

Glycerol steam reforming for hydrogen production in Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts

Reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio em catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂/Al₂O₃

Article Info:

Article history: Received 2021-11-26 / Accepted 2021-12-21 / Available online 2021-12-21

doi: 10.18540/jcecv17iss4pp13942-01-11e

Jezuele Milanez

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4909-4429>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: jezuele@gmail.com

Wagner Luís da Silva Faria

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0996-5779>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: wagner.faria@ufv.br

Resumo

Catalisadores de Pd suportados em Al₂O₃ ou CeO₂/Al₂O₃ foram preparados e testados na reforma a vapor do glicerol. Testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo operando continuamente através da injeção de uma carga contendo uma solução de glicerol (10% vol) em água diluída em hélio. A composição da mistura e a seletividade em H₂ foram avaliadas nesses catalisadores de acordo com a temperatura e tempo de reação, sendo que o catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ apresentou a maior seletividade em hidrogênio e estabilidade durante a faixa de operação presente neste trabalho.

Palavras-chave: glicerol. hidrogênio. paládio.

Abstract

Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts were prepared and tested in glycerol steam reforming. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor for continuous flow using glycerol solution 10 vol.% in water diluted in helium. The composition of the mixture and the reaction selectivity in H₂ was evaluated in these catalysts according to temperature and reaction time on stream, and the Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalyst showed the highest H₂ selectivity and stability throughout the operating range study presented this work.

Keywords: glycerol. hydrogen. palladium.

1. Introdução

Nos últimos anos, as restrições ao limite de emissões na atmosfera de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e outros poluentes (NO_x e SO_x) advindos principalmente de motores à combustão interna, vêm crescendo consideravelmente. O impacto ambiental e as conseqüências na saúde humana intensificaram a busca pelo uso de energias alternativas. As indústrias automobilísticas estão sendo constantemente pressionadas para o desenvolvimento de tecnologias limpas, como células a combustível (Luo et al. (2021), Muthukumar et al. (2021)). Estas oferecem eficiente conversão de energia química em energia elétrica sem a emissão de poluentes gerados por um motor de combustão interna, sendo uma das mais promissoras fontes de geração de energia no futuro.

Glicerol é largamente produzido como principal subproduto na produção de biodiesel através da reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais, sendo formado 10% do glicerol

em massa no processo. Devido ao aumento da produção de biodiesel ao longo dos anos, com concomitante aumento na produção de glicerol, várias alternativas vêm sendo propostas para diversificar a sua utilização (Bepari e Kuila (2019), Cornejo et al. (2017), Pradima et al. (2017)). Somente em 2020 foram gerados cerca de 580,0 mil m³ de glicerol no Brasil a partir da produção do biodiesel B100 (ANP (2021)).

Hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes processos, como reforma a vapor ou oxidação parcial de hidrocarbonetos e álcoois, biomassa, eletrólise da água ou como subproduto do refino do petróleo e na formação de compostos químicos (Ahmed et al. (1999)). Dentre esses processos, a reforma a vapor é provavelmente o mais comum e barato método para a produção de hidrogênio, se tornando uma alternativa em potencial para a indústria de transformação do glicerol. Neste contexto, a reforma a vapor do glicerol pode torna-se de vital importância, pois permite uma nobre utilização de um subproduto da cadeia produtiva do biodiesel. De fato, este subproduto pode ser usado para gerar energia adicional através da produção de hidrogênio, podendo este ser utilizado em células a combustível tanto em fontes móveis ou estacionárias de energia (Roslan et al. (2020)).

O óxido de cério (CeO₂) tem sido amplamente utilizado como promotor na reforma a vapor, em função da sua alta capacidade de estocagem de oxigênio. Além disso, possibilita a estabilização térmica do suporte, mantém o metal disperso e previne a formação de coque (Aneggi et al. (2020)). Metais utilizados na reforma a vapor do glicerol devem ser ativos na quebra das ligações C-C, O-H e C-H da molécula a ser reformada (Pompeo et al. (2011)). A literatura reporta diversos metais ativos para a reação em questão, em especial catalisadores de Ni, Co e Cu suportados em diferentes óxidos metálicos (Lima et al. (2019), Menezes et al. (2020), Wang et al. (2021)) A formação de coque e sinterização das partículas é um problema grave nestes catalisadores, especialmente quando cargas mais pesadas são reformadas em altas temperaturas com baixas relações H₂O:C. Características como atividade, custo, operação, versatilidade para reformar diferentes combustíveis com diferentes composições e durabilidade são parâmetros críticos para o projeto de um reformador, tanto para operações estacionárias quanto para o uso em fontes móveis. Um catalisador desejável deve catalisar a reação em baixas temperaturas, possuir resistência à formação de coque e ser tolerante a diferentes tipos de contaminantes por um longo período de tempo. Metais nobres como Pd, Pt e Rh suportados em γ -Al₂O₃ têm sido largamente empregados na reforma a vapor de diferentes hidrocarbonetos e álcoois (Anzelmo et al. (2018), Barrios et al. (2015), Senseni (2017)). No entanto, a literatura é relativamente escassa na reforma a vapor utilizando glicerol em metais nobres, em especial o paládio e utilizando o sistema CeO₂/Al₂O₃ como suporte. A principal vantagem de utilização do Pd está relacionada ao custo, relativamente inferior aos demais metais nobres comumente utilizados. Ebshish et al. (2013) utilizaram o paládio na reforma a vapor do glicerol em catalisadores Ce/Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃, mas o sistema contendo Pd/CeO₂/Al₂O₃ não foi investigado. Recentemente, Charisiou et al. (2020) estudaram a performance de vários metais suportados em CeO₂/Al₂O₃, incluindo Pd. No entanto, a preparação do suporte, impregnação do metal e condições reacionais são diferentes em relação ao presente estudo e, além disso, o autor não investiga a influência somente da Al₂O₃ como suporte.

O objetivo principal do presente trabalho é investigar a performance de catalisadores contendo Pd suportados em Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃ frente à reação de reforma a vapor do glicerol e determinar a seletividade em hidrogênio avaliando o efeito do cério como dopante no sistema catalítico em diferentes temperaturas reacionais.

2. Preparação dos Catalisadores

Para o preparo dos catalisadores foi utilizada uma γ -Al₂O₃ (AL-3916P-Engelhard Corp., 208 m²/g e 0,47 cm³/g) previamente calcinada a 500°C por 16 horas em mufla aerada, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Posteriormente, uma solução de Ce(acac)₃ (Aldrich Corp.) em tolueno (Vetec, 99% P.A.) foi preparada por refluxo com agitação, por 3 horas, na temperatura de ebulição do solvente. O sistema CeO₂/Al₂O₃ foi preparado adicionando a solução de cério em

tolueno à γ - Al_2O_3 , previamente calcinada, através de reações das hidroxilas superficiais da alumina com o acetilacetonato de cério ($\text{Ce}(\text{acac})_3$) em técnica descrita como ancoragem, obtendo um suporte com teor de cério próximo da monocamada (18% em massa de CeO_2 , $193 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$). Após o processo de ancoragem, a amostra foi filtrada a quente e lavada com tolueno e água destilada, seguido de posterior secagem em estufa a 120°C por 18h e calcinação a 500°C por 4 horas, utilizando para tal fim uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. O processo global de preparação do suporte $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ancoragem, filtração, secagem e calcinação) foi realizado em 6 etapas devido à baixa solubilidade do $\text{Ce}(\text{acac})_3$. Paládio (1% em massa) foi posteriormente impregnado no suporte $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando $\text{Pd}(\text{acac})_2$ como sal precursor através da técnica de impregnação úmida utilizando tolueno como solvente. A amostra posteriormente foi seca a 120°C por 18 h e posteriormente calcinada em mufla aerada a 500°C por 4 h, resultando no catalisador descrito como $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Adicionalmente, foi preparado um catalisador de Pd suportado apenas na γ - Al_2O_3 , utilizando o mesmo método de impregnação úmida citado anteriormente, sendo designado por $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os processos de preparação e caracterização desses materiais foram descritos detalhadamente em trabalhos anteriores (Faria et al. (2008) e Faria et al. (2009)).

3. Testes Catalíticos

As reações de reforma a vapor do glicerol foram realizadas na pressão atmosférica e através de um reator de leito fixo utilizando 150 mg de catalisador em cada teste. Anteriormente à reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* utilizando um fluxo de H_2 puro a 30 ml/min com uma rampa de aquecimento de 10 K/min até atingir a temperatura de 500°C , permanecendo nessa condição por 30 min adicionais. Após o processo de redução, um fluxo de He por 30 min na vazão de 30 ml/min também foi utilizado. A solução de glicerol (PA - Vetec) 10 vol% em água foi alimentada a unidade reacional através de uma bomba Eldex modelo 1SM na vazão líquida de 0,097 mL/min e diluída posteriormente em fluxo de He (40 mL/min). A mistura era introduzida em um vaporizador operando em 220°C . As tubulações por onde passavam os reagentes vaporizados também eram mantidas aquecidas em 220°C , para garantir que não ocorresse condensação ao longo da linha reacional. Após esse ponto, a mistura glicerol-água-hélio era admitida no reator. O esquema da unidade reacional é mostrado na Figura 1.

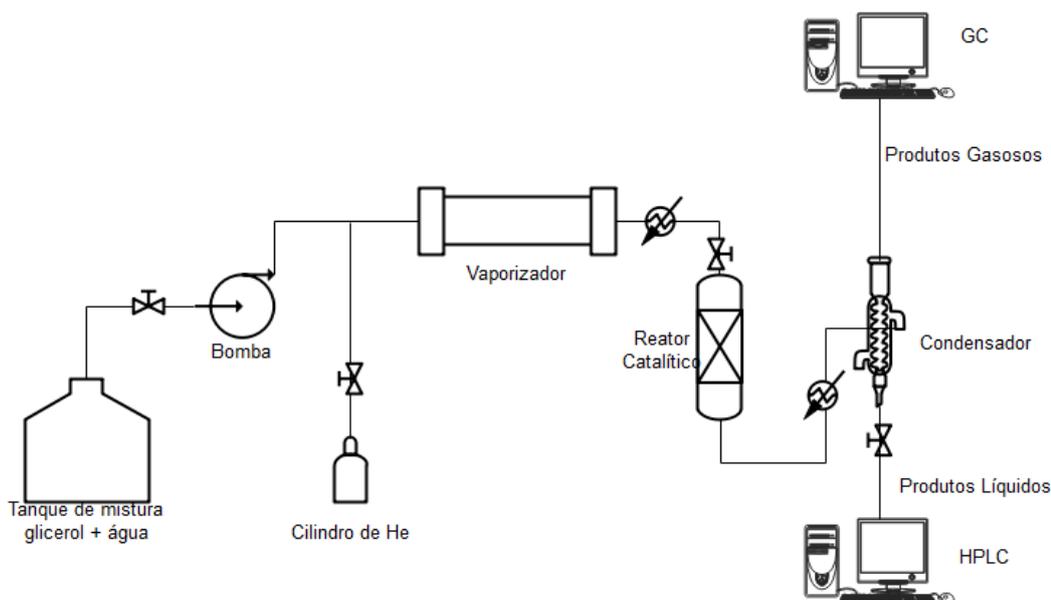


Figura 1 - Esquema da unidade reacional de reforma a vapor do glicerol

A mistura reacional após passar pelo reator seguia para um condensador, por onde circulava água próxima a 0 °C, desta forma ocorria a separação da fase gasosa da líquida. A fase gasosa, composta primordialmente de H₂, CO, CO₂ e CH₄, era analisada on-line por um cromatógrafo a gás (GC) e a fase líquida era recolhida e analisada posteriormente por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) para determinação da conversão do glicerol. A fase gasosa foi analisada on-line por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GC - 2014, equipado com duas colunas (RtQ-PLOT e Carboxen 1010) e com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionizador de chama (FID) e a fase líquida por um equipamento da marca Shimadzu, modelo LC-20A Prominence. A conversão de glicerol e a seletividade em H₂ foram calculadas da seguinte forma:

$$\text{conversão do glicerol (\%)} = \frac{\text{glicerol(entra)} - \text{glicerol(sai)}}{\text{glicerol(entra)}} * 100 \quad (a)$$

$$\text{seletividade em H}_2(\%) = \frac{\text{mols H}_2}{\text{átomos de C na fase gás}} * \frac{1}{RR} * 100 \quad (b)$$

Onde RR representa a razão de reforma (RR=7/3) baseada na reação principal (C₃H₈O₃ + 3 H₂O → 7 H₂ + 3 CO₂).

4. Resultados e Discussões

A Figura 2 apresenta as frações molares dos compostos gasosos obtidas em uma dada faixa de temperaturas (400-800°C) para o catalisador Pd/Al₂O₃. A faixa em questão foi escolhida devido ao fato de ser uma região provável para a ocorrência das reações de reforma a vapor, que dependem do tamanho e tipo de molécula (Le Valley et al. (2014)). Os perfis se mostraram distintos em função da temperatura utilizada, indicando que diferentes caminhos ou rotas reacionais atuam em cada faixa determinada de temperatura.

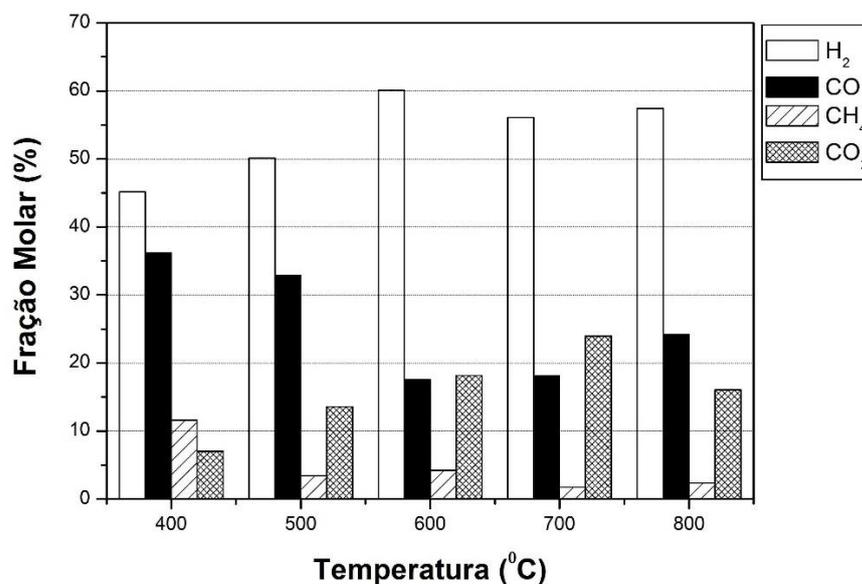


Figura 2 - Composição da fase gasosa (% molar) do catalisador Pd/Al₂O₃ em diferentes temperaturas.

Conforme apresentado anteriormente, a reação de reforma a vapor desejada é a seguinte:



No entanto, a reação descrita é uma combinação das reações (2) e (3):



A reação (3), também conhecida como deslocamento de vapor de água, é uma importante etapa na purificação do CO residual advindo das reações de reforma, visto que elimina o CO, contaminante de determinados tipos de célula a combustível, para produzir mais hidrogênio. No entanto, diversos autores descrevem a ocorrência de reações paralelas ou secundárias (reações (4) à (8)), dependente basicamente das condições de reação como razão molar água:glicerol, temperatura reacional e natureza do catalisador estudado (Cheng et al. (2011), Wang et al. (2009)).



Analisando cuidadosamente a Figura 2, na temperatura mais baixa do estudo (400°C), a formação de hidrogênio já é bastante pronunciada com grande formação concomitante de monóxido de carbono. A relação entre as frações molares de H₂ e CO nesse ponto sugere que a reação (2) ocorre primordialmente nessa temperatura. No entanto, quantidades significativas de CH₄ (~10%) sugerem que as reações de metanação (4) e (5) estão ocorrendo paralelamente à reação principal em questão. Além disso, uma pequena quantidade de CO₂ (~7%) também se encontra presente no meio reacional, muito provavelmente devido à reação de deslocamento de vapor de água. Ao aumentar a temperatura reacional, ocorre uma alteração na relação molar CO/CO₂, onde a fração molar de CO₂ vai se tornando maior em relação ao CO, indicando uma boa atividade do catalisador na região em questão. Uma nova inversão da relação molar CO/CO₂ ocorre na temperatura de 800°C, muito provavelmente devido à queda de atividade na reação de deslocamento de vapor de água, visto que essa reação é fracamente exotérmica ($\Delta H_{298} = -41,1$ KJ/mol), o que pode acarretar um considerável impedimento termodinâmico em altas temperaturas. Cabe lembrar que em reações exotérmicas um aumento na temperatura leva a um decréscimo na constante de equilíbrio.

De fato, de acordo com estudo anterior (Faria et al. (2008)), foi demonstrado experimentalmente que, em uma condição equimolar CO:H₂O, ocorre uma queda considerável na conversão dessa reação em altas temperaturas neste tipo de catalisador. Com relação à formação de hidrogênio, ocorre uma formação máxima (~60 mol%) na temperatura de 600°C, muito provavelmente também pela perda de atividade da reação de shift em temperaturas relativamente altas. Cabe ainda ressaltar a baixa formação de metano (~2%) em temperaturas acima de 700°C, devido provavelmente à reação de reforma seca (6) e reforma a vapor (7) do metano. Para efeito de comparação, foi realizado um teste sem a presença de catalisador (branco) nas mesmas condições reacionais na temperatura de 500°C.

Não foram detectados produtos gasosos nessas condições em quantidades mensuráveis, o que corrobora o fato do catalisador utilizado (Pd/Al₂O₃) possuir atividade catalítica no processo. Adicionalmente, Chiodo et al. (2010) realizaram um teste em branco a 800 °C utilizando um fluxo gasoso composto por 7 % de glicerol, e observaram que o glicerol apresenta apenas 65 % de conversão e produz uma fase gasosa contendo CO (50 mol%), CO₂ (1 mol%), etileno e propileno (25 mol%), CH₄ (~13 mol%) e H₂ (~10mol%), evidenciando a baixa produção de hidrogênio em uma condição ausente de catalisador.

Com relação à composição da fase líquida, medida por HPLC através dos produtos condensáveis, foram detectadas até temperaturas de 500°C, a presença de compostos como acetol,

acetaldeído e acroleína (não quantificadas para este estudo). Segundo Buffoni et al. (2009), em temperaturas abaixo de 450°C, a capacidade de quebra das ligações C-C pode ser bastante reduzida, permitindo a formação dos intermediários desidrogenados e ainda, são favorecidas na presença de sítios ácidos, como é o caso da γ -Al₂O₃.

No entanto, em temperaturas mais altas do estudo, esses produtos ficaram indetectáveis, sugerindo que os mesmos se decompõem gerando produtos na fase gasosa, inclusive o hidrogênio. Adhikare et al. (2009) propuseram um mecanismo detalhado das vias reacionais das reações envolvendo o glicerol. Nesse mecanismo, destacam-se duas rotas principais: a rota I levando diretamente a formação dos produtos gasosos e uma rota II, envolvendo produtos de desidratação do glicerol que, posteriormente, dependendo das condições reacionais, se decompõe nos gases típicos de reações de reforma (CO, CO₂, H₂ e CH₄). Os resultados deste trabalho demonstram corroborar essas hipóteses, muito embora as condições reacionais e tipo de catalisador empregado nos estudos são ligeiramente diferentes.

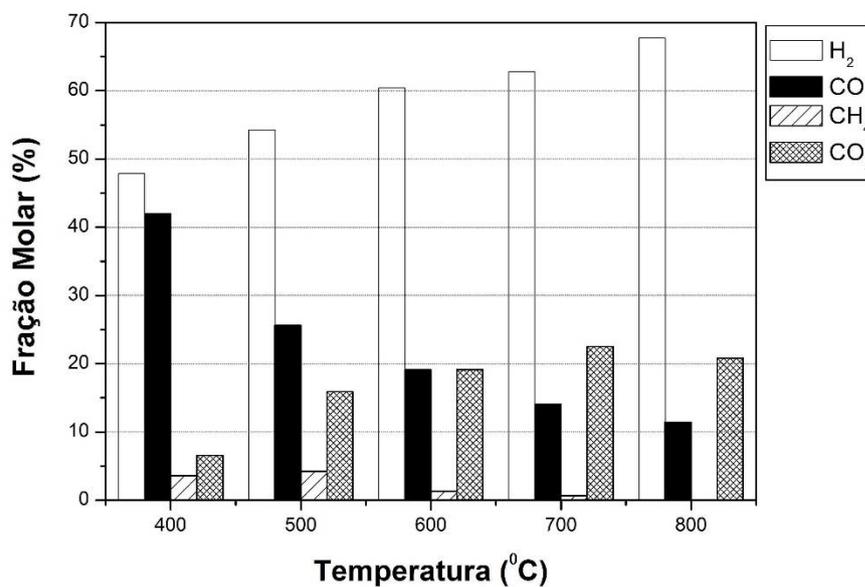


Figura 3 - Composição da fase gasosa (% molar) do catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ em diferentes temperaturas.

A Figura 3 denota os perfis de composição em diferentes temperaturas para o catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃. Na temperatura de 400°C observa-se uma formação acentuada de CO em detrimento do H₂, conforme também verificado no catalisador Pd/Al₂O₃. No entanto, a formação de CH₄ (~3 % mol) se mostrou bem menor neste caso em todas as temperaturas estudadas, evidenciando uma diminuição da reação de metanação, o que influencia diretamente na quantidade de hidrogênio produzido. Nas temperaturas subsequentes observa-se uma menor formação de CO quando comparado com o catalisador ausente de cério em sua formulação (Pd/Al₂O₃), atuando diretamente na reação de deslocamento (3) e produzindo mais hidrogênio. Nesse caso, a formação de hidrogênio possui uma relação direta com a temperatura, alcançando uma fração molar próxima a 65% em 800°C.

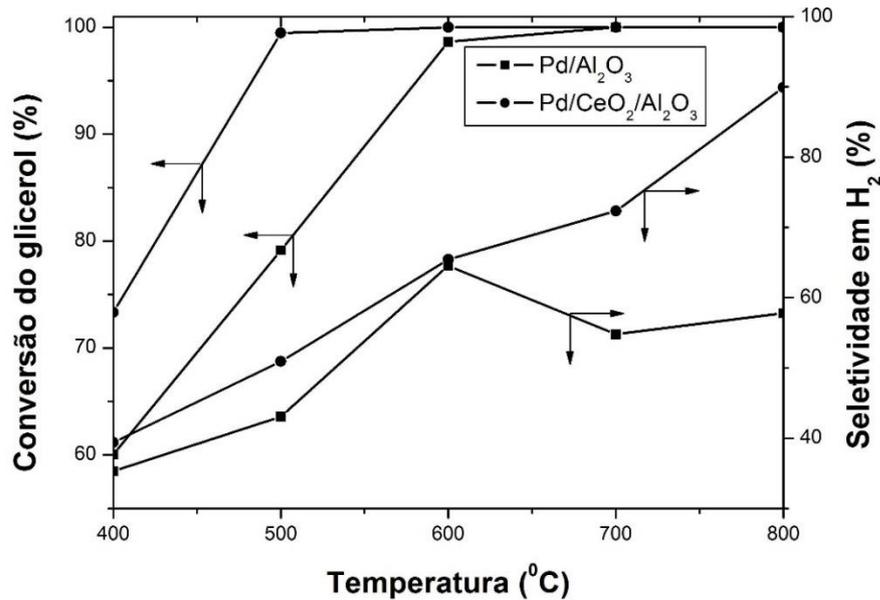


Figura 4 - Seletividade em hidrogênio e conversão do glicerol nos catalisadores em função da temperatura reacional.

Em vista dessas considerações, foi calculada a seletividade em hidrogênio para ambos os catalisadores nas diferentes temperaturas estudadas, apresentadas na Figura 4. De acordo com a equação proposta para o cálculo, a maior seletividade (100%) é obtida quando todo hidrogênio advém da reação majoritária de reforma a vapor. ($C_3H_8O_3 + 3 H_2O \rightarrow 7 H_2 + 3 CO_2$), visto que é a reação com maior relação molar H_2/CO_2 . Em vista dessas considerações, é de se esperar que o consumo por outras rotas reacionais, seja em fase gás ou líquida, leve à uma menor seletividade em H_2 . Para ambos os catalisadores a seletividade é relativamente baixa em temperaturas próximas a $400^\circ C$, evidenciando a presença de reações secundárias na fase gás e/ou líquida. De fato, conforme discutido anteriormente, nessa faixa produtos de desidratação do glicerol são observados, diminuindo a produção de hidrogênio. Para o catalisador $Pd/CeO_2/Al_2O_3$, a seletividade do hidrogênio possui uma relação direta com a temperatura reacional, visto que essa aumenta continuamente com o aumento da temperatura dentro da faixa estudada, atingindo um valor próximo a 90%. Para o catalisador Pd/Al_2O_3 , atinge um máximo em cerca de $600^\circ C$ (~65%) e depois decai até um valor relativamente estável (~57%). No entanto, em toda faixa de temperatura, a seletividade para o catalisador $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ foi maior quando comparado com Pd/Al_2O_3 , evidenciando mais uma vez o efeito do cério como promotor. Com relação à conversão do glicerol, nota-se uma completa conversão para ambos os catalisadores em temperaturas mais altas ($>600^\circ C$). No entanto, para o catalisador $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ a conversão é maior do que 70% em $400^\circ C$ e virtualmente completa em $500^\circ C$. Cabe ressaltar que a conversão calculada é uma conversão “global”, que abrange tanto o glicerol consumido na fase líquida, gerando produtos de desidratação, e o consumido diretamente via reforma a vapor, gerando diretamente os produtos gasosos, incluindo o hidrogênio, produto de interesse em questão. Sendo assim, em toda a faixa de temperatura estudada, o catalisador $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ possibilitou a obtenção de maiores quantidades de hidrogênio, vide sua maior conversão e seletividade. Dados referentes reacionais do sistema catalítico proposto, em especial $Pd/CeO_2/Al_2O_3$, são extremamente escassos na literatura. Adhikari et al. (2009) estudaram a atividade de diversos metais suportados em $\alpha-Al_2O_3$ e $CeO_2/\alpha-Al_2O_3$, incluindo catalisadores de paládio. Neste estudo, os pesquisadores obtiveram seletividades para o catalisador $Pd/CeO_2/\alpha-Al_2O_3$ da ordem de 70, 35 e 25%, para as respectivas temperaturas de 900, 800 e $700^\circ C$. Para o catalisador suportado somente na $\alpha-Al_2O_3$, esses valores foram de 30, 35 e 20%. No entanto, uma comparação mais conclusiva não é possível nesse caso, visto que o suporte utilizado e a composição da carga foram diferentes. Buffoni et al. (2009), ao comparar catalisadores de Ni suportados em $\alpha-Al_2O_3$ e

CeO₂/ α -Al₂O₃, verificaram que atividade catalítica ao decorrer na reação do catalisador suportado apenas na α -Al₂O₃ sofría uma continua desativação, ao passo que o catalisador contendo CeO₂ conseguiu manter a estabilidade durante 12 horas sob operação.

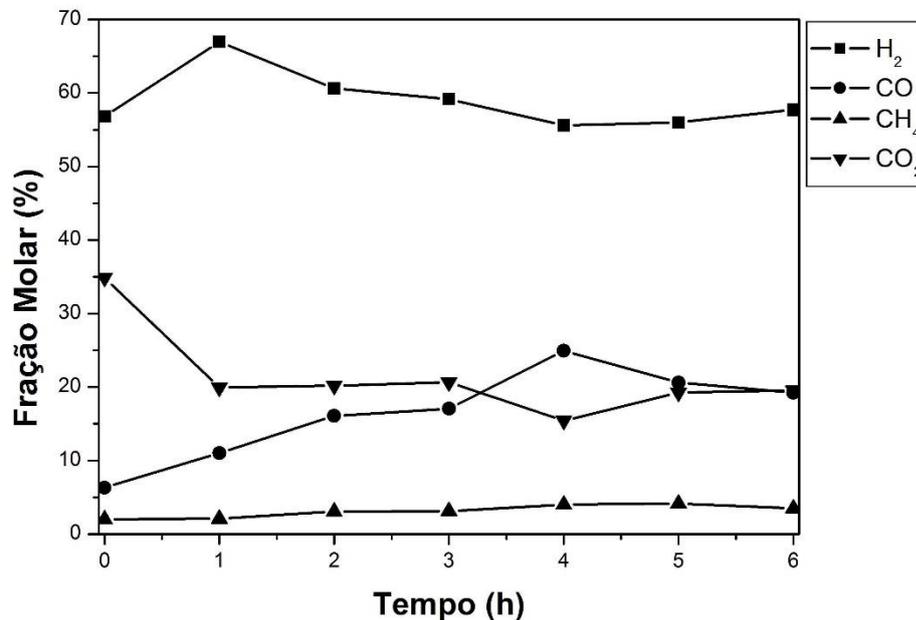


Figura 5 - Composição da fase gasosa (% molar) do catalisador Pd/Al₂O₃ ao longo do tempo reacional (T=600°C).

Com intuito de avaliar a operação dos catalisadores em fluxo contínuo (“time on stream”) foram realizados testes catalíticos a 600°C e monitorando as frações molares e conversão do glicerol ao longo de um determinado intervalo de tempo (Figuras 5 e 6). Essa temperatura foi escolhida pois, em ambos os catalisadores, a conversão de glicerol era virtualmente completa e a seletividade em hidrogênio apresentou valores relativamente elevados, conforme verificado anteriormente na Figura 4. Em ambos os catalisadores, a conversão do glicerol foi basicamente completa em toda a faixa de tempo verificada (não mostrada), indicando que os catalisadores se mantiveram estáveis dentro do período avaliado. No entanto, é necessário verificar as frações molares ao longo do tempo, visto que as reações principais e secundárias ocorrendo no meio reacional podem sofrer alterações em suas respectivas extensões, o que ocasionaria a modificação dessas frações, apesar da conversão de glicerol se manter constante (~100%).

Para o catalisador Pd/Al₂O₃ (Figura 5), flutuações mais pronunciadas apenas na primeira hora de reação, sendo que depois as frações molares tendem a se estabilizar, considerando também o erro de medida das análises. As frações molares de H₂, CO, CO₂ e CH₄ apresentaram valores médios de 59, 17, 21 e 3%, respectivamente. O catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ (Figura 6) apresenta flutuações menos pronunciadas nas frações molares quando comparadas com o Pd/Al₂O₃, o que é um fator extremamente desejável quando em operação industrial, visto a necessidade de menor flutuação no produto de interesse, no caso o hidrogênio. As frações molares de H₂, CO, CO₂ e CH₄ apresentaram valores médios de 63, 16, 19 e 2%, respectivamente.

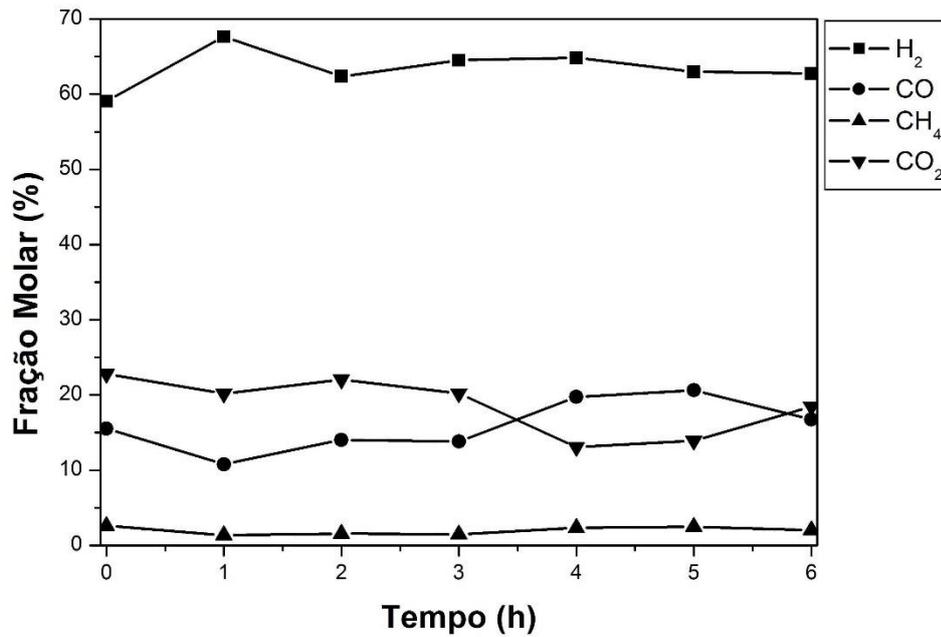


Figura 6 - Composição da fase gasosa (% molar) do catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ ao longo do tempo reacional (T=600°C).

A partir das composições molares ao longo do tempo em uma temperatura fixa (600°C) foram calculadas as seletividades aos intervalos de tempo correspondentes, apresentados na Figura 7. Ao longo de todo o tempo verificado o catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ apresentou valores maiores de seletividade. Além disso, sua seletividade em H₂ sofre acréscimos ao longo do tempo, indicando que este sistema catalítico se torna mais ativo ao longo da operação contínua, apresentando um valor médio de 75% durante o intervalo em questão. Para efeito de comparação, o catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou, nessa mesma faixa, uma seletividade média de 63%.

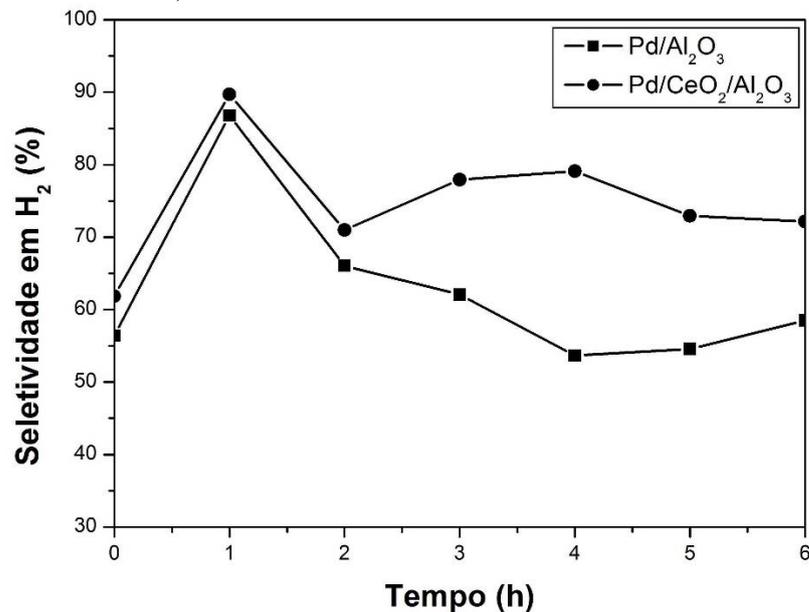


Figura 7 - Seletividade em hidrogênio nos catalisadores em função do tempo reacional (T=600°C).

5. Conclusão

No presente trabalho foram avaliadas as performances catalíticas de catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂/Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor do glicerol visando a obtenção de hidrogênio. A seletividade em hidrogênio se mostrou altamente dependente da temperatura, visto as diferentes reações que são favorecidas em determinada faixa de temperatura. Para o catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃, a seletividade em H₂ alcançou um valor próximo de 90% na temperatura de 800°C e para o sistema catalítico Pd/Al₂O₃, a seletividade máxima (~75%) ocorre na temperatura de 600°C. Em ambos os catalisadores, nessa condição, a conversão global de glicerol foi completa. No entanto, em toda a faixa de temperatura utilizada, o catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ apresentou a maior formação de hidrogênio, evidenciando o papel fundamental do cério no sistema catalítico, muito provavelmente devido à atividade na reação de deslocamento de vapor de água. Adicionalmente, os catalisadores preparados se mostraram ativos sob operação contínua na temperatura de 600°C, com o catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ apresentando menor flutuação na composição do gás de saída obtido.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e ao LabtecH (Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio/Escola de Química/UFRJ) por análises realizadas.

Referências

- Adhikari, S., Fernando, S. D., Haryanto, A. (2009). Hydrogen production from glycerol: an update. *Energy Conversion and Management*, 50 (10), 2600-2604. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.011>
- Ahmed, S., Kumar, R., Krumpett, M. (1999). Fuel processing for fuel cell power systems. *Fuel Cells Bull.*, 2(12), 4-7. doi: [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(00\)80122-4](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(00)80122-4)
- Aneggi, E., Leitenburg, C., Boaro, M., Fornasiero, P., Trovarelli, A. (2020). Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications. *Metal Oxides*, 45-108. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815661-2.00003-7>
- ANP: Anuário Estatístico 2021. Disponível em https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021-metadados-pdf-e-dados-abertos-csv/secao-4-2013-biocombustiveis/dados-abertos-csv/anuario-2021-dados_abertos-tabela4-12.csv, acessado em 08/12/2021.
- Anzelmo, B., Liguori, S., Mardilovich, I., Iulianelli, A., Ma, Y. H., Wilcox, J., Basile, A. (2018). Fabrication & performance study of a palladium on alumina supported membrane reactor: Natural gas steam reforming, a case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (15), 7713-7721. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.164>
- Barrios, C. E., Bosco, M. V., Baltanás, M. A., Bonivardi, A. L. (2015). Hydrogen production by methanol steam reforming: Catalytic performance of supported-Pd on zinc–cerium oxides nanocomposites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 262-275. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.030>
- Bepari, S., Kuila, D. (2019). Steam reforming of methanol, ethanol and glycerol over nickel-based catalysts-A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (36), 18090-18113.
- Buffoni, I. N., Pompeo, F., Gerardo F. P., Nichio, N. N. (2009). Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. *Catalysis Communications*, 10 (13), 1656-1660. doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.003>
- Charisiou, N. D., Siakavelas, G. I., Papageridis, K. N., Motta, D., Dimitratos, N., Sebastian, V., Polychronopoulou, K., Goula, M. A. (2020). The Effect of Noble Metal (M: Ir, Pt, Pd) on M/Ce₂O₃-γ-Al₂O₃ Catalysts for Hydrogen production via the steam reforming of glycerol. *Catalysts*, 10 (7), 790-816, doi: <https://doi.org/10.3390/catal10070790>

- Cheng, C. K., Foo, S. Y., Adesina, A. A. (2011). Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 178 (1), 25-33. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.011>
- Chiodo, V., Freni S., Galvagno, A., Mondello, N. Frusten, F. (2010). Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 381 (1-2), 1-7. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.039>
- Cornejo, A., Barrio, I., Campoy, M., Lázaro, J., Navarrete, B. (2017). Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1400-1413. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>
- Ebshish, A., Yaakob, Z., Taufiq-Yap, Y. H., Bshish, A., Shaibani, A. (2013). Catalytic Steam Reforming of Glycerol Over Cerium and Palladium-Based Catalysts for Hydrogen Production. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 10 (2), 21003-21007. Doi: <https://doi.org/10.1115/1.4023687>
- Faria, W. L. S., Dieguez, L. C., Schmal, M. (2008). Autothermal reforming of propane for hydrogen production over Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (1-2), 77-85. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.031>
- Faria, W. L. S., Perez, C. A. C., César, D. V., Dieguez, L. C., Schmal, M. (2009). In situ characterizations of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of propane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (1-2), 217-224. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.001>
- Le Valley, T. L., Richard A. R., Fan, M. (2014). The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (30), 16983-17000. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>
- Lima, D. S., Calgaro, C. O., Lopez, O. W. P. (2019). Hydrogen production by glycerol steam reforming over Ni based catalysts prepared by different methods. *Biomass and Bioenergy*, 130, 105358. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105358>
- Luo, Y., Wu, Y., Li, B., Mo, T., Li, Y., Feng, S. P., Qu, J., Chu, P. K. (2021). Development and application of fuel cells in the automobile industry. *Journal of Energy Storage*, 42, 103124. doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103124>
- Menezes, J. P. S. Q., Dias, A. P. S., Silva, M. A. P., Souza, M. M. V. M. (2020). Stability of Ni catalysts promoted with niobia for butanol steam reforming. *Biomass and Bioenergy*, 143, 105882. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105882>
- Muthukumar, M., Rengarajan, N., Velliyangiri, B., Omprakas, M. A., Rohit, C. B., Raja, U. K. (2021). The development of fuel cells electric vehicles – A review. *Materials Today Proceedings*, 45 (2), 1181-1187. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.679>
- Pompeo, F., Santori, G. F., Nichio, N. N. (2011). Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 172 (1), 183-188. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.001>
- Pradima, J., Kulkarni, M. R., Archana. (2017). Review on enzymatic synthesis of value added products of glycerol, a by-product derived from biodiesel production. *Resource Efficient Technologies*, 3 (4), 394-405. doi: <https://doi.org/10.1016/j.refit.2017.02.009>
- Roslan, N. A., Abidin, S. Z., Asmida, I., Vo, D. V. N. (2020). A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions. *International Journal of Hydrogen Production*, 45 (36), 18466-18489. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.211>
- Senseni, A. Z., Rezaei, M., Meshkani, F. (2017). Glycerol steam reforming over noble metal nanocatalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 360-366. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.020>
- Wang X., Li M., Wang M., Wang H., Li S., Wang S., Ma X. (2009). Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. *Fuel*, 88 (11), 2148-2153.
- Wang, Y., Li, N., Chen, M., Liang, D., Li, C., Liu, Q., Yang Z., Wang J. (2021). Glycerol steam reforming over hydrothermal synthetic Ni-Ca/attapulgitite for green hydrogen generation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, in press. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.11.004>