação de reforma.

Como visto em seção anterior, os autores Bizkarra *et al.*(2015), Medrano *et al.*(2014) e Bimbela *et al.*(2009), estudaram a reforma a vapor do butanol encontrando valores de conversão de butanol de 100%, 97,41%, 97,50%, para catalisadores de Ni/CeO₂-Al₂O₃, NiAl/NiAlMg e NiAl, sendo usadas as temperaturas de 800 °C e 650 °C (Medrano *et al* e Bimbela *et al.*), respectivamente. Logo há pouco estudo da reforma a vapor para uma temperatura de 500 °C.

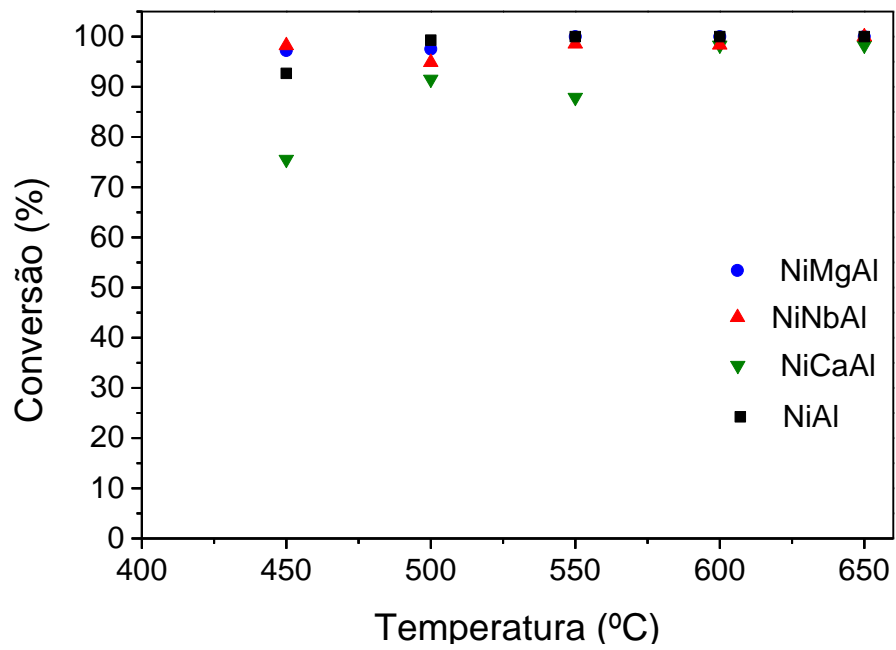


Figura 4.8: Conversão global do butanol para os catalisadores.

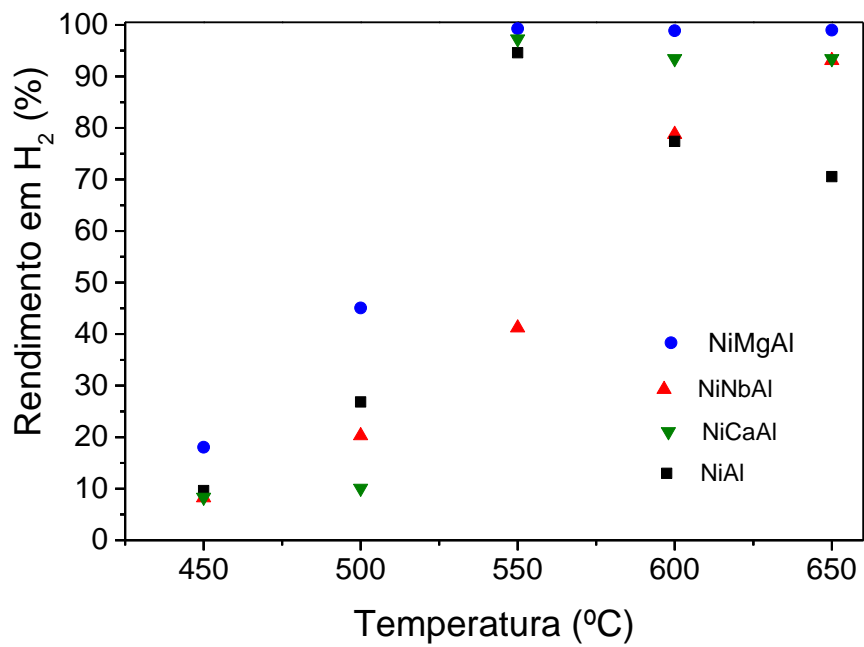


Figura 4.9: Rendimento em H₂ dos catalisadores.

4.6.2 – Ensaios de estabilidade

A Figura 4.10 apresenta a conversão global do butanol para os catalisadores, valores obtidos pela equação 3.5, para condições de reação de 500°C, GHSV= 500.000 h⁻¹, 10% butanol, conforme descrito na seção anterior. As reações tiveram duração de 30 horas sendo coletados os dados das primeiras 8 horas e a partir da 24^a hora de reação.

Os catalisadores NiMgAl e NiNbAl apresentaram os melhores resultados de conversão global se mantendo constante e em 100%, onde pode-se concluir que não houve desativação para esses catalisadores. Para o catalisador NiCaAl a conversão é decrescente ao longo da reação, já para o catalisador NiAl ocorre uma pequena redução nos valores encontrados para a conversão nas primeiras duas horas, se mantendo praticamente constante nas horas seguintes até que sofre um decréscimo em seu valor a partir da 24^a hora, seguido por fim de uma conversão praticamente constante e igual a aproximadamente 55%. O decréscimo das conversões pode ser relacionado a desativação dos catalisadores ao longo da reação, pela deposição de coque na superfície. Esses resultados condizem com os valores de dispersão apresentados, os catalisadores NiMgAl e NiNbAl apresentaram maior dispersão em relação aos catalisadores NiCaAl e NiAl, logo maior a quantidade de sítios ativos de níquel na superfície e portanto, maior a atividade catalítica para a reforma e para a reação de shift, além de minimizar o efeito da deposição de coque, reduzindo a desativação.

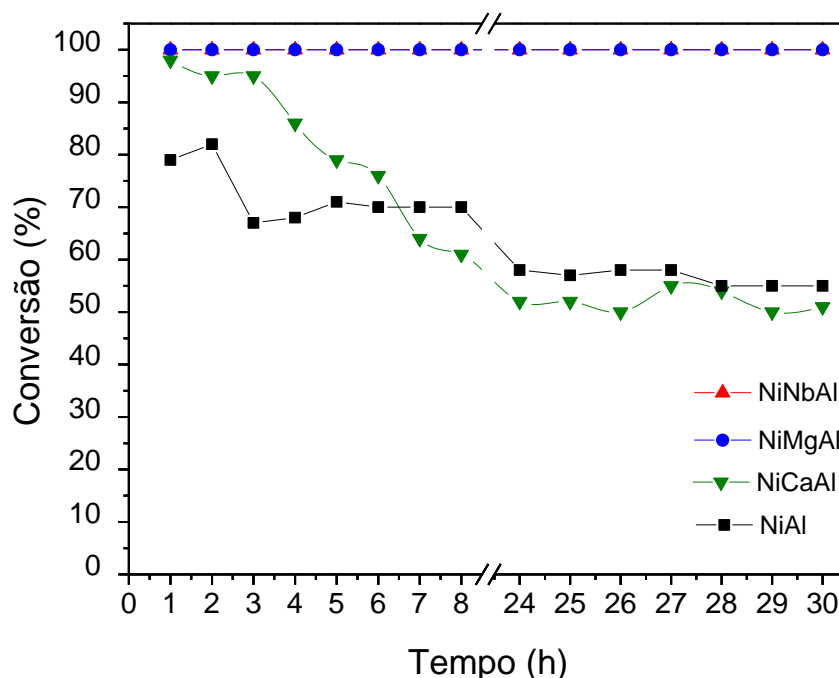


Figura 4.10: Conversão global do butanol para os catalisadores.

A Figura 4.11 apresenta a conversão a gás do butanol para os catalisadores a partir da equação 3.8. O melhor resultado foi obtido para o catalisador NiMgAl que apresentou conversão a gás maior que 80% para as 30 horas de reação. Sua conversão a gás se manteve próxima aos valores obtidos para conversão global, o que sugere baixa formação de produtos líquidos. O catalisador NiNbAl manteve a conversão a gás numa faixa de 65% a 85%, valores esses abaixo do encontrado para conversão global. Além disso, observa-se um aumento da conversão a gás para esse catalisador do primeiro para o segundo dia de reação, o que pode indicar uma oxidação do coque pelo oxigênio liberado na redução da nióbia de Nb_2O_5 para NbO_2 , o que não pode ser confirmado pelo DRX do catalisador usado pela grande quantidade de coque, gerando assim CO_2 e contribuindo para o aumento da conversão a gás. Esse resultado é coerente com o aumento do rendimento de CO_2 observado na Figura 4.15 ao longo da reação.

O catalisador NiCaAl sofreu uma queda significativa em sua conversão a gás enquanto que o catalisador NiAl se manteve praticamente constante em 65%. Em relação a conversão global, o catalisador NiCaAl manteve um perfil parecido com uma defasagem de aproximadamente 15%.

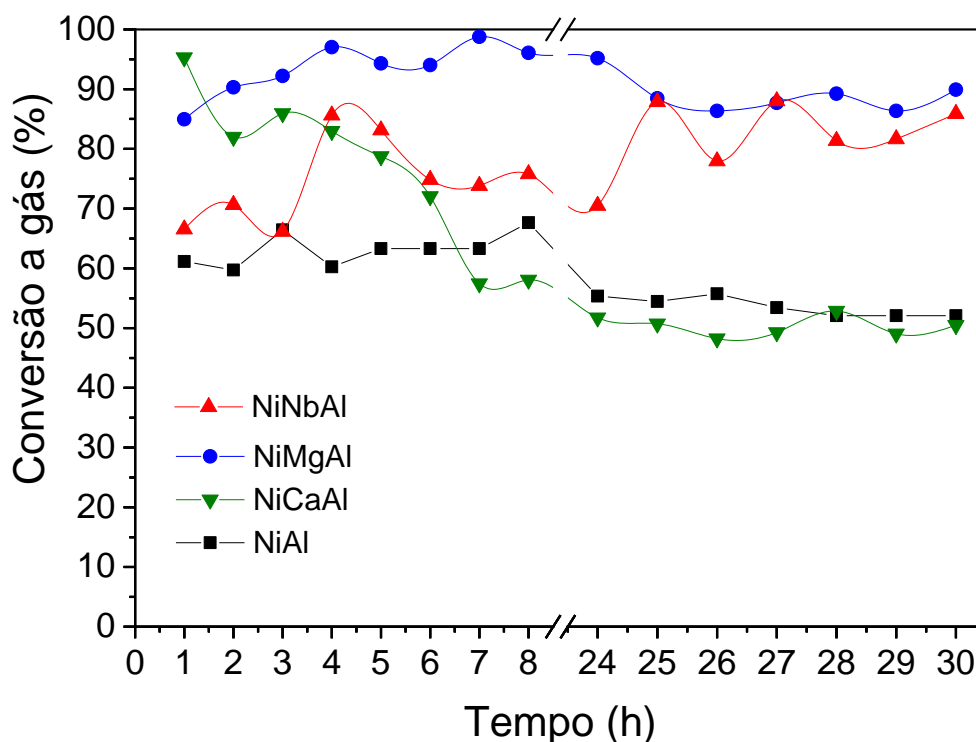


Figura 4.11: Conversão a gás do butanol dos catalisadores.

A Figura 4.12 apresenta o rendimento em hidrogênio dos catalisadores obtidos pela equação 3.4. O catalisador NiMgAl apresentou o melhor rendimento desde o início da reação, seguido do catalisador NiNbAl, alcançando valores de rendimentos nas faixas de 75% - 60% e 52% - 68%, respectivamente. Pode-se observar ainda que o rendimento para o catalisador NiAl não apresentou muita variação ao longo do tempo, chegando em 55% na última hora de reação. O catalisador NiCaAl alcançou o máximo valor de aproximadamente 65% em torno da quarta hora de reação, seguido de queda constante com o tempo. O rendimento médio em H₂ encontrado para os catalisadores foi de 66%, 58%, 54% e 49% para os catalisadores NiMgAl, NiNbAl, NiCaAl e NiAl, respectivamente. Para todos os catalisadores a variação do rendimento não sofreu variações bruscas o que demonstra que a desativação foi apenas moderada.

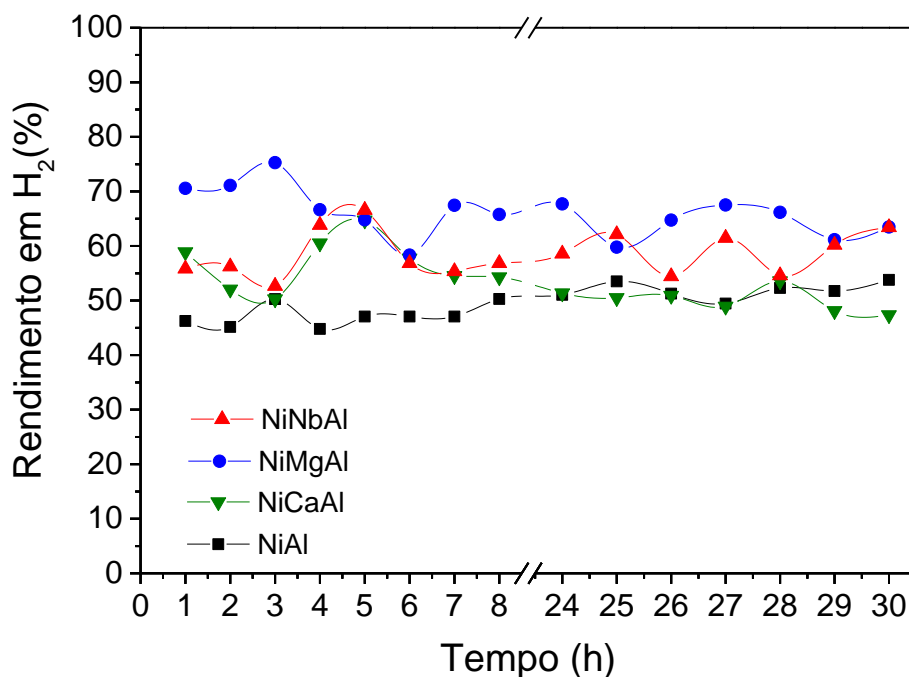


Figura 4.12: Rendimento em H₂ dos catalisadores.

Os valores para a taxa de formação de H₂ são apresentados na Figura 4.13; os valores médios encontrados foram de 7606, 10784, 8678 e 8844 μmol de H₂/g.min, para os catalisadores NiAl, NiMgAl, NiCaAl e NiNbAl, respectivamente. Os catalisadores NiCaAl e NiAl apresentaram os piores valores em rendimento de H₂ e taxa de formação de hidrogênio em relação a todos os catalisadores, esse resultado é associado ao valor da conversão a gás, formação de coque que reduz a produção de hidrogênio e pode indicar baixa atividade para a reação de shift, ou seja, o não favorecimento da reação de shift que causa um decréscimo no

rendimento e taxa de formação de H₂. Em relação ao rendimento e a taxa de formação de H₂ o catalisador NiMgAl apresentou o melhor comportamento, seguido do catalisador NiNbAl, isso indica um bom desempenho tanto para a reação de reforma quanto para a reação de shift.

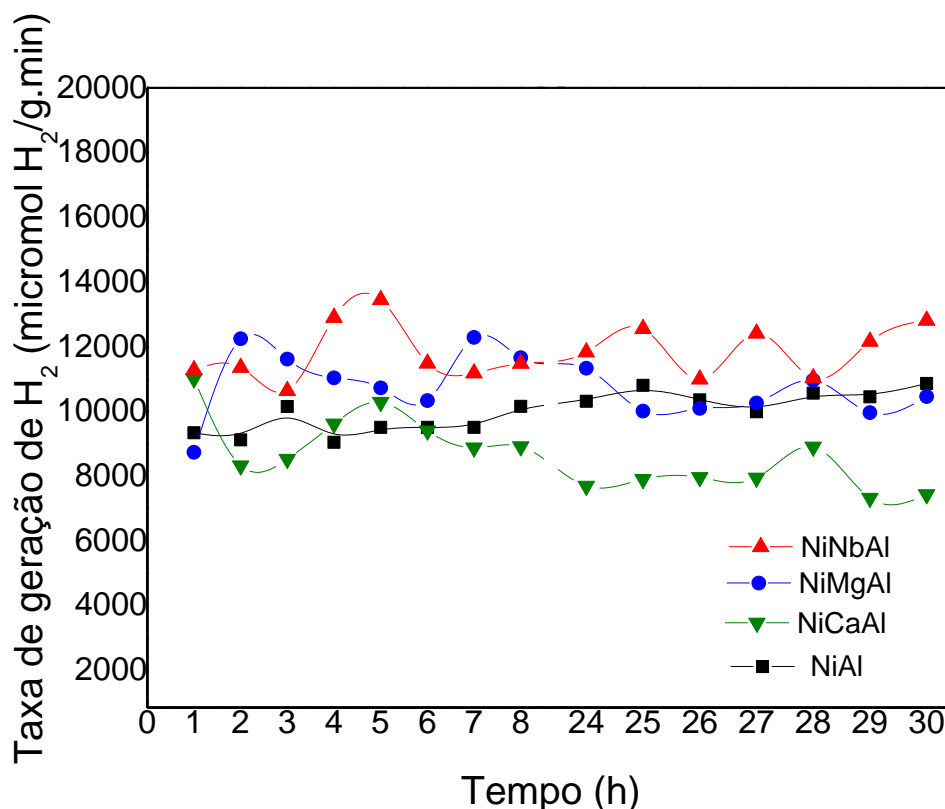


Figura 4.13: Taxa de formação de H₂ dos catalisadores.

A Figura 4.14 apresenta a seletividade em H₂ para os catalisadores. Pode-se observar que apesar de o catalisador NiMgAl exibir o maior rendimento e taxa de formação de H₂, ele apresenta o menor valor para a seletividade em H₂ (63%). No entanto, a seletividade só pode ser comparada a isoconversões, logo a primeira hora de reação será utilizada para a comparação das seletividades em H₂, pois as conversões apresentam valores similares. Os valores encontrados para a seletividade média em H₂ foram de NiNbAl (99%) > NiMgAl (78%) > NiAl (75%) > NiCaAl (73%). Dado esses valores, observa-se uma discrepância muito grande da seletividade do catalisador NiNbAl em relação aos demais, isso pode ser devido a erros experimentais.

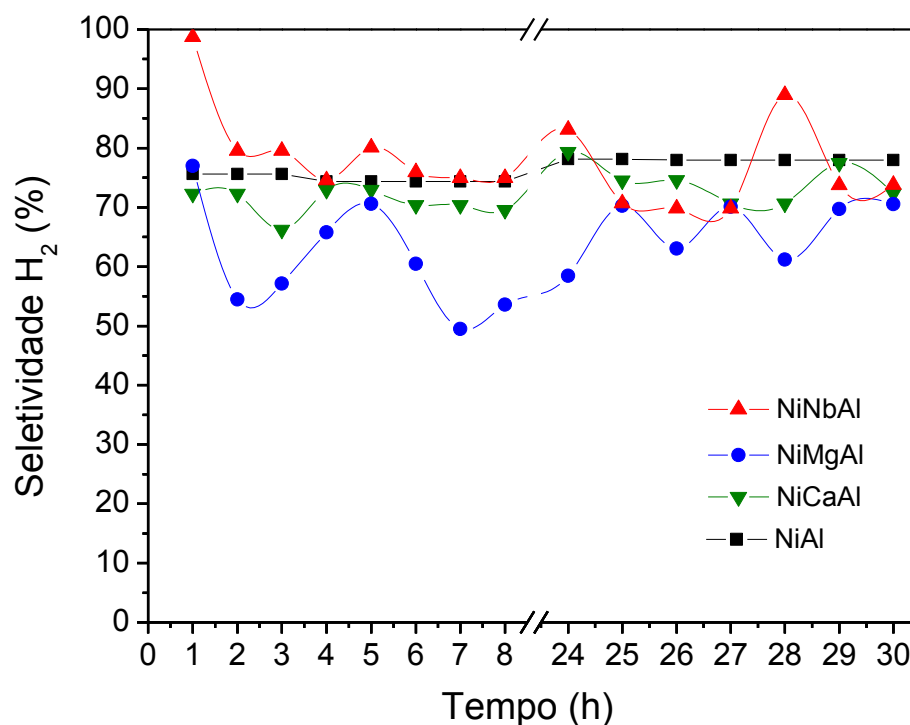


Figura 4.14: Seletividade em H₂ dos catalisadores.

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam o rendimento em CO₂, CO e CH₄. Para o rendimento em CO₂ pode-se observar que o catalisador NiMgAl se destaca pelo seu maior valor de rendimento ao longo das 30 horas de reação; o rendimento médio encontrado foi de aproximadamente 85% (Figura 4.15). Isso pode indicar que para este catalisador a reação de shift tem uma maior atividade em relação aos outros catalisadores, mas também pode estar sendo influenciado pela reação de hidrogenação do monóxido de carbono formado na reforma. Como esse catalisador forma pouco metano isso pode indicar que para os demais catalisadores o hidrogênio gerado pela reação de reforma está sendo consumido pelas reações de hidrogenação ou metanação. O rendimento em CO do catalisador NiMgAl apresenta um perfil constante em aproximadamente 2,5% com apenas uma variação desse valor entre a terceira e sexta hora que pode ser considerado erro operacional (Figura 4.16). Para o rendimento em CH₄ o valor médio obtido foi de 5,8% para o catalisador NiMgAl, o maior valor entre todos os catalisadores, seguido pelo catalisador NiNbAl com o valor de 3,6%, para os catalisadores NiCaAl e NiAl, 3,3% e 1,5% respectivamente (Figura 4.17). Os valores de rendimento médio em CO₂ para os outros catalisadores foram de 71% para o NiCaAl, 67% para o NiNbAl e 60% para o catalisador NiAl. Correlacionando essas informações há um forte indício de que a atividade da reação de shift é menor para esses catalisadores em comparação

com o NiMgAl. Além disso, as atividades das reações de hidrogenação do CO e CO₂ para formação de coque são maiores para esses catalisadores, principalmente para o NiAl, o que afeta seu rendimento em hidrogênio. O catalisador NiAl apresenta a menor formação de CH₄ o que pode ser justificado pela menor atividade das reações de hidrogenação (formação de metano) e decomposição do butanol. Como o catalisador NiMgAl apresenta maior rendimento em metano e em hidrogênio, há indício de que o metano é formado preferencialmente pela reação de decomposição do butanol para esse catalisador, o que contribui para a geração de hidrogênio.

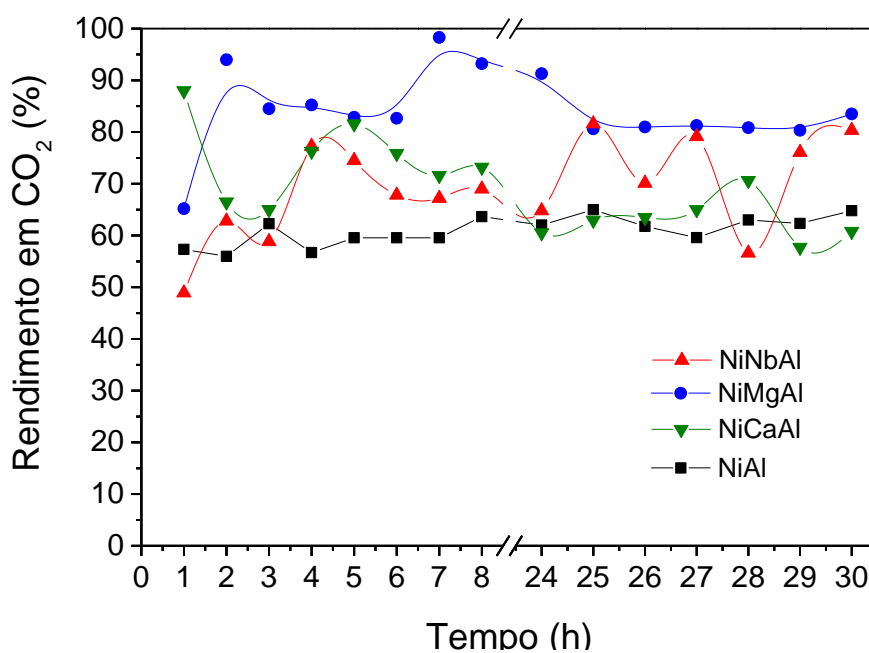


Figura 4.15: Rendimento em CO₂ para os catalisadores.

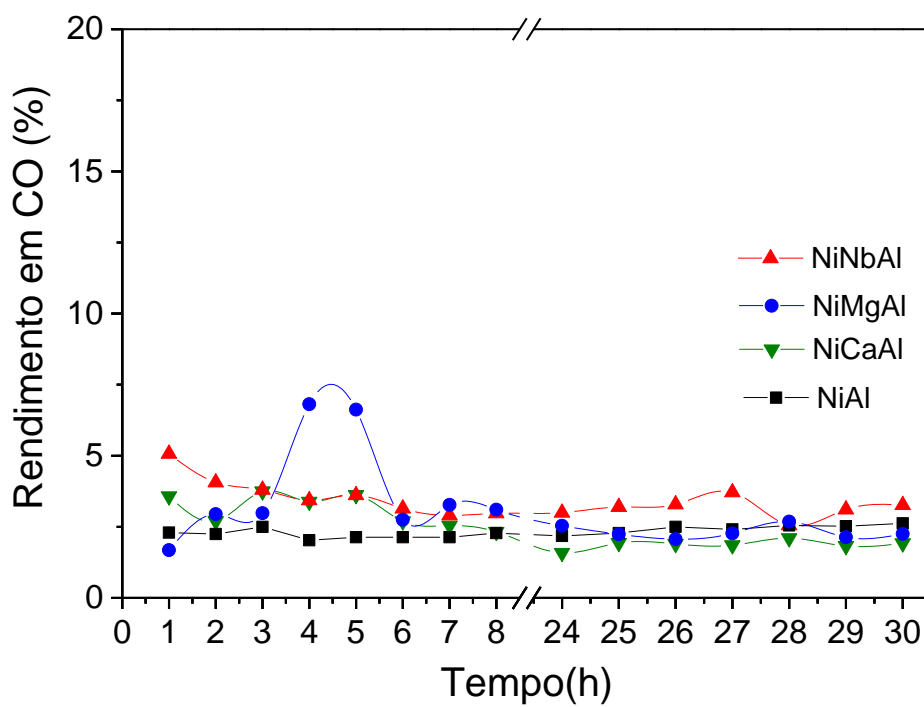


Figura 4.16: Rendimento em CO para os catalisadores.

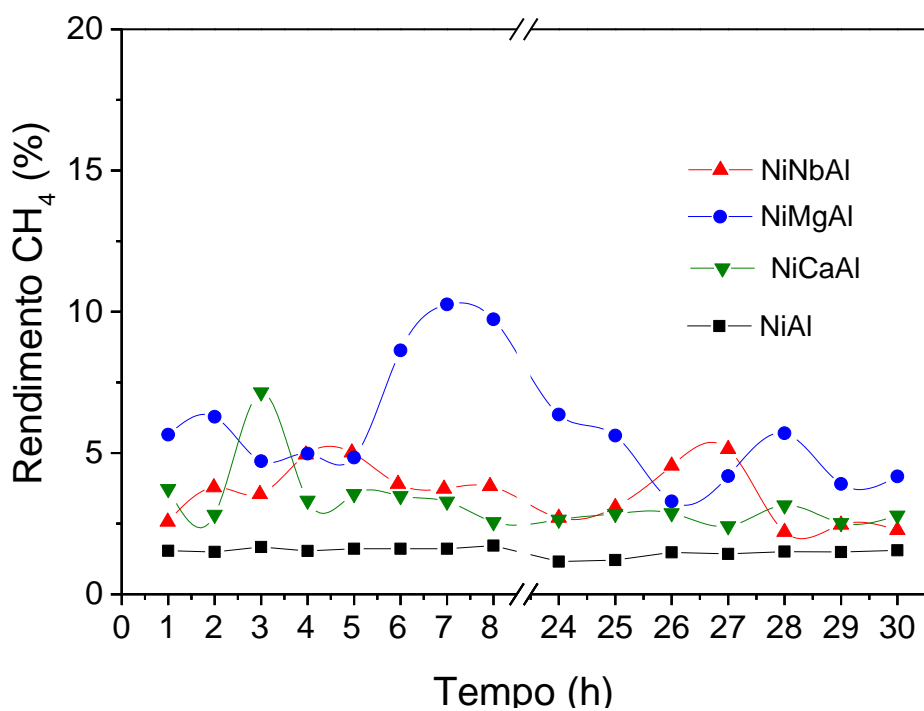


Figura 4.17: Rendimento em CH₄ dos catalisadores.

4.7- Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 4.18 mostra os perfis de TG e DTA dos catalisadores após as 30 horas de reação. Nesses perfis pretende-se observar a perda de massa referente à queima do coque depositado. Os picos observados nas curvas de DTA devem-se pela a liberação de energia ocorrida nessa queima, para todos os catalisadores os picos estão voltados para cima indicando que durante a análise o cadinho contendo os catalisadores apresentou uma temperatura maior ao cadinho de referência (vazio).

Os catalisadores NiMgAl e NiNbAl perderam maior quantidade de massa, aproximadamente 90% e 80% respectivamente, seguido do catalisador NiCaAl com 70% de perda e o catalisador NiAl com 60% (Tabela 4.6). Todos os catalisadores apresentaram grande formação de coque, o que pode explicar porque os rendimentos médios desses catalisadores foram abaixo de 70%. Apesar da grande formação de coque, o catalisador NiMgAl apresentou a melhor performance em termos de rendimento e taxa de formação de H₂. Isso indica que podem ter ocorrido reações de decomposição do butanol e metano, pois essas reações fornecem como produtos hidrogênio e carbono. Além disso, a formação de coque seguiu a ordem de atividade dos catalisadores, quanto maior a conversão global, maior a probabilidade de formação de coque, o que é coerente. O coque formado não causou a desativação dos catalisadores NiMgAl e NiNbAl, que mantiveram 100 % de conversão global durante as 30 h de reação, indicando provavelmente que a natureza desse coque é filamentosos e não chegou a comprometer o acesso dos reagentes aos sítios ativos dos catalisadores.

O catalisador NiCaAl apresentou perda de massa maior que o NiAl o que não era esperado, visto que a adição de promotores básicos reduz a acidez do catalisador suportado em alumina, garantindo uma menor interação da fase ativa (Ni) com o suporte e diminuindo assim a formação de coque (SILVA *et al.*, 2015). Já o catalisador NiMgAl não demonstrou essa tendência, por ser o catalisador de maior atividade ele tende a formar mais coque e logo é o que mais reage dentre os catalisadores.

Os picos exotérmicos nas curvas DTA foram encontrados em aproximadamente o mesmo valor, de 570°C, para os catalisadores com exceção do NiCaAl que apresentou uma temperatura um pouco menor de 550°C. Isso mostra que o coque formado para o catalisador NiCaAl exibe propriedade diferente em relação ao coque formado para os outros catalisadores. Essa diminuição de temperatura indica uma particularidade do coque

filamentoso, que apresenta temperatura de oxidação menor que do coque amorfo e não é tão prejudicial para o catalisador (QUITETE *et al.*, 2015).

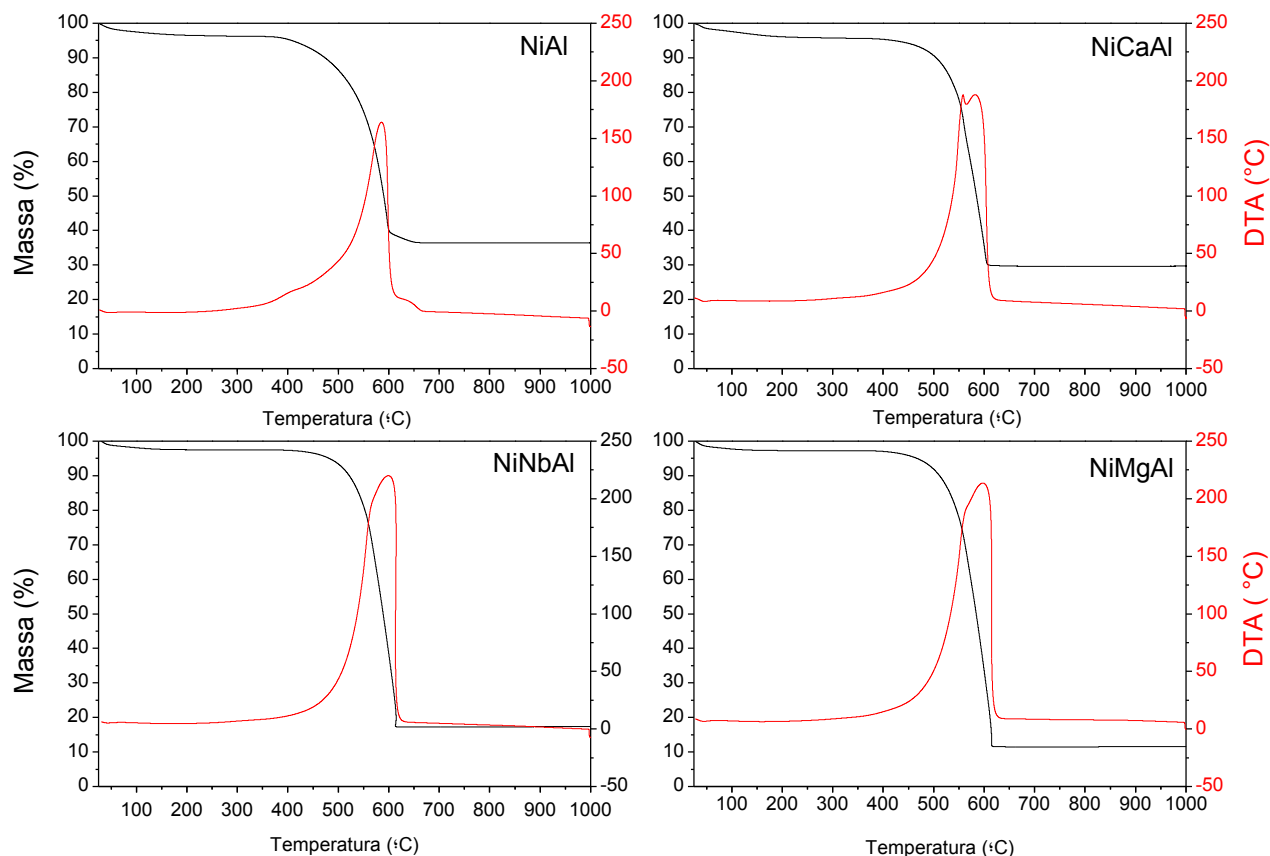


Figura 4.18: Análise termogravimétrica e termodiferencial dos catalisadores após a reação.

Tabela 4.6: Temperatura e perda de massa para os catalisadores.

| Catalisador | Perda de massa (%) | Temperatura (°C) |
|-------------|--------------------|------------------|
| NiAl | 60 | 570 |
| NiMgAl | 90 | 570 |
| NiNbAl | 80 | 570 |
| NiCaAl | 70 | 550 |

5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

A análise dos catalisadores pela técnica de FRX apresentou resultados satisfatórios, demonstrando que o método usado para o preparo dos catalisadores foi adequado. Os valores encontrados para a porcentagem em massa de níquel e dos promotores foi próximo ao teórico calculado, sendo a diferença resultante de erros experimentais.

A análise por DRX mostrou picos associados ao óxido de níquel para as amostras calcinadas e picos associados ao níquel metálico nas amostras reduzidas, o que garante a conversão eficiente do nitrato de níquel impregnado. Picos de grande intensidade referentes ao coque foram observados para todos os catalisadores usados, indicando a grande formação de coque ocorrida, comprovada pela perda em massa analisada por TG.

A análise de redução à temperatura programada (TPR) mostrou que os catalisadores NiMgAl e NiAl apresentam deslocamentos para temperaturas mais altas de redução, com picos nas temperaturas de 760°C (NiMgAl) e 800°C (NiAl). Para o grau de redução o comportamento dos catalisadores se deu na ordem NiNbAl = NiCaAl (99%) > NiAl (90%) > NiMgAl (86%), indicando que a adição de nióbia e óxido de cálcio aumentaram a redutibilidade do catalisador nas condições do TPR.

As análises de dessorção à temperatura programada (TPD) de NH₃ mostraram que a incorporação dos promotores óxidos de magnésio, cálcio e nióbio diminuíram a acidez do catalisador em comparação com o catalisador suportado em alumina.

Os testes catalíticos de reforma a vapor do butanol a 500 °C apresentaram valores de conversões globais iguais a 100 % e constantes para os catalisadores de NiMgAl e NiNbAl, e desativação para os catalisadores de NiCaAl e NiAl comprovada pelo decaimento do valor das conversões ao longo de 30 h de reação, somada com os baixos valores de rendimento e taxa média de formação de H₂.

O catalisador NiAl apresentou o menor rendimento em hidrogênio e grande desativação, o tornando o pior catalisador dentre os estudados. Os catalisadores NiCaAl e NiMgAl apresentaram os maiores valores em rendimento de CO₂, o que pode indicar alta atividade para reação de shift. O catalisador NiMgAl apresentou a melhor performance catalítica seguido do catalisador NiNbAl, demonstrada pelos maiores rendimentos em H₂, maiores valores de conversão global e menores desativações. Em relação ao desempenho catalítico, a atividade dos catalisadores segue a ordem: NiMgAl > NiNbAl > NiCaAl > NiAl.

A perda de massa analisada por TG apresentou valores altos para todos os catalisadores, sendo o catalisador NiMgAl o de maior perda de massa, mesmo com a melhor performance dentre os catalisadores. Isso pode ser explicado pela formação de diferentes tipos de coque, que influenciam de maneira diferente na desativação dos catalisadores, sendo o coque filamentosos o menos prejudicial ao catalisador e provavelmente em maior quantidade no catalisador NiMgAl.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros propõe-se aprofundar os estudos com o catalisador NiMgAl, que apresentou os melhores resultados para a reforma a vapor do butanol. Para isso, pode-se estudar a influência da variação do teor de magnésio tanto na dispersão do níquel e propriedades ácidas quanto no desempenho catalítico. Outra sugestão seria aprofundar o estudo dos ensaios de reforma a vapor como, por exemplo, variar o valor da temperatura de reação, estudar os subprodutos líquidos formados, avaliando seu efeito no desempenho dos catalisadores quanto à geração de hidrogênio.

6- Referências Bibliográficas

ACEVEDO, O.T., CHINN, M.S., GRUNDEN, A. Chapter 2- Production of biofuels from synthesis gas using microbial catalysts, *Advances in Microbiology*, v.70, p.57-92, 2010.

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

BAKENNE, A., NUTTALL, W., KAZANTZIS, N. Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today, *International journal of hydrogen energy*, v. 41, p.7744- 7753, 2016.

BIMBELA, F., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCIA, L., ARAUZO J. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.85, p. 204-213, 2009.

BIZKARRA K., BARRIO, V.L., YARTU, A., REQUIES J., ARIAS, P.L., CAMBRA, J.F. Hydrogen production from n-butanol over alumina and modified alumina nickel catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.40, p.5272-5280, 2015.

BRETA, A., MICHELI, E., TAGLIABUE, L., TRONCONI, E. Development of a process for higher alcohol production via synthesis gas, *Ind. Eng. Chem.*, v.37, p.3896-3908, 1998.

BRITO, M., MARTINS, F. Life cycle assessment of butanol production, *Fuel*, v. 208, p. 476–482, 2017.

CAI, W., PISCINA, P.R.L., HOMS, N. Hydrogen production from the steam reforming of bio-butanol over novel supported Co-based bimetallic catalysts, *Bioresource Technology*, v.107, p. 482-486, 2012.

CHANDEL, A.K., JUQUEIRA, T.L., MORAIS, E.R., GOUVEIA, V.L.R., CAVALETT, O., RIVERA, E.C., GERALDO, V.C., BONOMI, A., SILVA, S.S. Biofuels in Brazil: Fundamental Aspects, Recent Developments, and Future Perspectives, Editora Springer Science & Business Media, p. 5-10, 2014.

FONSECA FILHO, H. D., LOPES, G.A.C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X, Estação Científica (UNIFAP), Macapá, v.3 n. 1, p. 31-45, jan.-jun. 2013.

GONZALEZ, E.R., SALGADO, J.R.C. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos, *Eclética Química*, v.28 n.2, p.77-86, 2003.

GUPTA, M., SMITH, M.L., SPIVEY, J.J. Catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts, *ACS Catalysis*, v.1(6), p.641-656, 2011).

JANG, Y.S., MALAVIYA, A., CHO, C., LEE, J., LEE, S. Butanol production from renewable biomass by clostridia, *Bioresource Technology*, v. 123, p.653-663, 2012.

JIN, C., YAO, M., LIU, H., LEE, C.F.F., JI, J. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p.4080- 4106, 2011.

KOZLOWSKI, J.T., DAVIS, R.J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols, *ACS Catalysis*, v.3, p. 1588-1600, 2013.

KUMAR, B., KUMAR S., KUMAR, S. Thermodynamic and energy analysis of renewable butanol–ethanol fuel reforming for the production of hydrogen, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.5, p. 5876–5890, 2017.

KUMAR*, B., KUMAR S., KUMAR, S. Butanol reforming: an overview on recent developments and future aspects, *Reviews in Chemical Engineering*, v. 34, Issue 1, p.1-19, 2017.

LORA, E.E.S., VENTURINI, O.J. Biocombustíveis, Editora Interciência, v.1, p.,411-441, 2012.

MANFRO, R.L., Produção de hidrogênio por reforma do glicerol utilizando catalisadores de Ni-Cu obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita, Tese de doutorado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos- EQ/UFRJ, 2013.

MEDRANO, J.A. , OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA L., ARAUZO J. Catalytic steam reforming of butanol in a fluidized bed and comparison with other oxygenated compounds, *Fuel Processing Technology*, v.124, p. 123–133, 2014.

MENDES, F.M.T., PEREZ, C.A., SOARES, R.R., NORONHA ,F.B., SCHAMAL, M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, v.78, p. 449-458, 2003.

MORENO, E.L., RAJAGOPAL K., Desafios da acidez na catálise em estado sólido, *Química Nova*, Vol. 32, No. 2, 538-542, 2009.

NABGAN W., ABDULLAHA, T.A.T., MATB, R., NABGANA, B., GAMBOA, Y., IBRAHIMA, M., AHMADA, A., JALILA, A.A., TRIWAHYONOD, S., SAEHE, I. Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.79, p.347-357, 2017.

NAGATA, N., BUENO, M.I. M.S., ZAMORA, P.G.P., Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x, *Quim. Nova*, vol. 24, n. 4, p.531-539, 2001.

NANDA, S., GOLEMI-KOTRAB, D., MCDERMOTTB, J.C., DALAIC, A.K., GÖKALPD, I., KOZINSKIA, J.A. Fermentative production of butanol: Perspectives on synthetic biology, *New Biotechnology*, v. 37, p. 210–221, 2017.

NAHAR, G.A., MADHANI, S. S. Thermodynamics of hydrogen production by the steam reforming of butanol: Analysis of inorganic gases and light hydrocarbons, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p. 98-109, 2010.

NATALENSE, J., ZOUAIN, D. Technology Roadmapping for Renewable Fuels: Case of Biobutanol in Brazil, *Journal of Technology Management & Innovation*, v.8, Issue 4, p. 143-152, 2013.

NDABA, B., CHIYANZU, I., MARX, S. n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review, *Biotechnology Reports*, v.8, p. 1-9, 2015.

NELE M., MORENO L.E., ANDRADE H.M.C., Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR), *Química Nova*, vol.29, nº4, p. 641-645, 2006.

PATEL, R., JOSHIPURA, M. H., PATEL, S. Efficient hydrogen production via butanol steam reforming: Thermodynamic study, *3rd International Conference on Multidisciplinary Research & Practice*, volume IV, Issue I, p. 104-107, 2016.

PATEL, R., PATEL, S. Renewable hydrogen production from butanol: A review, *Clean Energy*, v.1, n.1, p. 90-101, 2018.

PEREIRA, E.L., NEVES, T.C. Produção biotecnológica de butanol, *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações*, v. 14, n. 2, p. 777-799, ago./dez. 2016.

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

REMÓN, J., MEDRANO, J.A., BIMBELA, F., GARCÍA, L., ARAUZO J. Ni/Al–Mg–O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 132-133, p. 433-444, 2013.

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

ROCHA, S.R.M. Síntese e caracterização de precursores para catalisadores termicamente estáveis à base de lantanídeos pelo método sol-gel, Tese de doutorado, IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), Universidade de São Paulo, 2005.

SÁNCHEZ- SÁNCHEZ, M.C., NAVARRO, R.M., FIERRO, J.L.G., Ethanol steam reforming over Ni/MxOy-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p.1462-1471, 2007.

SANTANA, M.F.S, KATEKAWA, M.E., TANNOUS, K., LIMA, A.K.V.O., GASPARETTO, C.A., Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja, *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.14, nº3, p. 261-273, 2012.

SCHEFFER B., MOLHOEK P., MOULIJN J.A. Temperature-Programmed Reduction of NiO/WO₃/Al₂O₃ Hydrodesulphurization Catalysts, *Applied Catalysis*, v.46, p.11-30,1989.

SCHMALL, M., *Catálise Heterogênea*, Editora Synergia , pág.303-316, Rio de Janeiro, 2011.

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

SILVA, E.C., PAOLA, M.V.R.V., MATOS, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia, *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, vol. 43, n. 3, jul./set., p.347-356, 2007.

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

SUN, J., WANG, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals, *ACS Catalysis*, v. 4, p. 1078- 1090, 2014.

TEIXEIRA, V.G, COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização de porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova*, v.24, nº6, p.808-818, 2001.

UYTTEBROEK, M., HECKE, W.V., VANBROEKHOVEN, K. Sustainability metrics of 1-butanol, *Catalysis Today*, v.239, p.7-10, 2015.

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

WANG, Y., ZHANG S. Economic assessment of selected hydrogen production methods: A review, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*, v.12, p.1022-1029, 2017.

YADAV, A. K., VAIDYA, P. D. Kinetic investigation on butanol steam reforming over Ru/Al₂O₃ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 25203- 25212, 2017.

ZANOTELLI, K., FREITAS, J. C. C. E SILVA, N.R.P. , Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese, *Química Nova*, vol. 37, nº10, 1657-1662, 2014.

ZHANG, Q., DONG, J., LIU, Y., WANG, Y., CAO, Y. Towards a green bulk-scale biobutanol from bioethanol upgrading, *Journal of Energy Chemistry*, v.25, p. 907- 910, 2016.