



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA - UFU
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQUI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



EFEITO DO pH DA CARGA REACIONAL NA REFORMA EM FASE LÍQUIDA DO SORBITOL EM CATALISADOR Pt-Re SUPORTADO EM CARBONO

Wender Santana Carvalho

Uberlândia, 29 de Julho de 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA - UFU
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQUI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**EFEITO DO pH DA CARGA REACIONAL
NA REFORMA EM FASE LÍQUIDA DO
SORBITOL EM CATALISADOR Pt-Re
SUPORTADO EM CARBONO**

**Autor: Wender Santana Carvalho
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química,
área de concentração em Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos Químicos

Uberlândia, 29 de Julho de 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

C331e Carvalho, Wender Santana, 1984-

Efeito do pH da carga reacional na reforma em fase líquida do sorbitol em catalisador Pt-Re suportado em carbono / Wender Santana Carvalho. - 2011.

80 f. : il.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses.2. Biocombustíveis - Teses.3. Sorbitol - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

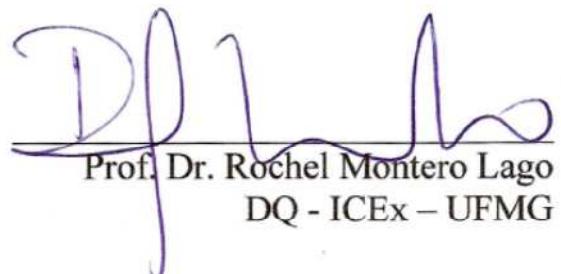
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29/07/2011

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador – FEQUI – UFU



Prof. Dr. Rochel Montero Lago
DQ - ICEx - UFMG



Prof. Dr. Edu Barbosa Arruda
FACIP – UFU

Dedicado aos meus pais por todo apoio dado durante toda minha vida, por todos os sacrifícios feitos para que eu pudesse realizar meu sonho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ricardo Reis Soares pela orientação e incentivo dados ao longo desses anos.

A todos os professores e funcionários da FEQUI-UFU pela inestimável contribuição não só na minha formação profissional, mas pessoal.

Aos amigos do Laboratório de Processos Catalíticos da FEQUI, principalmente a Marcos Napolitano, da qual a ajuda foi imprescindível para a conclusão desse trabalho.

A Patrícia, por todo apoio, não só nesse trabalho, mas durante toda minha vida.

A Jéssika, pela ajuda, tanto nesse trabalho quanto em todos os momentos passados nesses últimos anos.

A todos que de forma direta ou indireta colaboraram na execução deste trabalho.

A CABOT pelo fornecimento do carbono.

Ao **CNPq** pelo auxílio financeiro na forma de bolsa para execução desse estudo.

A PETROBRÁS (contrato 0050.0031886.07-2).

A FAPEMIG via projeto TEC-APQ-02487-08, pelo apoio financeiro.

O estudo, a busca da verdade e da beleza são domínios em que nos é consentido sermos crianças por toda a vida

Albert Einstein

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 SORBITOL.....	5
2.1.1 Derivados do sorbitol	6
2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE HIDROCARBONETOS OXIGENADOS.....	9
2.2.1 Processo de reforma em fase líquida.....	10
2.3 CATALISADORES BIMETÁLICOS Pt-Re.....	27
2.4 UTILIZAÇÃO DE CARBONO COMO SUPORTE.....	31
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES.....	32
2.5.1 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	32
2.5.2 Quimissorção.....	37
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NO PREPARO DOS CATALISADORES	40
3.2 GASES E REAGENTES UTILIZADOS NOS TESTES CATALÍTICOS E TESTES DE CARACTERIZAÇÃO	40
3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	41
3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS TESTES CATALÍTICOS.....	41
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.5.1 Preparação dos Catalisadores	43
3.5.2 Preparo do Reator	43
3.5.3 Teste Catalítico	44
3.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO	45
3.6.1 Análise dos Produtos na Fase Gasosa	45
3.6.2 Análise dos Produtos na Fase Líquida	48
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	50
3.7.1 Redução a Temperatura programada	50
3.7.2 Determinação do Tamanho e da Dispersão da Partícula Metálica	52

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	54
4.1.1 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	54
4.1.2 Quimissorção de CO	56
4.2 TESTES CATALÍTICOS	57
4.2.1 Testes em pH 6,5	57
4.2.2 Testes em pH 10.....	62
4.2.3 Testes em pH 3	67
4.2.4 Efeito do pH da carga reacional	71
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES	75
5.1 CONCLUSÃO	75
5.2 SUGESTÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
APÊNDICES.....	i

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Composição da matriz energética (IEA-Mundo; MME-Brasil)	1
Figura 2.1 - Molécula de sorbitol	5
Figura 2.2 – Rota industrial do sorbitol (de Oliveira et al., 2009)	6
Figura 2.3 - Derivados do sorbitol (de Oliveira et al., 2009).	7
Figura 2.4 - Biorrefinaria integrada para a produção de combustíveis (DUMESIC et al., 2006).	9
Figura 2.5 - Estratégia atual para a produção de combustíveis líquidos utilizando a biomassa(DUMESIC et al., 2006).....	10
Figura 2.6 - Rotas para a produção de alcanos a partir do sorbitol utilizando catalisadores metálicos e componentes ácidos (DUMESIC et al., 2006).	11
Figura 2.7 - Desidrogenação do sorbitol catalisada pelo sitio ativo do catalisador (MONTASSIER et al.,1984).	13
Figura 2.8 - Equilíbrio ceto-enol catalisado pela base (MONTASSIER et al.,1984).....	13
Figura 2.9 - Aldolização reversa catalisada por uma base (MONTASSIER et al.,1984).	13
Figura 2.10 - Mecanismo de quebra das ligações C-C e C-O durante a hidrogenólise do sorbitol (adaptado de MONTASSIER et al., 1984).....	14
Figura 2.11 - Representação esquemática da sequência de reação usada para gerar compostos orgânicos monofuncionais a partir do processamento catalítico de sorbitol ou glicose, fornecendo uma plataforma para a produção de transportes de combustíveis líquidos. (Kunkes et al., 2008).	14
Figura 2.12 - Seletividades de Carbono para pressões entre 18 e 27 bar e temperaturas entre 483 e 523 K (KUNKES et al., 2008).....	16
Figura 2.13 - Seletividades de Carbono para vazões de alimentação entre 0,04 e 0,16 cm ³ min ⁻¹ a 27 bar e 503 K (KUNKES et al., 2008).....	16

Figura 2.14 - Processo de produção de hexano a partir do sorbitol via desidratação e hidrogenação (DUMESIC et al., 2009).....	19
Figura 2.15 - Taxa de produção x taxa de alimentação (DUMESIC et al., 2009).....	20
Figura 2.16 - Distribuição de carbono x WHSV (DUMESIC et al., 2009).....	20
Figura 2.17 - Produção de alcanos x WHSV (DUMESIC et al., 2009)	21
Figura 2.18 - Taxa de produção de compostos monofuncionais x WHSV (DUMESIC et al., 2009).....	21
Figura 2.19 - Balanço de energia para a conversão de glicose e H ₂ (DUMESIC et al., 2009).22	
Figura 2.20 - Mecanismo da reação de desidrogenação e aldolização reversa do sorbitol (HUBER et al., 2010)	24
Figura 2.21 - Mecanismo de desidratação do sorbitol (HUBER et al., 2010).....	25
Figura 2.22 - Principais mecanismos de reação da hidrodesoxigenação do sorbitol (HUBER et al., 2010)	25
Figura 2.23 - Perfis de Redução à Temperatura Programada para os catalisadores 5% Pt/C Pt-Re(2:1), Pt-Re(1:1) e Pt-Re(1:2). (TOLEDO L. C., 2010).....	26
Figura 2.24 - Frequência de reação em função da Temperatura para catalisadores Pt/C (▲), Pt-Re (10:1)/C (●), Pt-Re(1:1)/C (■) e Pt-Re (1:2)/C (◆) (SIMONETTI et. al. 2007).....	29
Figura 2.25 - Representação esquemática para o efeito de espécies de Re-OH sobre as propriedades catalíticas de catalisadores Pt-Re para reforma de hidrocarbonetos oxigenados (Adaptado de KUNKES et al., 2008).	31
Figura 2.26 - Perfis de redução de diferentes catalisadores de Pt-Ru suportados em carbono: (a) 2% em massa de Pt/XC72R; (b) 2% em massa de Pt-0,52% em massa de Ru/ XC72R; (c) 2% em massa de Pt-1,03% em massa de Ru/XC72R; (d) 2% em massa de Pt-2,03% em massa de Ru/XC72R; (e) 2% em massa de Ru/XC72R (Adaptado de ZHANG et al.,2004).	33
Figura 2.27 - Perfis de RTP para catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃ e Re/Al ₂ O ₃ (Adaptado de ZHANG et al.,2004).	34
Figura 2.28 - Perfis de RTP de catalisadores Pt-Re/Al ₂ O ₃ preparado por redução catalítica e ativação por calcinação-redução e método de redução direta (Adaptado de ZHANG et al.,2004).	35

Figura 2.29 - Perfis de redução à temperatura programada para catalisadores 5% Pt/C, 5% Re/C e bimetálicos Pt-Re/C (SIMONETTI et al., 2007).....	36
Figura 3.1 - Representação esquemática da unidade de reforma líquida.	41
Figura 3.2 - Unidade Experimental da Reforma Líquida.	42
Figura 3.3 - Representação esquemática do reator.....	43
Figura 3.4 - Parte da Unidade da Reforma Líquida – Reator e Forno.....	44
Figura 3.5 - Rampa de Temperatura para a reação dos catalisadores utilizados.....	45
Figura 4.1 - Perfis de Redução à Temperatura Programada para os catalisadores monometálicos 10% Pt/C, 10%Re/C e bimetálico 10% Pt-Re(1:1)/C	55
Figura 4.2 - Conversão global (X_{T_2}) pra os catalisadores 10%PtRe(1:1)/C, 10%Pt/C e 10%Re/C em pH neutro.....	58
Figura 4.3 - Conversão Global de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C, 350°C e 235°C em pH neutro	59
Figura 4.4 - Conversão em Fase Gasosa de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C, 250°C e 235°C em pH neutro	59
Figura 4.5 - Efeito da velocidade espacial na conversão total de sorbitol em pH 6,5 e 265°C	61
Figura 4.6 - Conversão Global de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 10	63
Figura 4.7 - Conversão em Fase Gasosa de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 10	63
Figura 4.8 - Efeito da velocidade espacial na conversão total de sorbitol em pH 10 e 265°C.	65
Figura 4.9 - Conversão Global de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 3	67
Figura 4.10 - Conversão em Fase Gasosa de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 3	67
Figura 4.11 - Efeito da velocidade espacial na conversão total de sorbitol em pH 3 e 265°C.	69
Figura 4.12 - Principais rotas para a produção de alcanos a partir do sorbitol (HUBER et al. 2004).....	74

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Influência da temperatura para várias condições de pH e pressão de hidrogênio (MONTASSIER et al., 1984)	12
Tabela 2.2 - Distribuição molar de carbono (mol%) para a conversão de sorbitol sobre 10% (m/m) PtRe/C, variando-se a temperatura e a pressão (KUNKES et al., 2008).	17
Tabela 2.3 - Distribuição molar de carbono (mol%) para a conversão de sorbitol sobre 10% (m/m) PtRe/C, variando-se a velocidade espacial (KUNKES et al., 2008).	17
Tabela 2.4 - Resultados de tamanho de partícula relacionados com TOFs de conversão de glicerol para fase gasosa e líquida e energia de ativação para CO (FERREIRA, D. M., 2009).	23
Tabela 2.5 - Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH ₄ , Etileno(C2=), Etano(C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)) (FERREIRA, D. M., 2009).	24
Tabela 2.6 - Propriedades dos catalisadores (Adaptado de SIMONETTI et. al., 2007).....	38
Tabela 2.7 - Quimissorção de CO de catalisadores Selecionados(Adaptado de KUNKES et al., 2009).....	39
Tabela 4.1 – Razão H ₂ /Metal para os catalisadores estudados	55
Tabela 4.2 - Resultados de Quimissorção de CO	56
Tabela 4.3 - Efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 6,5 e WHSV de 4h ⁻¹	60
Tabela 4.4 – Efeito da temperatura na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 6,5 e WHSV 4h ⁻¹	60
Tabela 4.5 - Efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 6,5 e 265°C.....	61
Tabela 4.6 – Efeito da velocidade espacial de alimentação na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C em pH 6,5	62

Tabela 4.7 - Efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 10 e WHSV de 4h^{-1}	64
Tabela 4.8 - Efeito da temperatura na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 10 e WHSV 4h^{-1}	64
Tabela 4.9 - Efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 10 e 265°C	65
Tabela 4.10 - Efeito da velocidade espacial de alimentação na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C em pH 10	66
Tabela 4.11 - Efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/Cem pH 3 e WHSV de 4h^{-1}	68
Tabela 4.12 - Efeito da temperatura na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 3 e WHSV 4h^{-1}	69
Tabela 4.13 - Efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 3 e 265°C	70
Tabela 4.14 - Efeito da velocidade espacial de alimentação na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C em pH 3	70
Tabela 4.15 - Conversão Global média ($(X_S)_{T1}$ e $(X_S)_{T2}$) nos pHs 6,5, 10 e 3, variando-se a velocidade espacial da alimentação	71
Tabela 4.16 - Seletividade e Rendimento de H_2 da reação com 10%PtRe(1:1)/C nos pHs 3, 6,5 e 10:	72

Lista de Abreviaturas

$(F_S)_0$ – vazão molar de entrada do sorbitol [mol/h];

X_{sorb} – fração mássica de sorbitol na entrada [m/m];

\dot{m}_{sorb} - vazão mássica de entrada do sorbitol [g/h];

PM_{sorb} - peso molecular do sorbitol [g/mol].

F_T – vazão molar total de saída da reação [mol/h];

P_{atm} – pressão atmosférica [atm];

\dot{V} - vazão volumétrica de saída [ml/h];

R – constante dos gases ideais [l.atm/mol.K];

T_{amb} – temperatura ambiente [K];

$(Y_i)_{\text{FG}}$ - rendimento do produto “i” na fase gasosa(%);

$(n_C)_i$ – número de carbonos do produto “i”;

$(n_C)_R$ – número de carbonos do reagente (no caso do sorbitol, 6);

F_i – vazão molar de saída do produto “i” [mol/h];

$(S_i)_{\text{FG}}$ – seletividade do produto “i” na fase gasosa (%);

Y_{H_2} - Rendimento de hidrogênio (%);

$(n_H)_i$ - número de átomos de hidrogênio na molécula de H_2 ;

$(n_H)_S$ - número de átomos de hidrogênio no sorbitol;

$(X_S)_{\text{FG}}$ – conversão na fase gasosa (%);

m_i - massa do componente “i” no dreno [g];

m_T – massa total do dreno [g];

$(F_i)_L$ – vazão molar do componente “i” durante Δt [mol/h];

Δt – intervalo de tempo entre os drenos [h];

$(Y_i)_{\text{FL}}$ – rendimento do produto “i” na fase líquida (%);

$(S_i)_{\text{FL}}$ – seletividade do produto “i” na fase líquida;

$(X_S)_{\text{FL}}$ – conversão de sorbitol na fase líquida (%);

$(X_S)_{T1}$ – conversão global de sorbitol usando somente os produtos (%);

$(X_S)_{T2}$ – conversão global do sorbitol calculado através do reagente drenado (%).

WHSV – velocidade espacial horária mássica [h^{-1}];

m_{cat} – massa do catalisador [g];
 $(S_i)_N$ – seletividade normalizada (%);
N_{óxido} - massa do óxido na amostra dividida pela massa molar do mesmo [g];
 n_{H_2} - número de moles de H₂ estequiométricos da reação [mol];
N_T – consumo teórico de hidrogênio [mol];
 $N_{R(moles)}$ - número de mols de H₂ reais consumidos [mol];
 A_{CuO}^{Pulso} - área do pulso do CuO [m²];
 A_{cat}^{TPR} - área do RTP do catalisador [m²];
 n_{CuO} - número de moles de CuO [mol];
 A_{CuO}^{TPR} - área do RTP do CuO [m²];
 A_{cat}^{Pulso} - área do pulso do catalisador [m²];
%MDISP - Dispersão do Metal (%);
SF_{CALC} - Fator estequiométrico usualmente adotado como 1 para CO e 2 para H₂;
% Peso 1 - % da massa da amostra do primeiro metal [g];
% Peso 2 - % da massa da amostra do segundo metal [g];
% Peso 3 - % da massa da amostra do terceiro metal [g];
W₁ - peso atômico do primeiro metal [g/mol];
W₂ - peso atômico do segundo metal [g/mol];
W₃ - peso atômico do terceiro metal [g/mol];
V - volume de gás ativo quimisorvido (cm³/g nas CNTP) determinado na monocamada;
D_m - Dispersão do metal (%);
 A_{sm} - Área ativa por grama de metal [m²];
 ρ - Densidade do metal [g/m³];
D/HFL – desidratação/hidrogenação em fase líquida.

Resumo

Com o crescimento econômico mundial e a grande preocupação com a qualidade de vida da sociedade e do planeta, é necessário a busca por novas tecnologias para a geração de energia, que façam uso dos recursos naturais renováveis de forma eficiente. Apontado como uma das 12 moléculas-chaves mais promissoras a serem usadas em futuras biorrefinarias, o sorbitol aparece como uma alternativa para geração de produtos de maior valor agregado, como combustíveis líquidos, gás de síntese, alcanos leves e insumos químicos. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo principal contribuir para um melhor entendimento da reação de reforma em fase líquida do sorbitol a altas pressões utilizando catalisadores metálicos. Primeiramente foi realizada a redução do catalisador, na qual se utilizou uma rampa de temperatura iniciando à temperatura ambiente até atingir 400°C em um período de 10 horas, permanecendo nesta temperatura por 2 horas e diminuindo em 15 minutos para a temperatura de reação. Utilizou-se fluxo de hidrogênio de vazão igual a 30 ml.min⁻¹ na ausência de pressão. Para a reação, foi utilizada uma solução de alimentação de 20% de sorbitol em água nos pHs 6,5, 10 e 3, um fluxo de argônio, utilizado como gás de arraste, de 10 ml.min⁻¹, temperaturas de 250 e 265°C e pressões de 42 e 54 bar respectivamente, mantendo o sistema reacional a um bar acima do ponto de bolha. O perfil de redução do catalisador 10% Pt/C mostrou a presença de dois principais picos distintos, indicando a possibilidade de formação de espécies mais facilmente redutíveis. O perfil de redução do catalisador 10%Re/C indicou baixo consumo de hidrogênio, demonstrando que o rênio foi parcialmente reduzido. Já o catalisador bimetálico 10%PtRe(1:1)/C teve seu perfil de redução modificado após a adição de rênio, indicando uma forte interação entre os átomos de Pt e Re. Experimentos de quimissorção de CO mostraram que a adição de rênio provoca um aumento da dispersão da platina, resultando na formação de ligas para os catalisador de Pt-Re/C. Observando-se os resultados dos testes catalíticos em meio neutro pode-se concluir que para as mesmas condições de temperatura, pressão, WHSV e mantendo-se o pH da solução de alimentação em torno de 6,5, o catalisador bimetálico 10%PtRe(1:1)/C apresentou um rendimento muito superior na conversão do sorbitol em relação aos catalisadores monometálicos 10%Pt/C e 10%Re/C. Nos testes com pH 10, observou-se que a conversão, tanto global quanto gasosa, foi maior que a obtida nos testes com pH 6,5 comparando os testes na mesma temperatura. Também foi constatado um rendimento de hidrogênio considerável, principalmente se comparado aos valores obtidos nos testes com pH 6,5, o que pode ser justificado pela adição de KOH a solução de alimentação. Já nos testes com pH 3, houve uma diminuição tanto na conversão global quanto na fase gasosa com a diminuição da temperatura assim como ocorreu nos testes com pH 6,5 e 10. Notou-se também um rendimento de hidrogênio baixo para todas as temperaturas estudadas. O aumento na velocidade espacial provoca uma diminuição na conversão em todos os pHs estudados, o que denota a ocorrência de um regime cinético no sistema reacional. Em pH 6,5 ocorreu a formação principalmente de CO₂, etano, propano e butano na fase gasosa e 1,4-Sorbitano na fase líquida. O aumento do pH levou a uma maior seletividade a CO₂ propano e etano, bem como um aumento no rendimento de hidrogênio, indicando reações de D/HFL. Já em pH 3, há um aumento na seletividade da fase líquida, produzindo principalmente isossorbita, 1,4-Sorbitano e 1,4-Manitano, denotando a ocorrência de reações de desidratação.

Palavras-chave: Reforma em fase líquida; sorbitol; biocombustíveis.

Abstract

With global economic growth and the huge concern about the quality of life in society and the planet, it is necessary to search for new technologies for power generation, making use of renewable natural resources efficiently. Regarded as one of the 12 most promising building block chemicals to be used in future biorefineries, sorbitol is an alternative to generate higher value added products such as liquid fuels, syngas, light alkanes and chemical inputs. Thus, this study aimed at contributing to a better understanding of the reforming reaction in liquid phase of sorbitol at high pressures using metal catalysts. The starting point was the reduction of the catalyst, which used a temperature ramp starting at room temperature until it reaches 400 ° C over a period of 10 hours, kept at this temperature for 2 hours and 15 minutes for decreasing the reaction temperature. Were used hydrogen stream flow equal to 30 ml.min⁻¹ in the absence of pressure. For the reaction, were used a feeding solution of 20% sorbitol in water at pH 6,5, 10 and 3, a flow of argon, used as a carrier gas of 10 ml.min⁻¹, temperatures of 250 and 265 ° C and pressures of 42 and 54 bar respectively, keeping the reaction system to a bar above the bubble point. The reduction profile of the catalyst 10%Pt/C showed the presence of two major distinct peaks, indicating the possibility of formation of species more easily reducible. The reduction profile of the catalyst 10%Re/C showed low hydrogen consumption, indicating that rhenium was partially reduced. Since the bimetallic catalyst 10%PtRe(1:1)/C was modified to reduce their profile after the addition of rhenium, indicating a strong interaction between the atoms of Pt and Re. CO chemisorption experiments show that the addition of rhenium increased the dispersion of platinum, resulting in the formation of alloy catalyst for Pt-Re/C. Observing the results of catalytic tests in pH 6,5 can be concluded that for the same conditions of temperature, pressure, WHSV and maintaining the pH of the solution supply around 6.5, the bimetallic catalyst 10%PtRe(1:1)/C has a much higher yield in the conversion of sorbitol monometallic catalysts compared to 10%Pt/C and 10%Re/C. In tests with pH10, it was observed that the conversion, both globally and gas was higher than that obtained in the tests compared with neutral pH tests at the same temperature. The study also found a significant hydrogen yield, especially compared to the values obtained in tests with pH 6,5, which can be justified by the addition of KOH solution supply. Already in the tests with pH 3, there was a decrease in both the overall conversion in the gas phase and with decreasing temperature as occurred in the tests with pH 6,5 and 10. It also showed a low income for all temperatures studied. The increase in space velocity causes a decrease in conversion at all pHs studied, which indicates the occurrence of a kinetic regime in the reaction system. At pH 6.5 the formation was mainly CO₂, ethane, propane and butane in the gas phase and 1,4-Sorbitan in the liquid phase. Increasing the pH led to greater selectivity to CO₂ propane and ethane, as well as an increase in hydrogen yield, indicating reactions of APDH. Under acid conditions, there was an increase in selectivity of the liquid phase, mainly producing isosorbide, 1,4-sorbitan and 1,4-Mannitan, denoting the occurrence of dehydration reactions.

Keywords: Liquid phase reform; sorbitol; biofuels

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A demanda projetada de energia no mundo aumentará 1,7% ao ano, de 2000 a 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas de petróleo por ano, de acordo com o cenário base traçado pelo Instituto Internacional de Economia (**KLASS, 2003**). Nessas condições, os combustíveis fósseis responderiam por 90% do aumento projetado na demanda mundial, até 2030.

Entretanto, o esgotamento progressivo das reservas mundiais de petróleo é uma realidade cada vez menos contestada. A British Petroleum, em seu estudo “*Revisão Estatística de Energia Mundial de 2004*”, afirma que atualmente as reservas mundiais de petróleo durariam em torno de 41 anos, as de gás natural, 67 anos.

A matriz energética mundial tem participação total de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo, 23% de carvão e 21% de gás natural (**Figura 1.1**). O Brasil se destaca entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética.

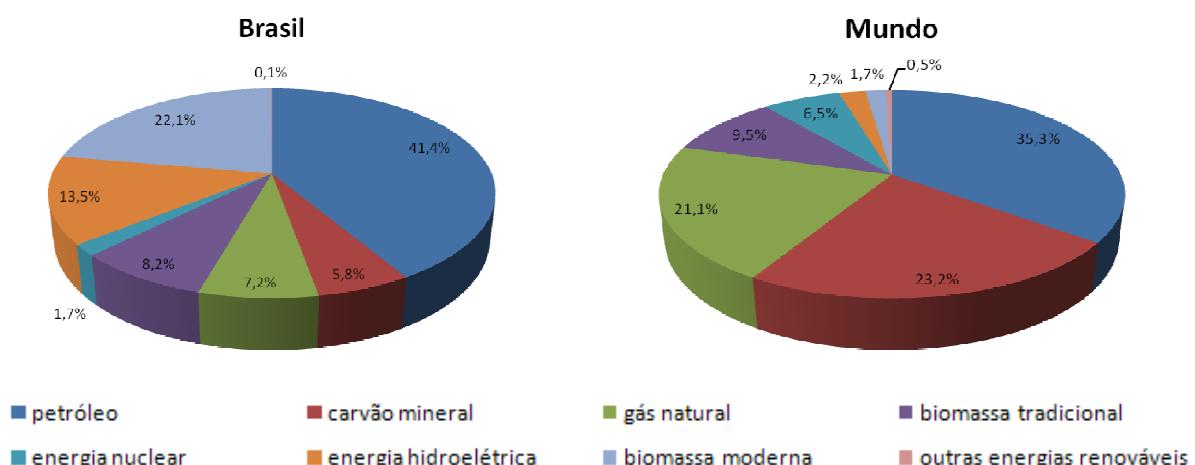


Figura 1.1 - Composição da matriz energética (IEA-Mundo; MME-Brasil)

O uso da biomassa existente na geração de energia tem despertado um grande interesse de grandes empresas. Mas é preciso de alternativas tecnológicas para a geração de energia (combustíveis) e produtos químicos, já que apenas uma pequena fração da biomassa

total é utilizada para a geração do etanol (sacarose da cana-de-açúcar) e biodiesel (óleos vegetais).

Enquanto tecnologias vêm sendo desenvolvidas a mais de cinquenta anos para o processo de refino de produtos de origem fóssil, ainda não se domina uma forma eficiente de utilizar a biomassa para a produção de combustíveis e insumos químicos. Apesar do fato da catálise heterogênea ter sido a espinha dorsal da indústria química e petroquímica, poucos processos de biorrefino a utilizam. Isso pode ser explicado pelo fato de que o processo utilizando biomassa tem uma menor estabilidade térmica e um alto grau de funcionalidade (tipicamente advindo de sua natureza hidrofílica), requerendo condições de reação únicas, como o processo de reforma em fase líquida (**DUMESIC et al., 2006**).

Vários estudos vêm sendo feitos a fim de se obter compostos de alto valor agregado oriundos da biomassa, identificando grupos de promissores produtos químicos provenientes de açúcares e materiais que poderiam servir como propulsor econômico para uma biorrefinaria. Ao integrar a produção desses bioproductos de maior valor ao combustível para o processo, a rentabilidade e a produtividade geral será melhorada, tornando-o mais atrativo para novas empresas, o que contribui para o desenvolvimento do setor. Maior produtividade e eficiência e, por conseguinte, uma redução nos custos de produção, também podem ser alcançados por meio de operações que reduzam o gasto energético, maximizando a utilização de todos os componentes de matérias-primas, subprodutos e resíduos (**U.S. Department of Energy, 2004**).

Uma alternativa para as futuras biorrefinarias pode ser a formação, numa primeira etapa, de moléculas menores derivadas da biomassa, como o sorbitol, e em seguida reformadas para gerar combustíveis (H_2 , diesel, gasolina, DME) ou insumos químicos. Tal produção pode ser realizada através da reforma em fase líquida, o que representa muitas vantagens, como: menor custo energético, pois não é necessária a vaporização da água e maior eficiência na recuperação de calor por troca líquido/líquido. Como a formação desses combustíveis é oriunda de um processo relativamente simples, é possível ter um produto com um preço bastante competitivo (**DUMESIC et al., 2006**).

Por ser uma matéria-prima de baixo custo, sendo facilmente obtido industrialmente a partir da hidrogenação do açúcar invertido, o sorbitol é bastante utilizado para os mais diversos fins comerciais e científicos, como na indústria farmacêutica, sendo usado como excipiente em comprimidos, na medicina, como diurético osmótico, na indústria alimentícia,

para a fabricação de pastilhas, na síntese de ligantes quirais entre outros. A importância e a aplicabilidade desse composto são motivações suficientes para periodicamente serem revistos os avanços que foram alcançados e para que novas rotas sejam estudadas.

MONTASSIER et al. (1984), estudaram catalisadores de rutênio, mostrando a influência do pH e da temperatura em testes catalíticos. Eles observaram que em meio básico, a principal reação é a de aldolização reversa, formando uma mistura de produtos contendo entre dois e três carbonos independentes da temperatura. Em meio neutro, os autores observaram que o abaixamento da temperatura conduz a um crescimento da seletividade para hidrogenólise do sorbitol no meio da cadeia, obtendo glicerol e propilenoglicol como produtos principais.

DUMESIC et al. (2006) estudaram a influência do pH na produção de alcanos (C1 a C6), pela desidratação/hidrogenação em fase líquida (D/HFL) do sorbitol, utilizando 4%Pt/SiO₂ – Al₂O₃ como catalisador, uma alimentação de 5% (m/m) de sorbitol em água a 265°C e 57,6 bar nos pHs 7, 3 e 2. Foi observado que a seletividade a alcanos mais pesados aumenta com a diminuição do pH.

KUNKES et al. (2008) estudaram a influência da temperatura, da pressão e do WHSV na reforma do sorbitol, utilizando 10% Pt-Re (1:1)/C como catalisador, uma solução de 60% (m/m) de sorbitol em água; temperaturas entre 210°C e 250°C, pressões entre 18 bar e 27 bar e WHSV entre 0,6 h⁻¹ e 2,4 h⁻¹. Os autores concluíram que um aumento da pressão provoca uma maior seletividade para alcanos. Já um aumento na temperatura aumenta a seletividade a espécies em fase gasosa e um aumento na velocidade espacial acarreta em uma diminuição na produção de alcanos.

DUMESIC et al. (2009) investigaram o comportamento dos catalisadores 2% e 4% Pt/Nb₂O₅ Pt/NbOPO₄ e Pt / SiO₂ – Al₂O₃ numa reação de D/HFL do sorbitol, utilizando uma alimentação de 25% (m/m) de sorbitol em água a 255°C, 54 bar e WHSV variando entre 0,5h⁻¹ e 4h⁻¹. Foi observado que a taxa de produção de alcanos diminui quando a velocidade espacial aumenta. Além disso, os catalisadores que utilizam nióbio como suporte apresentam uma maior produtividade de alcanos em relação aos de sílica-alumina em todas as taxas de alimentação.

FERREIRA, D. M. (2009), estudou o efeito do pH na reforma em fase gasosa do glicerol à pressão atmosférica, variando-se a temperatura de reação (275-350°C), o tempo de residência médio (WHSV = 33, 66, 99 min⁻¹) e o pH da solução aquosa de glicerol (30% em

peso) de alimentação (3 e 10). Os testes catalíticos para a mudança do pH da solução mostraram-se mais seletivos para gás (CO) em meio básico. Paralelamente a formação de CO, observou-se a produção de acetol que foi favorecida em diversas situações: em vazões (WHSV) elevadas e/ou baixas conversões e em meio ácido, mediante a adição de ácido inorgânico. Por outro lado, o aumento da seletividade a acetol é maior, percentualmente em meio básico em relação ao ácido.

HUBER et al. (2010) identificaram as reações intermediárias e o mecanismo de reação da reforma em fase líquida do sorbitol utilizando o catalisador 4% Pt / SiO₂ – Al₂O₃, uma alimentação de 5%(m/m) de sorbitol em água a 245°C, 29 bar e WHSV variando de 0,73h⁻¹ a 11,64h⁻¹. Os autores chegaram a conclusão de que a conversão de sorbitol aumenta quase linearmente a medida que a velocidade espacial diminui. Além disso, há um aumento na seletividade de compostos C2-C6 na fase gasosa a medida que a velocidade espacial diminui.

TOLEDO L. C. (2010), variou o WHSV e teor de Re, avaliando, portanto a influência deste sobre os catalisadores de Pt, a estabilidade, atividade e a seletividade. Foi utilizada uma solução aquosa de alimentação de glicerol 80 % m/m, temperatura de 275 °C, e pressão 30 bar e WHSV de 5,6h⁻¹, 9,4h⁻¹ e 18,2h⁻¹, tendo sido formado principalmente 1,2-propilenoglicol.

Portanto, esse trabalho tem por objetivo estudar o processo catalítico de conversão do sorbitol a alcanos leves, combustíveis líquidos, gás de síntese e insumos químicos a altas pressões através da reforma líquida, avaliando a influência da temperatura de reação, do pH da carga reacional, da vazão volumétrica de alimentação e do tipo de catalisador utilizado.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SORBITOL

O sorbitol, apresentado na **Figura 2.1**, é um carboidrato natural encontrado em diversos vegetais, como beterraba, cebola, aipo, figo e azeitonas. Além disso, está presente em alguns extratos de árvores e algas marinhas, dos quais pode ser obtido por meio de extração com álcool a quente (**DE OLIVEIRA et al., 2009**).

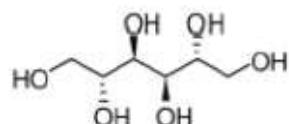


Figura 2.1 - Molécula de sorbitol

Este carboidrato não pode ser considerado como abundante na natureza, portanto, sua extração comercial de fontes naturais não é economicamente viável. Entretanto, ele é facilmente obtido industrialmente a partir da hidrogenação do açúcar invertido (**DE OLIVEIRA et al., 2009**) (mistura comercial de D-glicose e D-frutose derivada da D-sacarose), como pode ser visto na **Figura 2.2**:

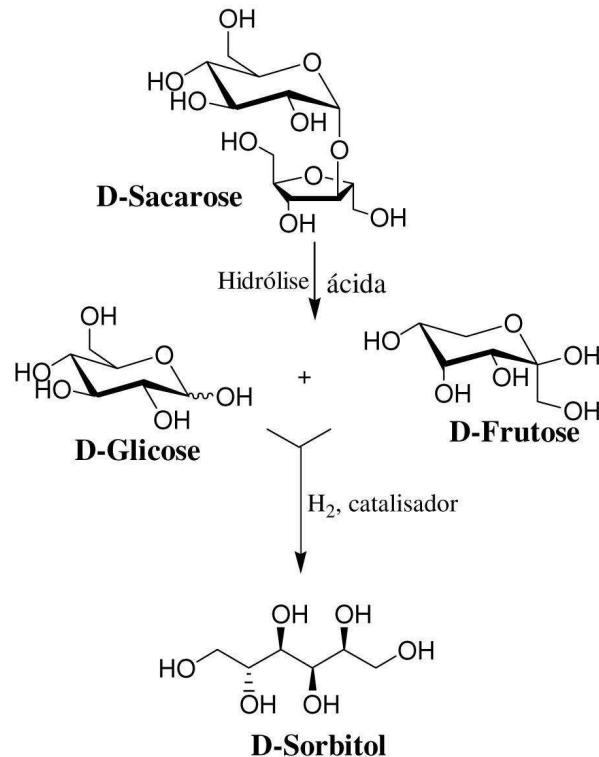


Figura 2.2 – Rota industrial do sorbitol (de Oliveira et al., 2009)

A produção de sorbitol tem um volume da ordem de 100 mil toneladas por ano. Todos os processos comerciais utilizam o regime batelada, a fim de assegurar a conversão completa da glicose, e Ni-Re como catalisador.

A molécula de sorbitol é considerada uma das doze moléculas-base provenientes de carboidratos, seja via biológica ou conversão química, que podem ser subsequentemente convertidas em um grande número de produtos de alto valor agregado (**U.S. Department of Energy, 2004**).

2.1.1 Derivados do sorbitol

O processo de reforma do sorbitol ocorre através de dois principais tipos de reação: A desidratação, obtendo-se principalmente a isossorbida e sorbitano e a hidrogenólise, tendo glicóis como produto. A **Figura 2.3** mostra os principais derivados do sorbitol:

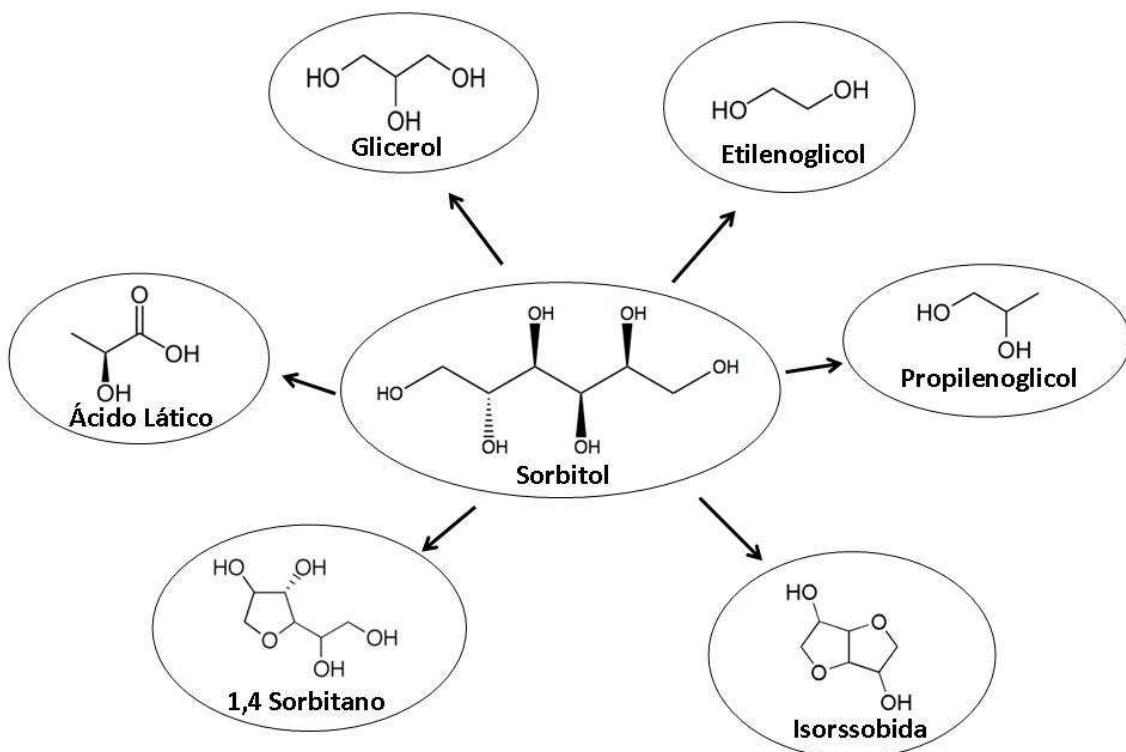


Figura 2.3 - Derivados do sorbitol (de Oliveira et al., 2009).

2.1.1.1 Isossorbida:

A isossorbida tem demonstrado ser um monômero muito eficaz para o aumento da temperatura de transição vítreia de polímeros, sendo principalmente utilizada na produção de garrafas PET com maior rigidez, podendo também substituir o vidro em aplicações que demandam altas temperaturas. É também utilizada na indústria farmacêutica no tratamento de angina peitoral, como diurético osmótico e para o tratamento de varizes do esôfago, já que diminui a pressão sanguínea e o ritmo cardíaco.

O desafio na produção da isossorbida, a partir da desidratação do sorbitol, consiste no desenvolvimento das melhores condições de processo e do tipo de catalisador para proporcionar um alto rendimento, reduzindo assim os custos de produção, recuperação e purificação. Os melhores rendimentos relatados desse composto são de cerca de 70% (**U.S. Department of Energy, 2004**).

2.1.1.2 Glicóis:

Os glicóis, como o etilenoglicol e o propilenoglicol, são compostos largamente utilizados na indústria em diversas aplicações. O propilenoglicol, isto é, 1,2-propilenoglicol, um diol de três carbonos, é um produto químico importante de valor médio com um crescimento anual de 4% no mercado. É usado para a síntese de resinas de poliéster, detergentes líquidos, fármacos, cosméticos, umectantes de tabaco, sabores e fragrâncias, cuidado pessoal, pinturas, alimentação animal, anticongelante, etc. Tradicionalmente, é produzido pela hidratação do óxido do propileno derivado do propileno. Houve uma expansão rápida do mercado para 1,2-propilenoglicol, como anticongelante e agentes de remoção do gelo, por causa do interesse crescente sobre a toxicidade do etilenoglicol. O 1,3-propilenoglicol é igualmente um produto químico valioso usado principalmente em fibras de poliéster, em películas e em revestimentos. O 1,3-propilenoglicol é copolimerizado com ácido tereftálico para produzir o poliéster SORONA da Du Pont, ou CORTERRA da Shell, que tem propriedades originais em termos da resistência química, estabilidade, recuperação elástica e durabilidade (**Caley e Everett, 1967** e **Zimmerman e Isaacson, 1974**). O 1,3-propilenoglicol é cataliticamente produzido de derivados do petróleo, tais como: o óxido de etileno (rota de Shell) ou a acroleína (rota de Degussa-Du Pont). A baixa eficiência de conversão do processo da acroleína, assim como a sua natureza perigosa, enfatiza o interesse em produzir o 1,3-propilenoglicol de outras fontes químicas, em especial o sorbitol. Outro diol importante, etilenoglicol, derivado principalmente do etileno, é igualmente uma matéria-prima para as fibras, explosivos sintéticos, etc.

O propilenoglicol, que é vendido atualmente a US\$0,70/lb, é feito do propileno, que é obtido do gás natural. Enquanto o preço do gás natural continuar a subir, o preço do propilenoglicol também aumentará. O etilenoglicol, ao contrário do propilenoglicol, é tóxico e é proibido na Europa. Se o propilenoglicol pudesse ser feito no mesmo preço que o etilenoglicol, o potencial deste no mercado seria mais explorado.

A conversão do sorbitol a glicóis, principalmente propilenoglicol, é baseada na reação de hidrogenólise. A maior dificuldade está em aumentar o rendimento obtido até o momento. Os melhores resultados na literatura mostram uma produção de apenas 35 quilos de propilenoglicol a partir de 100 quilos de sorbitol. Para ser comercialmente viável, essa produção deve ser de aproximadamente 60 quilos por 100 quilos de sorbitol. Novos sistemas

catalíticos que proporcionam alto rendimento em propilenoglicol são necessários para o sucesso comercial (**DUMESIC et al., 2006**).

2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE HIDROCARBONETOS OXIGENADOS

Vários estudos sobre processos de conversão de hidrocarbonetos oxigenados derivados da biomassa em hidrogênio e alcanos (C₁ a C₁₅) vêm sendo realizados. Esses processos podem ser integrados a uma biorrefinaria para a produção de uma ampla gama de combustíveis, como mostrado na **Figura 2.4**:

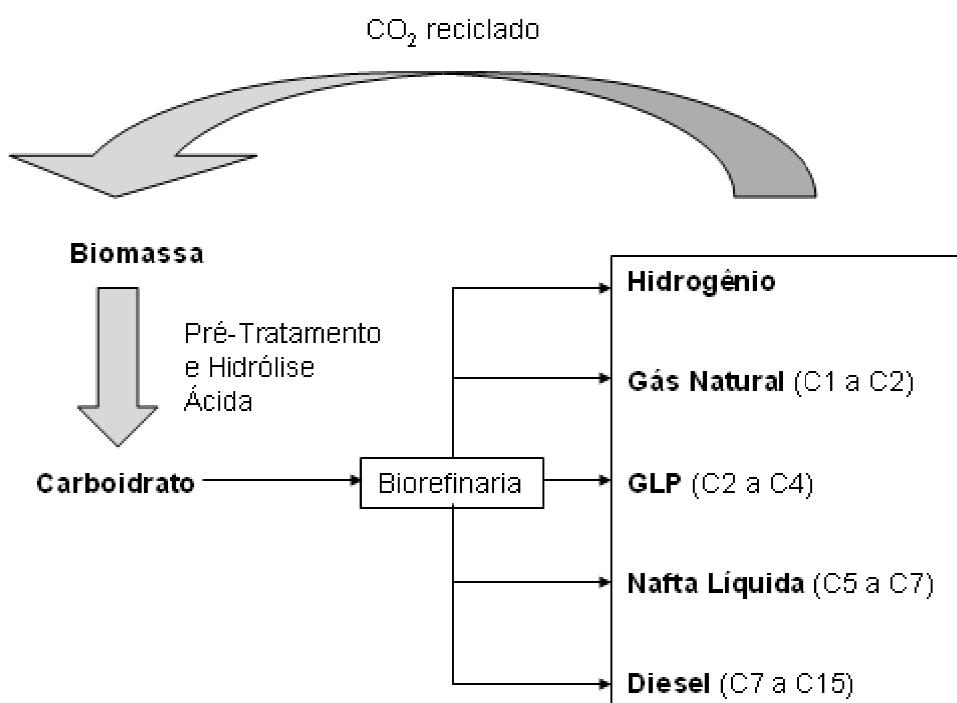


Figura 2.4 - Biorrefinaria integrada para a produção de combustíveis (DUMESIC et al., 2006).

Os três principais processos existentes para a produção de combustíveis e insumos químicos derivados da biomassa são mostrados na **Figura 2.5**. Esses processos incluem gaseificação para a produção de gás de síntese, liquefação termoquímica e/ou pirólise para a produção de bio-óleos, e hidrólise ácida para a produção de açúcar. Estes produtos são posteriormente refinados para produzir: alcanos pela síntese de Fischer-Tropsch a partir de

gás de síntese; metanol pela síntese de metanol também a partir de gás de síntese; alcanos líquidos pela liquefação e pirólise de hidrocarbonetos oxigenados; aromáticos pela conversão de açúcares e metanol sobre catalisador de zeolite; e produção de etanol pela fermentação de açúcares.

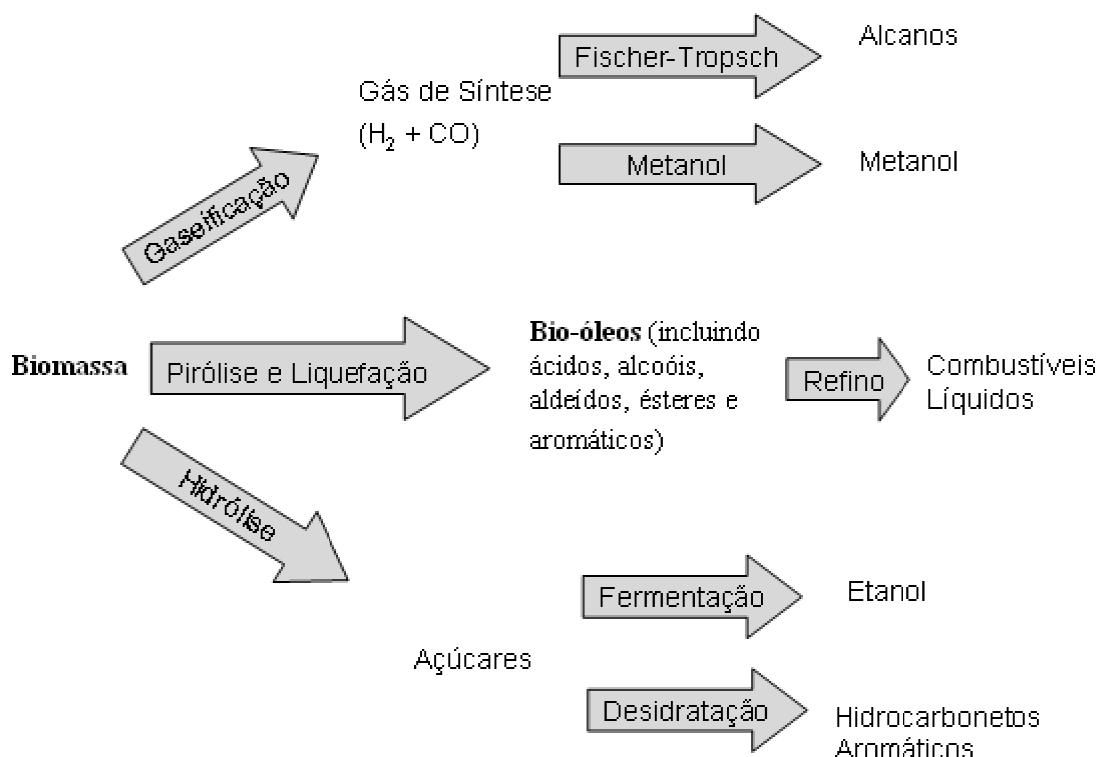


Figura 2.5 - Estratégia atual para a produção de combustíveis líquidos utilizando a biomassa(DUMESIC et al., 2006).

2.2.1 Processo de reforma em fase líquida

O processo de reforma líquida pode ser utilizado no sentido de se obter uma maior seletividade para alkanos a partir de hidrocarbonetos oxigenados como o sorbitol e a glicose, aumentando a acidez do catalisador. Utilizando 4% Pt / SiO₂-Al₂O₃ como catalisador, uma alimentação de 5% (m/m) de sorbitol em água a 265°C e 57,6 bar nos pHs 7, 3 e 2, hexano pode ser produzido pela desidratação/hidrogenação em fase líquida (D/HFL) do sorbitol (**1**) com um catalisador contendo metal (Pt ou Pd) e sítios ácidos (SiO₂ – Al₂O₃). Hidrogênio é produzido nessa reação pela reforma líquida do sorbitol (**2**) no mesmo reator ou em reatores separados. A reação principal (**3**) é exotérmica, em que aproximadamente 1,5 mols de sorbitol

produzem 1 mol de hexano. Os alcanos produzidos pela Eq. 3 retêm aproximadamente 95% da energia térmica, mas apenas 30% da biomassa utilizada.



A **Figura 2.6** mostra as características principais do esquema de produção de alcanos a partir de sorbitol. Hidrogênio é produzido através da clivagem de ligações C – C seguida por uma reação de water-gas shift. Espécies desidratadas como anéis e enóis são formadas nos sítios ácidos, migrando para sítios metálicos, onde sofrem reações de hidrogenação. O ciclo de reações de desidratação e hidrogenação na presença de H₂ conduz à produção de alcanos pesados a partir do sorbitol. A formação de alcanos leves ocorre pela clivagem de ligações C – C acompanhada de reações de hidrogenação e desidratação intermediárias. Alcanos leves também podem ser formados pela hidrogenação de CO e/ou CO₂ em metais como Ni e Ru.

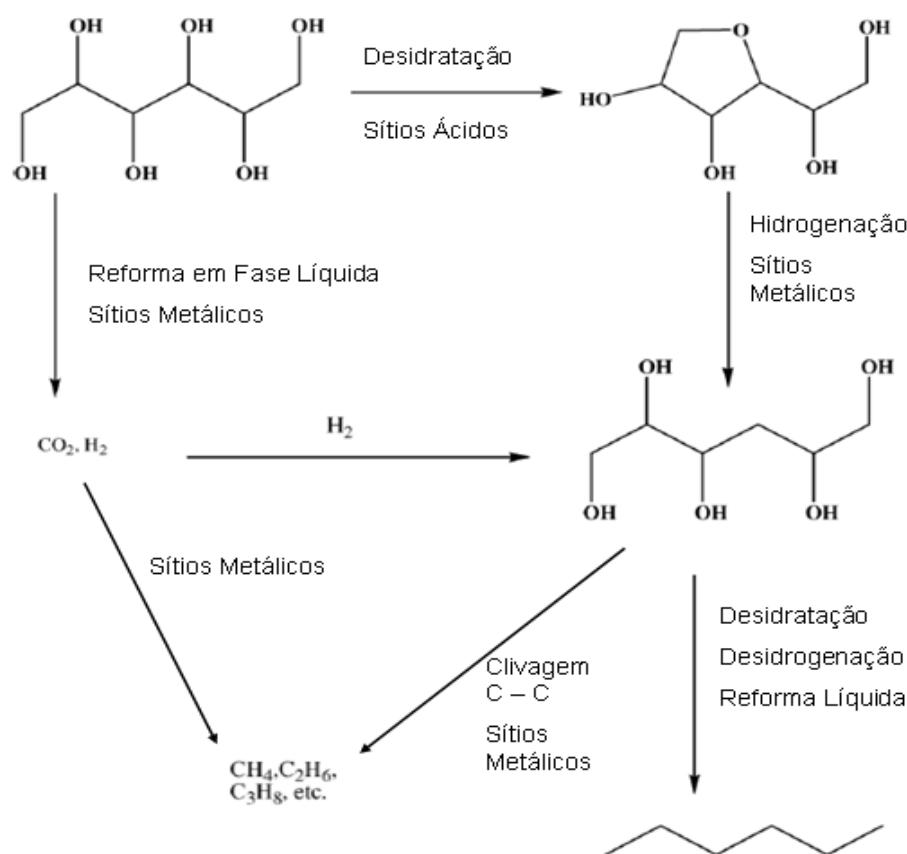


Figura 2.6 - Rotas para a produção de alcanos a partir do sorbitol utilizando catalisadores metálicos e componentes ácidos (DUMESIC et al., 2006).

A seletividade para a produção de vários alcanos pela reforma em fase líquida depende das taxas de clivagem das ligações C – C e de reações de desidratação e hidrogenação. Essa seletividade pode ser variada pela mudança da composição do catalisador, das condições de reação e pela modificação do tipo de reator. Além disso, a seletividade pode ser modificada pela coalimentação de H₂ com a alimentação de sorbitol líquido, contribuindo para a conversão a alcanos e água sem a formação de CO₂ (desde que o H₂ seja alimentado por uma fonte externa, e não pela sua produção durante o processo).

Os alcanos produzidos pela reação de D/HFL de carboidratos poderiam oferecer uma nova fonte de combustíveis em complemento ao grande crescimento da produção de biodiesel. Nas condições estudadas até o momento (baixa pressão e concentrações de sorbitol em torno de 10% (m/m) o principal produto obtido é o hexano (**DUMESIC et al., 2006**).

MONTASSIER et al. (1984), nos estudos de hidrogenólise do sorbitol sob catalisadores de rutênio mostraram a influência do pH e da temperatura em testes catalíticos. Eles observaram que em meio básico, a principal reação é a de aldolização reversa, formando uma mistura de produtos contendo entre dois e três carbonos independentes da temperatura. Em meio neutro, os autores observaram que o abaixamento da temperatura conduz a um crescimento da seletividade para hidrogenólise do sorbitol no meio da cadeia, obtendo glicerol e propilenoglicol como produtos principais. Os resultados obtidos estão resumidos na **Tabela 2.1.**

Tabela 2.1 - Influência da temperatura para várias condições de pH e pressão de hidrogênio (MONTASSIER et al., 1984).

Exp.	Condições de reação	T (°C)	V x10 ³ (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹ metal)	E _a (Kcal. mol ⁻¹)	S _{EG}	S _{PG}	S _{GL}	S _{C3}	S _{GL} / S _{PG}
A ₁	Ru/SiO ₂ 500 mg	180	1,9		0,42	0,15	0,24	0,39	1,60
A ₂	pH = 8,5	210	6,9	14	0,23	0,11	0,18	0,29	1,64
A ₃	H ₂ = 80 bar	240	11,4		0,09	0,06	0,12	0,18	2,00
B ₁	Ru/SiO ₂ 500 mg	180	3,3		0,36	0,10	0,14	0,24	1,40
B ₂	pH = 12,5	210	11,4	16	0,36	0,14	0,18	0,32	1,30
B ₃	H ₂ = 80 bar	240	26,8		0,42	0,28	0,24	0,52	0,86
C ₁	Ru/SiO ₂ 400 mg	195	5,4		0,33	0,09	0,16	0,25	1,78
C ₂	pH = 12,5	210	9,0	13	0,42	0,17	0,24	0,41	1,41
C ₃	H ₂ = 175 bar	225	12,6		0,39	0,26	0,26	0,52	1,00

EG: etilenoglicol, PG: 1,2-propilenoglicol, GL: Glicerol, S_{C3} = S_{PG} + S_{GL}

Na **Tabela 2.1**, verifica-se que o aumento do pH levou a uma maior formação de produtos com 2 e/ou 3 carbonos, ou seja, um aumento da taxa de decomposição do sorbitol a temperaturas superiores a 200°C. Os autores atribuem esta decomposição à reação de aldolização reversa (retro-aldol). Embora se verifique maior formação de produtos de decomposição, nada é comentado sobre a seletividade a produtos contendo 6 carbonos. Já em meio neutro, a redução da temperatura leva a um aumento da seletividade da hidrogenólise no meio da cadeia da molécula de sorbitol, produzindo principalmente glicerol e 1,2-propilenoglicol como produtos.

Logo abaixo segue os mecanismos propostos pelos autores para aldolização reversa do sorbitol.

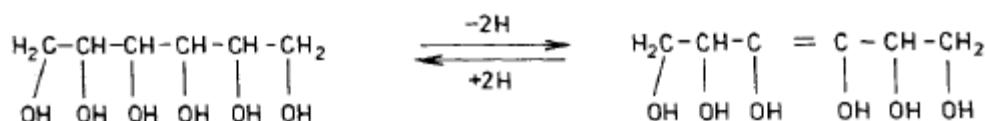


Figura 2.7 - Desidrogenação do sorbitol catalisada pelo sitio ativo do catalisador (MONTASSIER et al.,1984).



Figura 2.8 - Equilíbrio ceto-enol catalisado pela base (MONTASSIER et al.,1984).



Figura 2.9 - Aldolização reversa catalisada por uma base (MONTASSIER et al.,1984).

Já a hidrogenólise do sorbitol pode ser esquematizada da seguinte forma:

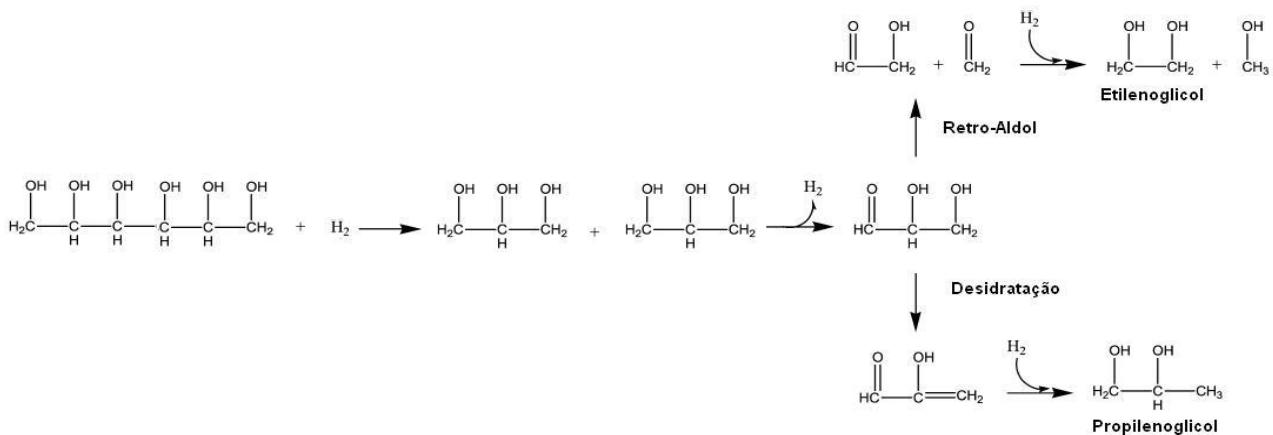


Figura 2.10 - Mecanismo de quebra das ligações C-C e C-O durante a hidrogenólise do sorbitol (adaptado de MONTASSIER et al., 1984).

KUNKES et al. (2008) estudaram outra abordagem que pode ser utilizada através da integração de uma série de reatores em cascata, onde o efluente de um reator é alimentado no próximo reator.

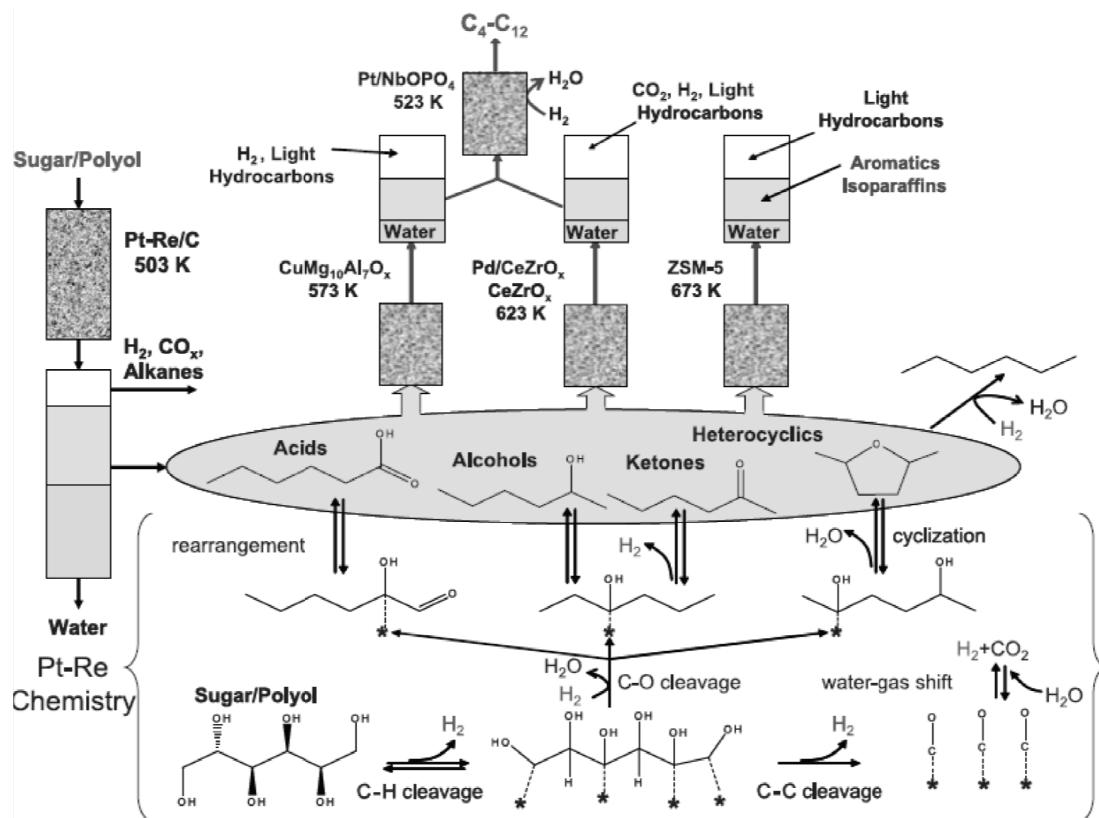


Figura 2.11 - Representação esquemática da sequência de reação usada para gerar compostos orgânicos monofuncionais a partir do processamento catalítico de sorbitol ou glicose, fornecendo uma plataforma para a produção de transportes de combustíveis líquidos. (Kunkes et al., 2008).

Os compostos intermediários formados durante a conversão de carboidratos derivados da biomassa para transporte de combustíveis líquidos podem servir como valiosos compostos para a indústria química e de polímeros. A conversão de carboidratos sobre catalisadores metálicos via caminhos de reação envolvem quebra de ligação C-C e C-O. Altas taxas de quebra C-C leva a formação de CO, CO₂ e H₂ (chamado reforma), e altas taxas de quebra de ligações C-O produzem alcanos. Os autores estudam como atingir o controle dessas taxas de quebra de ligação C-C e C-O, levando a formação de hidrocarbonetos monofuncionais. Na etapa inicial do processo de **KUNKES et al. (2008)**, uma fração de poliol ou açúcar é alimentado utilizando catalisadores de Pt-Re/C para fornecer o hidrogênio necessário para desoxigenar parcialmente o restante da alimentação para hidrocarbonetos monofuncionais. Reações de reforma endotérmica são equilibradas com reações de desoxigenação exotérmica no mesmo reator, de tal forma que a conversão global é ligeiramente maior que 90% do conteúdo energético da alimentação de açúcar ou poliol na reação de produtos. Como mostrado na **Figura 2.11**, para uma alimentação a base de polióis, os autores propuseram que a reação de reforma envolve adsorção e desidrogenação de um poliol, seguido por quebra da ligação C-C, levando a adsorção de CO sobre a superfície do catalisador, o qual reage com água para produzir H₂ e CO₂ por reação de water-gas shift. Esta produção de CO₂ é necessária para a conversão global de polióis para hidrocarbonetos monofuncionais, porque a fração de polióis alimentados pode se converter a H₂ e CO₂ para gerar o hidrogênio necessário para reações de desoxigenação. Espécies de polióis adsorvidos podem também sofrer quebra da ligação C-O para formar intermediários na superfície com menor sensibilidade para reações de reforma e com baixa energia de ligação sobre a superfície, facilitando a dessorção e resultando em formação de alcoóis e cetonas, ácidos carboxílicos (seguido de migração OH para rearranjo de ácidos benzílicos), e compostos heterocíclicos (seguido de desidratação intramolecular). Estes hidrocarbonetos monofuncionais podem sofrer uma maior conversão para alcanos.

Os autores mostraram que sorbitol e glicose podem ser convertidos sobre catalisadores de Pt-Re suportados em carbono em temperaturas de 500 K para líquidos orgânicos hidrofóbicos contendo alcoóis, cetonas, ácidos carboxílicos e alcanos contendo quatro, cinco ou seis átomos de carbono, assim como compostos heterocíclicos tetrahidrofurano e tetrahidropirano (**Figura 2.11**). Além disso, eles demonstraram processos catalíticos para converter derivados de carboidratos líquidos orgânicos em alcanos líquidos, olefinas, e/ou aromáticos com peso molecular e estrutura apropriada para uso em combustíveis para

transporte. A vantagem disso é a remoção na primeira etapa catalítica de mais de 80% de oxigênio contido no carboidrato, permitindo processos com capacidade de aumento de eficiência.

As **Figuras 2.12 e 2.13** e a **Tabela 2.2** mostram os efeitos da temperatura, pressão e velocidade espacial nas seletividades e a distribuição de carbonos, respectivamente, para uma solução aquosa 60% (m/m) de sorbitol sobre um catalisador 10% (m/m) PtRe/C (1:1).

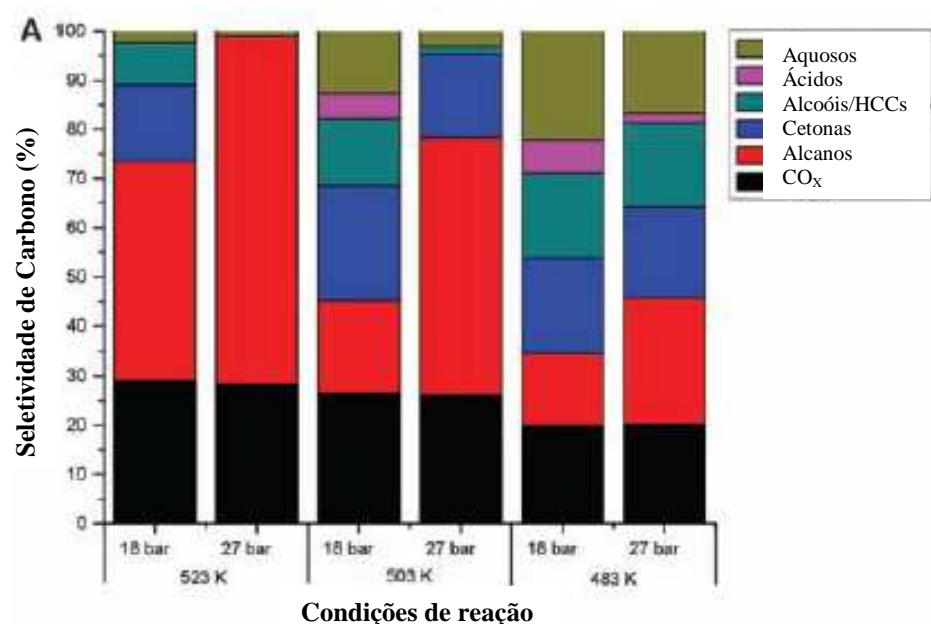


Figura 2.12 - Seletividades de Carbono para pressões entre 18 e 27 bar e temperaturas entre 483 e 523 K (KUNKES et al., 2008).

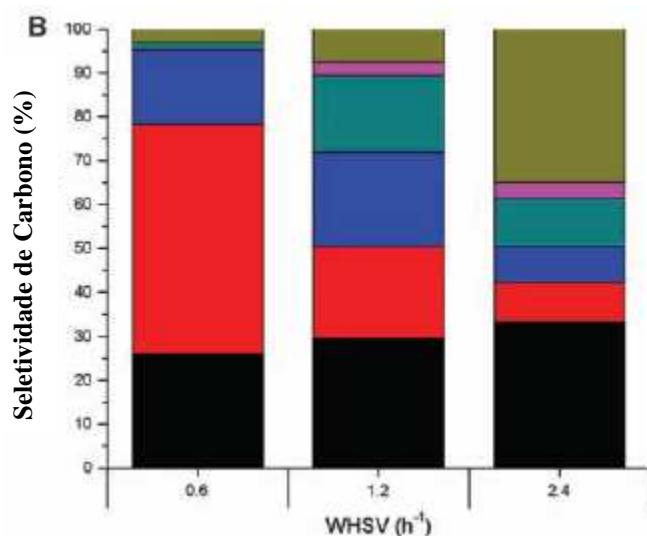


Figura 2.13 - Seletividades de Carbono para vazões de alimentação entre 0,04 e 0,16 cm³min⁻¹ a 27 bar e 503 K (KUNKES et al., 2008).

Tabela 2.2 - Distribuição molar de carbono (mol%) para a conversão de sorbitol sobre 10% (m/m) PtRe/C, variando-se a temperatura e a pressão (KUNKES et al., 2008).

523 K	18 bar	27 bar
% Gasoso	53	54
% Orgânico	43	44
% Aquoso	4	2
503 K	18 bar	27 bar
% Gasoso	36	49
% Orgânico	52	48
% Aquoso	12	2
483 K	18 bar	27 bar
% Gasoso	26	30
% Orgânico	46	57
% Aquoso	29	12

Tabela 2.3 - Distribuição molar de carbono (mol%) para a conversão de sorbitol sobre 10% (m/m) PtRe/C, variando-se a velocidade espacial (KUNKES et al., 2008).

503 K, 27 bar	0,6 h ⁻¹	1,2 h ⁻¹	2,4 h ⁻¹
% Gasoso	49	33	28
% Orgânico	48	60	29
% Aquoso	4	7	24

Aumentando a pressão de 18 para 27 bar a 483 K resulta numa mudança de seletividade dos efluentes em fase aquosa para espécies em fase orgânica (**Tabela 2.2**). Aumentado a temperatura a 503 K, resulta em uma mudança de seletividade de espécies em fase líquida para espécies em fase gasosa, enquanto pressão tem um efeito negligenciável a 503 K na distribuição de carbonos.

A produção de alcanos aumenta em detrimento da produção de compostos oxigenados à medida que a pressão é aumentada, mantendo-se a temperatura constante. E mantendo-se a pressão constante e aumentando-se a temperatura, ocorre um aumento na produção de alcanos

e uma diminuição na quantidade de compostos oxigenados com alto peso molecular (**Figura 2.13**).

Um aumento na velocidade espacial de $0,60\text{h}^{-1}$ para $1,2\text{h}^{-1}$ a temperatura e pressão constantes, causa um aumento na produção das espécies da fase orgânica, em detrimento dos produtos gasosos (**Figura 2.12** e **Tabela 2.2**), e mais especificamente, um aumento no rendimento de cetonas, alcoóis, e ácidos, com uma redução no rendimento de alcanos. Aumentando ainda mais a velocidade espacial para $2,4\text{h}^{-1}$ a distribuição de carbono tende para a produção de compostos oxigenados em fase gasosa.

Todas as condições foram testadas por pelo menos 24 horas e os balanços de carbono fecharam com 10% de desconhecidos.

A 503 K e 18 bar, o catalisador PtRe/C mostrou excelente estabilidade por mais de um mês de corrida.

Utilizando como alimentação uma solução aquosa 40% (m/m) de sorbitol sobre um catalisador PtRe/C a 483 K e 18 bar, há um aumento na produção da fase orgânica contendo 40% da alimentação de carbono. Esta fase orgânica consiste de 30% de ácidos carboxílicos C₄ a C₆, com o restante sendo formado por cetonas, alcoóis e alcanos.

A **Figura 2.11** que é mostrada pelos autores é suficientemente simples e pode ser utilizada em um número limitado de reatores de fluxo, atingindo baixos custos, sendo flexível e podendo ser empregado para produzir uma variedade de componentes de combustível líquido. Portanto é importante destacar como a composição do fluxo de hidrocarbonetos monofuncional é controlada pela natureza da alimentação de derivados da biomassa, do catalisador e condições de reação, de tal forma que altos rendimentos de classes específicas de combustíveis para transporte pode ser atingido durante as etapas catalíticas.

DUMESIC et al. (2009) estudaram o processo que envolve desidratação/hidrogenação em fase líquida (D/HFL) do sorbitol, que pode ser usado para a produção de alcanos, sendo utilizado um catalisador bi-funcional contendo sítios ácidos e metálicos.

Foram realizados testes com o intuito de investigar o comportamento do catalisador ácido a base de nióbio numa reação de D/HFL de soluções aquosas de sorbitol para a produção de alcanos numa temperatura de 528 K e 54 bar, comparando com o comportamento do catalisador suportado em sílica-alumina.

O desempenho de cada catalisador é caracterizado pelo rendimento a alcanos através do aumento da concentração da solução alimentada. A identificação do catalisador que é mais efetivo na formação de alcanos saturados é de grande importância, já que a D/HFL serve como alternativa para a conversão de hidrocarbonetos oxigenados derivados da biomassa a alcanos na produção de combustíveis líquidos.

A **Figura 2.14** mostra possíveis rotas da reação de D/HFL de sorbitol produzindo hexano. A desidratação das espécies oxigenadas leva a produção de espécies insaturadas, enquanto a hidrogenação restaura a saturação.

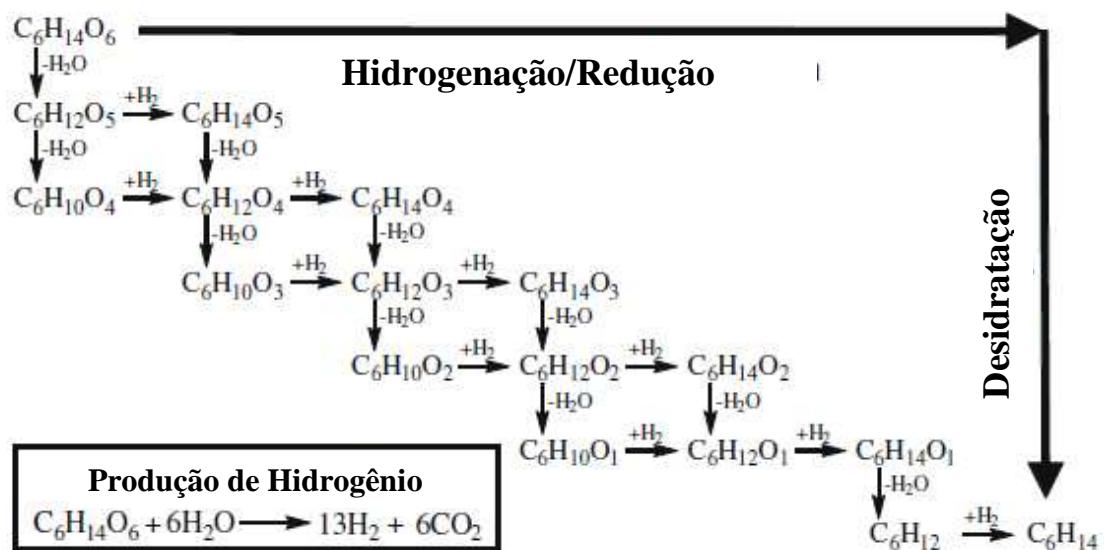


Figura 2.14 - Processo de produção de hexano a partir do sorbitol via desidratação e hidrogenação (DUMESIC et al., 2009).

Muitas reações intermediárias são possíveis. A habilidade para desidratar carboidratos oxigenados em soluções aquosas é mais facilmente demonstrada pelo grupo de vários intermediários na **Figura 2.14** pelo número de átomos de oxigênio contidos em cada espécie.

As **Figuras 2.15 e 2.16** ilustram a mudança na distribuição entre as espécies mostradas na **Figura 2.14** em relação a um aumento na concentração de alimentação.

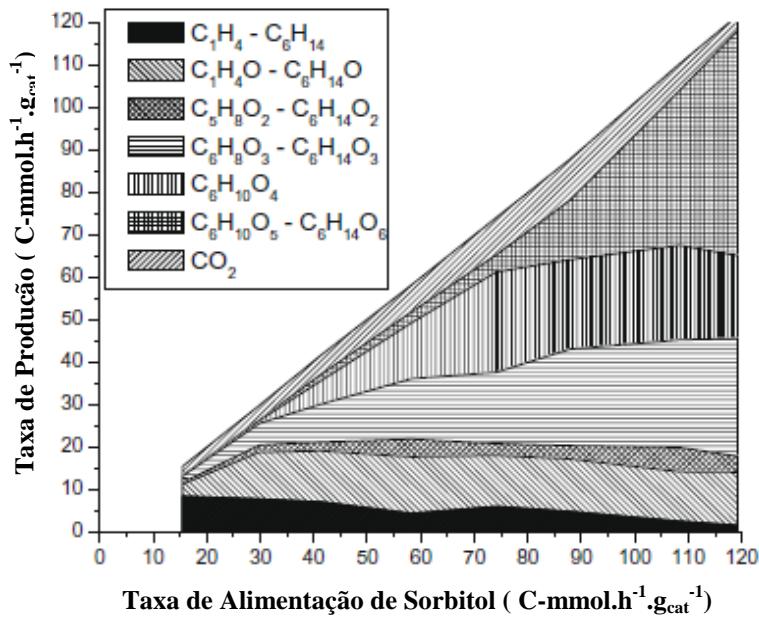


Figura 2.15 - Taxa de produção x taxa de alimentação (DUMESIC et al., 2009).

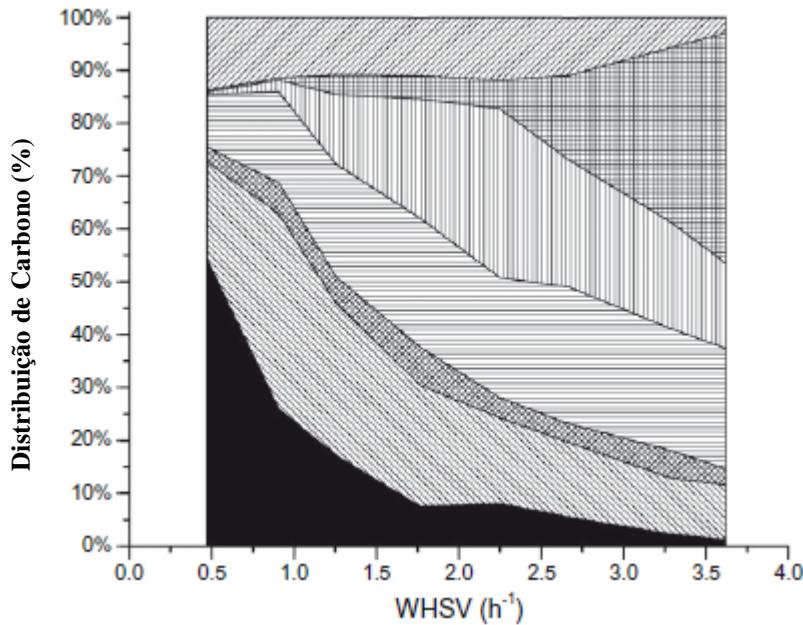


Figura 2.16 - Distribuição de carbono x WHSV (DUMESIC et al., 2009).

A **Figura 2.15** mostra as taxas de produção de varias espécies com o aumento na taxa de alimentação, enquanto a **Figura 2.16** mostra essa distribuição.

Como podemos ver nas **Figuras 2.15 e 2.16**, a taxa de produção de alcanos diminui quando a velocidade espacial aumenta. A produção de espécies com um ou dois átomos de oxigênio aumenta um pouco com o aumento da velocidade espacial.

A produção de alcanos é maior com velocidades espaciais menores e diminui quando a taxa de alimentação é aumentada.

Uma comparação entre um catalisador 4% Pt suportado em três bases nióbio e sílica-alumina é mostrada nas **Figuras 2.17 e 2.18**, onde o rendimento a alcanos é representando versus a taxa de alimentação do sorbitol dentro do sistema.

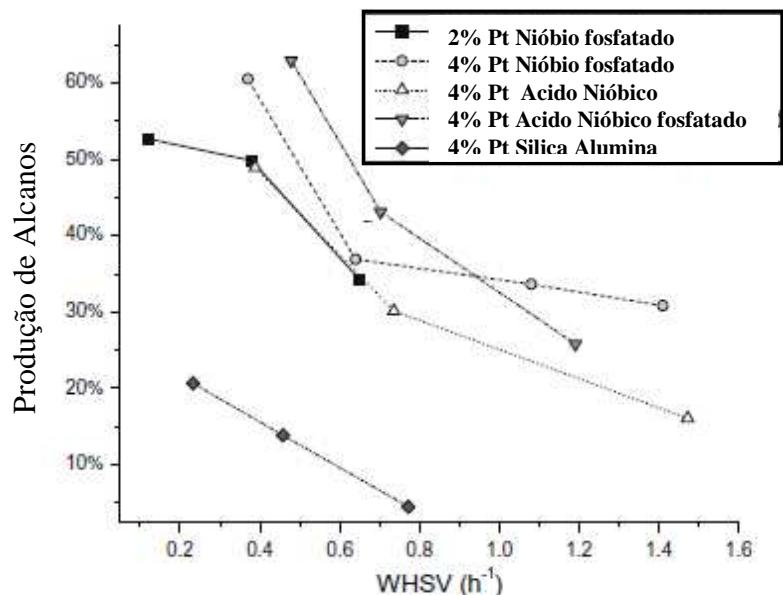


Figura 2.17 - Produção de alcanos x WHSV (DUMESIC et al., 2009)

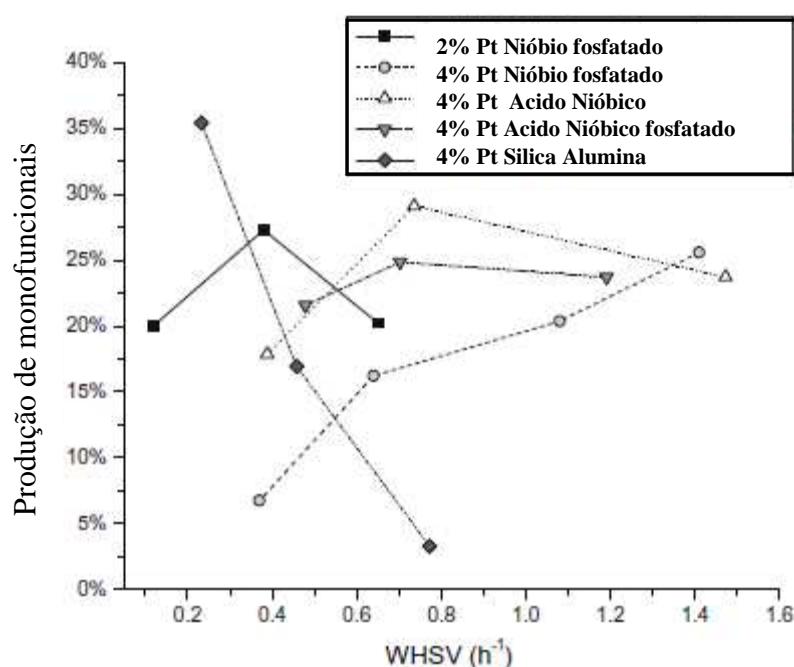


Figura 2.18 - Taxa de produção de compostos monofuncionais x WHSV (DUMESIC et al., 2009)

Analisando as **Figuras 2.17 e 2.18**, podemos notar que os catalisadores que utilizam nióbio como suporte apresentam uma maior produtividade a alcanos em relação aos de sílica-alumina em todas as taxas de alimentação.

A **Figura 2.19** mostra o balanço de energia para a conversão de glicose e H₂ a hexano, comparada com a combustão direta desses compostos.

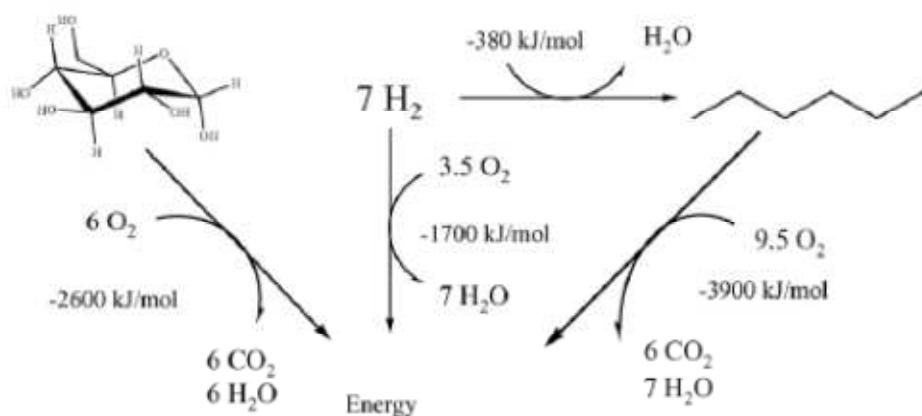


Figura 2.19 - Balanço de energia para a conversão de glicose e H₂ (DUMESIC et al., 2009).

A conversão de glicose e H₂ a hexano é uma reação exotérmica, a qual libera 380 KJ/mol. A combustão do hexano libera 3900 KJ/mol, que é aproximadamente 90% da energia que seria liberada se as correntes de entrada de glicose e H₂ entrassem em combustão. Assim, a energia contida no combustível líquido representa 90% da energia contida no carboidrato e H₂ alimentados.

A conversão de carboidratos a alcanos líquidos envolve o armazenamento de uma quantidade considerável de H₂ no combustível (isto é, essencialmente uma molécula de H₂ é usada para converter cada átomo de carbono do carboidrato usado como reagente a um alcano). A molécula de hexano contém 16% em massa de H, e glicose é, portanto uma forma eficiente de se obter H₂, já que a infra-estrutura para o uso e distribuição de combustíveis líquidos já está pronta.

FERREIRA, D. M. (2009), avaliou o efeito do tamanho de partícula de platina e o pH da solução de alimentação na reação de reforma a vapor do glicerol. Para este estudo, utilizou-se catalisadores comerciais da Basf (E-Tek) suportados em carbono (Vulcan X-72), contendo 5,0, 10,0 e 20,0%, em massa de Pt, e catalisadores contendo 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0% em massa de Pt, suportados no mesmo tipo de carbono; porém, preparados em laboratório, via impregnação seca de solução aquosa de ácido hexacloroplatínico seguida de secagem em estufa a 120 °C

durante 12 horas. Estes catalisadores foram avaliados nas reações de reforma gasosa de glicerol à pressão atmosférica, variando-se a temperatura de reação (275-350°C), o tempo de residência médio (WHSV = 33, 66, 99 min⁻¹) e o pH da solução aquosa de glicerol (30% em peso) de alimentação. O pH foi modificado, atingindo valores de 3 e 10, adicionando ácido (HNO₃) ou base (NH₄OH) inorgânicos, respectivamente, à solução aquosa, quase neutra (pH = 6,5), de 30% em massa de glicerol.

Os resultados mostraram que a reação de hidrogenólise do glicerol é sensível à estrutura, tanto para atividade como para seletividade. Em outras palavras, a taxa de reação e a seletividade a produtos de degradação/decomposição (rupturas de ligações C-C), principalmente gás de síntese, aumentaram com o tamanho da partícula metálica. Enquanto que, acetol, produto formado pela cisão preferencial da ligação C-O (via desidratação) em relação a C-C, é preferencialmente formado quando partículas pequenas estão presentes (**Tabela 2.4**).

Tabela 2.4 - Resultados de tamanho de partícula relacionados com TOFs de conversão de glicerol para fase gasosa e líquida e energia de ativação para CO (FERREIRA, D. M., 2009).

Catalisador	Tamanho de partícula (nm)	TOF _{(XG)T2(min⁻¹)}	TOF _{CO (min⁻¹)}	Ea _{(CO) KJ.mol⁻¹}
20%	5,94	99,24	253,22	87,97
10%	6,10	226,62	580,26	95,66
5%	3,56	197,57	422,25	99,90
3%	2,21	37,77	92,53	88,74
2%	1,79	35,28	81,34	96,57
1%	2,22	42,28	117,42	89,36
0,5%	2,69	103,15	166,62	91,06

Os testes catalíticos para a mudança do pH da solução mostraram se mais seletivos para gás (CO) em meio básico. Paralelamente a formação de CO, observou-se a produção de acetol que foi favorecida em diversas situações: em vazões (WHSV) elevadas e/ou baixas conversões e em meio ácido, mediante a adição de ácido inorgânico. Quanto menor a temperatura de reação, menos monóxido de carbono e mais acetol são formados. Esta evolução de queda de seletividade a CO foi mais nítida em termos percentuais para reação em meio ácido do que básico. Por outro lado, o aumento da seletividade a acetol é maior, percentualmente em meio básico em relação ao ácido (**Tabela 2.5**).

Tabela 2.5 - Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH₄, Etileno(C2=), Etano(C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)) (FERREIRA, D. M., 2009).

pH	CO	CH ₄	C2=	C2	C3=	C3	Acet	Met	Acetona	Acetol	EG	PG
10	93,93	1,98	0,51	0,37	0,35	0,25	0,18	1,04	0,12	0,83	0,32	0,12
6,5	90,84	2,81	0,32	0,43	0,30	0,06	0,51	1,47	0,02	1,95	1,18	0,11
3	57,9	1,54	0,12	0,39	0,13	0,05	0,05	3,12	0,32	32,08	3,46	0,84

HUBER et al. (2010), identificaram as reações intermediárias na hidrodesoxigenação do sorbitol sobre Pt/SiO₂-Al₂O₃, que contém tanto sítios metálicos (Pt), quanto ácidos (SiO₂-Al₂O₃). Uma grande variedade de reações ocorre nesse processo, incluindo quebra de ligações C – C, C – O e reações de hidrogenação. As ligações C – C são quebradas através de reações de aldolização reversa e descarboxilação, que ocorrem nos sítios metálicos (**Figura 2.20**).

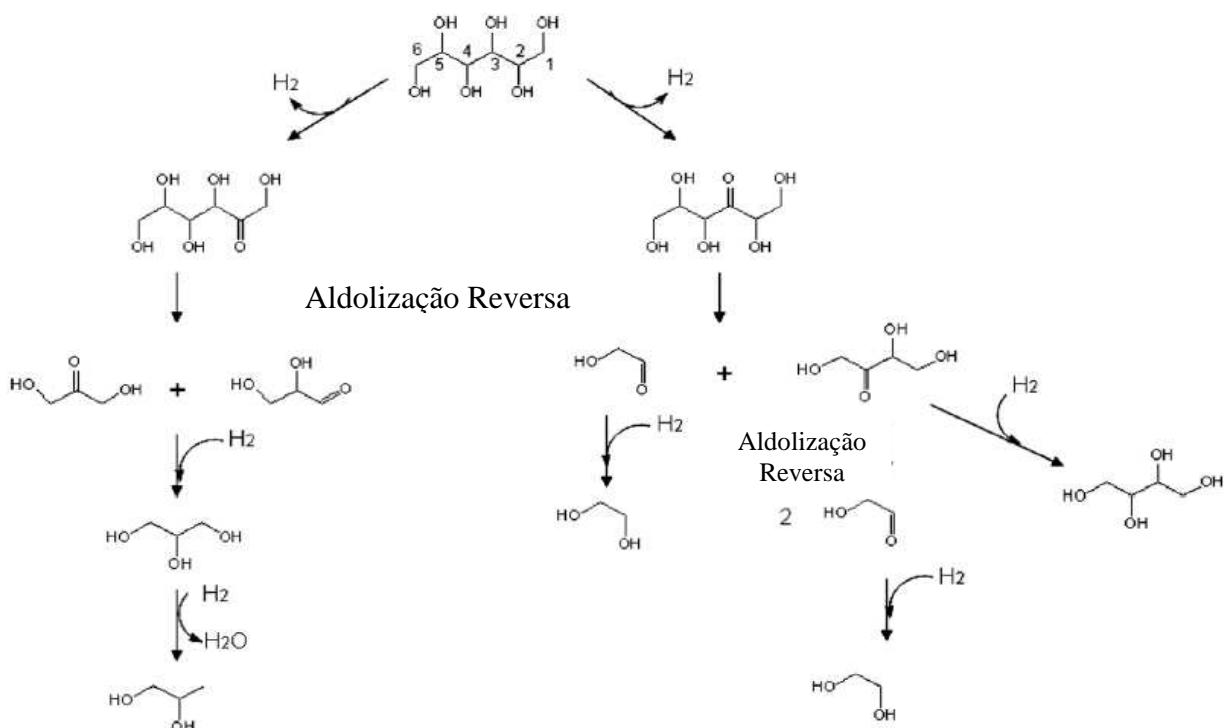


Figura 2.20 - Mecanismo da reação de desidrogenação e aldolização reversa do sorbitol (HUBER et al., 2010).

Já as ligações C – O são quebradas através de reações de desidratação, que ocorrem nos sítios ácidos do catalisador. Sorbitol inicialmente sofre desidratação e fechamento do anel para produzir moléculas cíclicas com 6 carbonos ou reações de aldolização reversa para

produzir polióis, principalmente com 3 carbonos. Isossorbida é o principal produto final da desidratação do sorbitol (**Figura 2.21**).

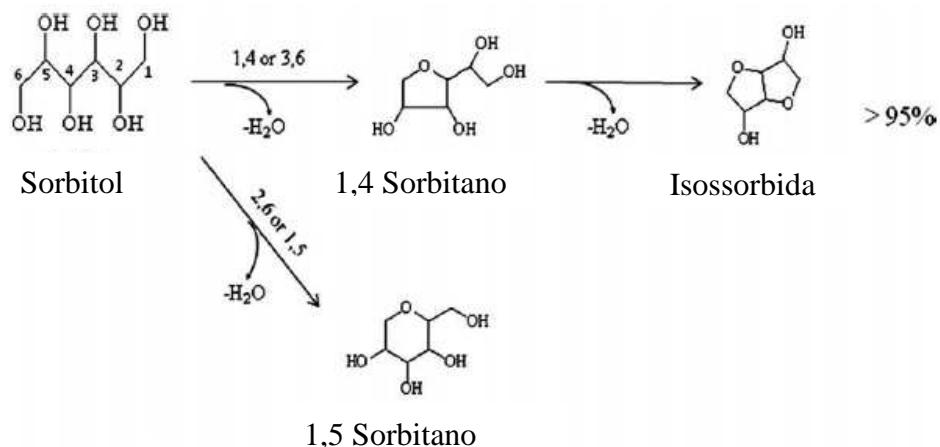


Figura 2.21 - Mecanismo de desidratação do sorbitol (HUBER et al., 2010).

A isossorbida então sofre reações de hidrogenação e passa por uma etapa de desidratação/hidrogenação para formar 1,2,6-hexanotriol. O hexanotriol é então convertido em hexanol e hexano por desidratação/hidrogenação. Oxigenados menores são produzidos pela quebra da ligação C – C. Estes compostos oxigenados menores são então submetidos a reações de desidratação/hidrogenação para produzir alcanos de C1-C5 (**Figura 2.22**).

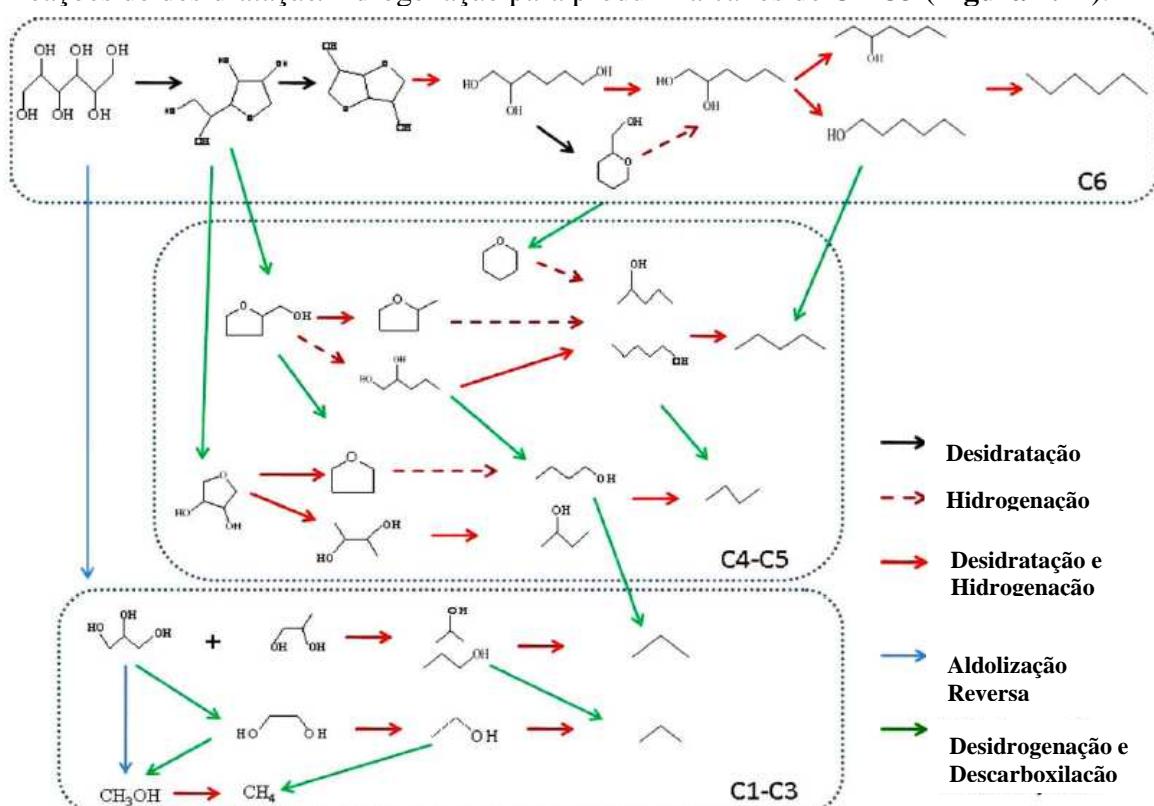
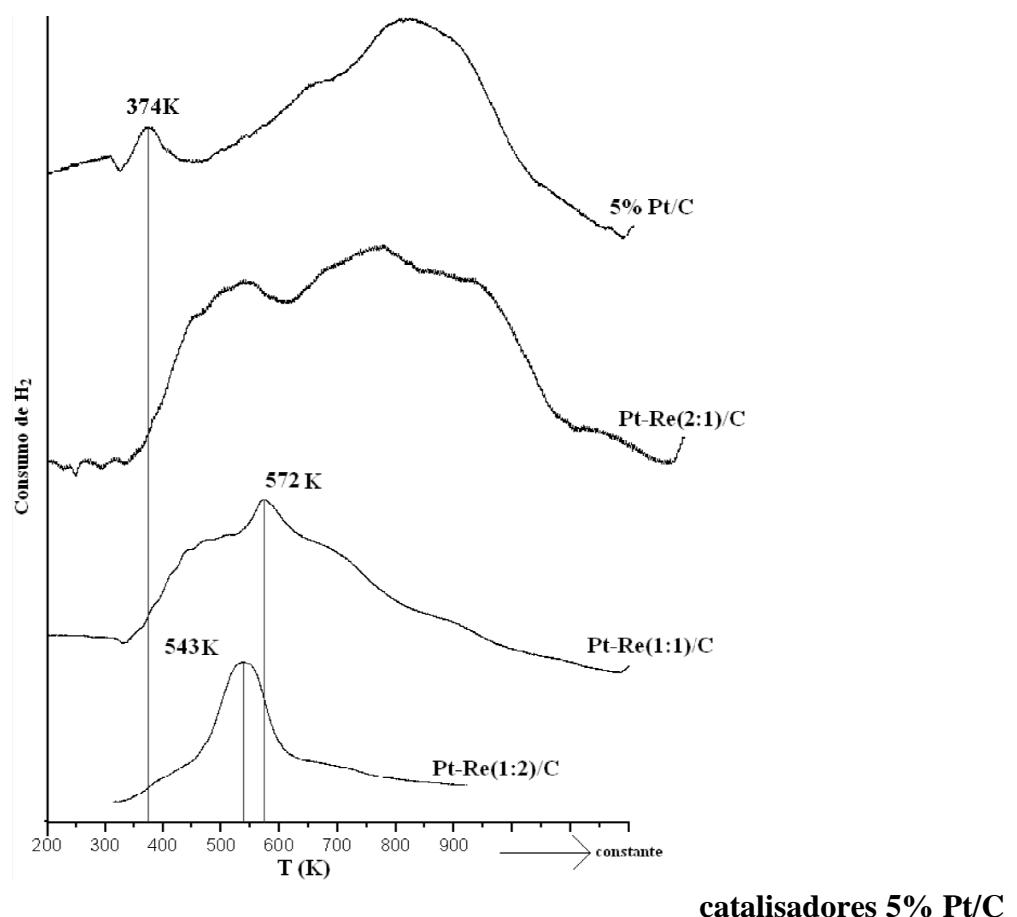


Figura 2.22 - Principais mecanismos de reação da hidrodesoxigenação do sorbitol (HUBER et al., 2010).

Os resultados deste estudo sugerem que hidrodesoxigenação pode ser usada para se obter uma grande variedade de produtos a partir de compostos oxigenados derivados de biomassa.

TOLEDO L. C. (2010), estudou reações de reforma líquida do glicerol sem a adição de hidrogênio e em fluxo contínuo, utilizando catalisadores monometálicos de Re e Pt e bimetálicos Pt-Re todos suportados em carbono “Black”. Foi utilizada uma solução aquosa de alimentação de glicerol 80 % m/m, temperatura de 275 °C, e pressão 30 bar. Variou-se o WHSV e teor de Re, avaliando, portanto a influência deste sobre os catalisadores de Pt, a estabilidade, atividade e seletividade. Os catalisadores foram caracterizados por redução à temperatura programada (RTP) quimissorção de CO, dessorção de CO à temperatura programada (DTP-CO) e dessorção de isopropilamina à temperatura programada.

Os estudos de RTP para os catalisadores bimetálicos de Pt-Re demonstraram que o rênio interage fortemente com a platina e que possivelmente, espécies precursoras de ligas bimetálicas são formadas (**Figura 2.23**).



Experimentos de quimissorção de CO resultaram na formação de ligas para os catalisadores de Pt-Re/C. Os resultados de DTP-CO demonstraram que a adição de Re ao catalisador de Pt/C altera a superfície da Pt e colabora com o enfraquecimento da força de ligação da molécula do CO aos sítios envolvidos.

Através dos testes catalíticos estudados, foi possível formar a partir da reação de reforma líquida do glicerol, 1,2-propanodiol e também a formação de outros produtos.

2.3 CATALISADORES BIMETÁLICOS Pt-Re

Catalisadores bimétálicos são amplamente usados em processos industriais, e desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de catálise de superfície. A introdução de um segundo metal a um catalisador monometálico pode influenciar drasticamente as propriedades catalíticas incluindo fatores como a estabilidade e seletividade. Entre os catalisadores bimétálicos utilizados em indústrias, catalisadores Pt-Re tem recebido maior atenção, devido ao uso em reforma nafta para a produção de gasolina com alto índice de octanagem. Ambos, Pt e Re são conhecidos por catalisar reações de hidrogenólise. Entretanto estudos mostram que quando o Re é adicionado a Pt, o catalisador resultante tem um comportamento diferente, sendo mais reativo em hidrogenólise do que os catalisadores monometálicos. Para a maioria dos catalisadores Pt-Re, em que há formação de ligas Pt-Re, o efeito conjunto é sugerido como a principal causa do aumento de seletividade e estabilidade.

Ligações Pt-C são possivelmente mais fracas do que Re-C, assim, o passo determinante da hidrogenólise na Pt pode ser a quebra das ligações C-C, mas que sobre o Re poderia ser a dessorção de produtos como o metano. Assim, a alta atividade para a hidrogenólise exibido por catalisadores de Pt-Re pode ser explicado pelo conjunto, e mais apropriadamente pela forte ligação metal-carbono do que puros Re ou Pt. Se este for o caso, variando a composição do catalisador Pt-Re deverá permitir um máximo observado na atividade para a hidrogenólise. Provavelmente, o efeito mais significativo para a adição de Re em catalisadores monometálicos de Pt é o aumento da estabilidade. A desativação de reforma de catalisadores é causada principalmente pela deposição de coque na superfície do catalisador, o qual envolve a fragmentação e desidrogenação de hidrocarbonetos (**XIAO et al. 1995**). A presença de Re diminui a formação de coque e aumenta a produção de gás (**PIECK et al., 2001**).

PIECK et al. (2001) estudaram a influência no procedimento de preparação na interação Pt-Re na reforma catalítica de Pt-Re/Al₂O₃. Os autores utilizaram três diferentes métodos de preparação: a clássica co-impregnação e a técnica de impregnação sucessiva e o método de redução catalítica. Eles demonstraram que a interação metal-metal é alta quando reduzidos apenas depois da deposição do metal e que a calcinação diminui o nível de interação Pt-Re.

Os autores também investigaram a influência do meio ácido na deposição de Re pela redução catalítica e a natureza da interação dos metais na preparação do catalisador. Os autores preparam catalisadores bimetálicos Pt-Re sobre atmosfera de hidrogênio por reação redox entre hidrogênio adsorvido sobre catalisadores de Pt/Al₂O₃ e o íon per-rênico ReO⁴⁻. Os autores concluíram que a preparação de catalisadores Pt-Re/ Al₂O₃ pelo método de redução catalítica permite obter boa interação entre Pt e Re e que esta interação depende da natureza e da concentração do meio ácido para a deposição de Re, da dispersão do catalisador Pt/ Al₂O₃ e o método de ativação (redução direta ou calcinação – redução).

SIMONETTI et. al. 2007B relataram resultados experimentais obtidos para medir a taxa intrínseca da produção de gás de síntese a partir do glicerol utilizando catalisadores de Pt e Pt-Re suportados em carbono. Os autores verificaram a cinética da reação em várias temperaturas, diferentes pressões e variação na taxa de catalisadores Pt-Re e Pt monometálicos. Os autores estudaram também o efeito da temperatura programada de redução e também a quimissorção de CO e H₂ para investigar a natureza da interação nos catalisadores bimetálicos Pt-Re.

Os autores demonstraram de acordo com a **Figura 2.24** as taxas da conversão de glicerol para catalisadores bimetálicos Pt-Re e monometálico Pt. Os catalisadores Pt-Re (1:2) tiveram um alto para frequência de reação (TOF) para a produção de CO e uma energia de ativação de 70KJmol⁻¹. Já para Pt-Re (1:1) o TOF diminuiu em um fator de 1,5. Entretanto, a atividade ainda foi cinco vezes maior do que o catalisador monometálico Pt/C e a energia de ativação (60KJmol⁻¹) é similar para Pt-Re(1:2). O catalisador Pt-Re/C (10:1) mostrou atividades semelhantes para os catalisadores monometálicos de Pt, sugerindo que a superfície daquele é similar a este.

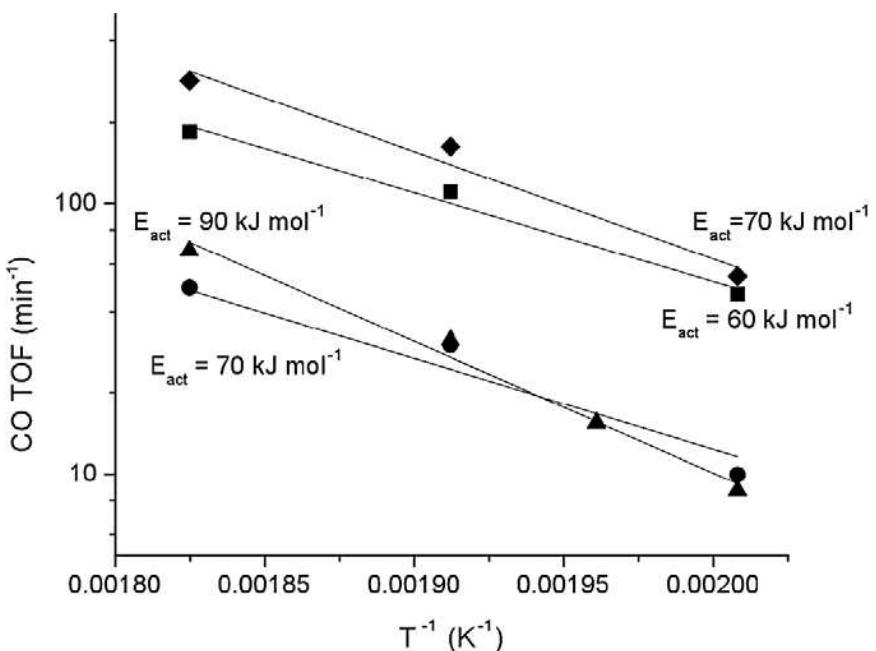


Figura 2.24 - Frequência de reação em função da Temperatura para catalisadores Pt/C (▲), Pt-Re (10:1)/C (●), Pt-Re(1:1)/C (■) e Pt-Re (1:2)/C (◆) (SIMONETTI et. al. 2007).

As condições de temperatura utilizadas foram 498-548 K para conversão de glicerol em gás de síntese em fase vapor sobre catalisadores de Pt/C e Pt-Re/C, ao quais mostraram que a estabilidade pode ser atingida em baixas conversões por alimentação de H₂. Os catalisadores bimetais Pt-Re/C são 5 vezes mais ativos do que os monometálicos Pt/C e Re/C com uma taxa de Pt-Re (10:1). Os autores demonstraram que a conversão do glicerol utilizando Pt-Re/C é superior quando utilizado Pt/C, sugerindo que o efeito primário do Re é de enfraquecer a interação de CO com a superfície, diminuindo assim, a superfície de CO e permitindo o catalisador operar em altas taxas e em condições que levam a altas pressões de CO.

KUNKES et al. 2008B investigaram a função do Re em catalisadores Pt-Re suportados em carbono. Estudos da cinética de reação foram realizados em várias condições sobre catalisadores monometálicos Pt/C e bimetais Pt-Re/C para identificar o efeito das condições no processo e a adição de Re na reação de reforma de glicerol. Os autores estudaram temperatura programada de dessorção de CO (TPD-CO) para determinar o efeito de Re sobre a superfície dos catalisadores. Estudos anteriores deste mesmo autor, demonstraram que Pt e Re formam uma liga em catalisadores bimetais e que a função do Re é diminuir a energia de ligação de CO sobre sítios de Pt, aumentando assim a atividade catalítica em baixas temperaturas. Para investigar o efeito das condições de reação de catalisadores de Pt/C e Pt-Re/C e para destacar a função do Re, os estudos destes autores foram realizados utilizando catalisadores Pt-Re e Pt suportados em carbono em temperaturas

de 548 K. Um grama de catalisador foi utilizado em cada experimento correspondendo a um WHSV de $1,6\text{ h}^{-1}$ para condições em pressão atmosférica e $2,3\text{ h}^{-1}$ para pressão de 10,7 bar. A adição de Re em Pt em condições de pressão atmosférica fornece um aumento na (TOF) e assim a conversão para espécies em fase gasosa. O TOF para produção de H₂ e CO aumentou em um fator de 2 em consequência do Re em uma razão de Re:Pt 1/10 e uma quantidade equimolar de Re para Pt. O TOF para produção de CO₂ é similar ao catalisador monometálico Pt e bimetálico Pt-Re(10:1). Entretanto, o aumento de Re mostra um aumento significante na produção de CO₂. Já a taxa de produção de alkanos é similar para Pt, Pt-Re(10:1) e Pt-Re (1:1), mas aumenta em um fator de 2 para Pt-Re(1:2). O aumento do teor de Re para reações em pressão atmosférica leva a um aumento na razão molar de H₂/CO e diminui a razão molar CO/CO₂. A razão H₂/CO foi a mesma para Pt e Pt-Re(10:1), mas aumenta em um fator de 2 para Pt-Re(1:1) e um fator de 4 para Pt-Re (1:2). Similarmente, a razão de CO/CO₂ foi a mesma para catalisadores Pt e Pt-Re (10:1), mas diminuiu duas ordens de magnitude para Pt-Re(1:1) e três ordens para Pt-Re(1:2).

Os resultados de **KUNKES et. al. 2008B** demonstraram também que a atividade dos catalisadores Pt e Pt-Re(10:1) são similares , indicando que a superfície da Pt não foi afetada significativamente pela adição de pequenas quantidades de Re. Entretanto, 1:1 ou 1:2 Pt:Re leva a um aumento na atividade catalítica e uma alteração na seletividade. Os estudos mostraram que etapas de reação de hidrocarbonetos oxigenados (com estequiometria de C:O de 1:1) envolve a desidrogenação e quebra de bandas C-C para formar H₂ e espécies de CO adsorvidas que ainda reagem pra formar H₂/CO₂ via water-gas shift (WGS) ou CH₄ via metanização. Estas moléculas podem sofrer também quebra de ligação C-O seguindo por hidrogenação para formar alkanos e hidrocarbonetos oxigenados com C:O >1. A adição de Re a Pt leva a uma diminuição na razão de CO/CO₂, indicando que o Re facilita a conversão de CO para CO₂ via WGS.

O aumento da taxa de water-gas shift provocada pela adição de Re a Pt é evidenciado neste estudo por uma diminuição significativa da razão CO/CO₂, e um aumento na taxa de hidrogenólise de C-O em condições de reação em pressão de 10,7 bar é mostrado também pela diminuição na taxa de CO/C_{alkanos}. Isto é devido a energia de ligação de átomos de oxigênio e grupos hidroxilas serem mais fortes em Re do que em Pt, este efeito de Re sobre as propriedades dos catalisadores de Pt-Re pode ser causado pela presença de espécies de oxigênio, por exemplo grupos hidroxilas associados com átomos de Re na superfície das partículas de Pt-Re, conforme descrito na **Figura 2.25**:

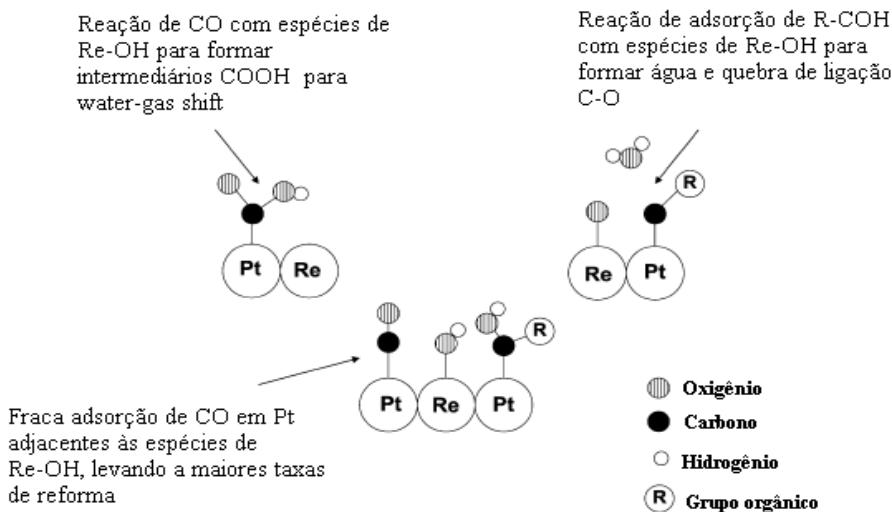


Figura 2.25 - Representação esquemática para o efeito de espécies de Re-OH sobre as propriedades catalíticas de catalisadores Pt-Re para reforma de hidrocarbonetos oxigenados (Adaptado de KUNKES et al., 2008).

O esquema desta figura para catalisadores de Pt-Re consiste com os efeitos sobre as propriedades catalíticas de aumentar a pressão do sistema para a reforma do glicerol. A partir dos resultados que os autores demonstraram, o aumento da pressão do sistema diminui a razão CO:CO₂ e desloca a seletividade do produto de reforma de glicerol para alkanos e hidrocarbonetos oxigenados em perda de CO/CO₂.

2.4 UTILIZAÇÃO DE CARBONO COMO SUPORTE

Até agora, três diferentes formas de carbono são usados como suporte para que a manufatura de catalisadores metálicos possa fornecer propriedades e desempenho “ótimos” na variedade de aplicações exercitadas pela indústria química. Os mais importantes suportes do carbono são: carbono ativado, seguido pelo carbono black e grafita ou materiais grafitados (**RADOVÍC et al. 1997**).

O carbono ativado é manufaturado dos precursores apropriados em duas maneiras: ativação química e ativação física. Por este meio, a rudimentar estrutura porosa do material precursor é desenvolvida por queima controlada de carbono e o material de carbono não-grafitado é gaseificado, levando a uma rede porosa de material grafitado altamente desordenado próximo de grupos óxidos da superfície (**AUER et al., 1998**).

Os carbonos black são manufaturados pela pirólise dos hidrocarbonetos tais como o gás natural ou frações de óleo do processamento do petróleo. Devido a natureza dos materiais de origem, o índice de cinza deste carbono é muito baixo, frequentemente abaixo de 1% em massa (**AUER et al., 1998**).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros são classificados dependendo de sua largura, como microporos (2 nm), mesoporos (2-50 nm), e macroporos (50 nm). Geralmente o carbono Black tem alta área superficial específica, mas contribui para microporos menores que 1 nm e além disso são mais difíceis de ser completamente alcançados. A desvantagem relacionada a presença de microporos ao carbono e quando o mesmo é utilizado como suporte do catalisador. Certamente, quando o diâmetro de poros é menor q 2 nm, a atividade do catalisador pode ser limitada.

Geralmente os carbonos mesoporosos (MSs) apresentam uma área superficial maior e baixas quantidades ou ausência de microporos quando comparados ao carbono Black. Em um catalisador suportado por carbono mesoporoso, as partículas do metal são distribuídas e suportadas sobre a superfície ou nos poros do carbono mesoporo. Uma grande área superficial do mesoporo, particularmente com um tamanho de poro maior (20 nm), causam uma elevada dispersão das partículas de Pt, da qual resulta em uma grande área superficial de Pt com uma alta atividade catalítica (**ANTOLINI, 2009**).

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

2.5.1 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A redução à temperatura programada é usada para estudar a influência do suporte, do pré-tratamento e da adição de metais sobre a redutibilidade da superfície do catalisador. A RTP tem seu fundamento na medida do consumo de hidrogênio (ou agente redutor) associado com a redução das espécies óxidas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Esta técnica vem sendo empregada por ter diversas aplicações dentre elas permitir determinar o intervalo de temperatura da redução dos precursores metálicos e dos sítios metálicos; revelar as possíveis interações existentes entre o metal-suporte e o metal-promotor. Esta interação é geralmente

observada em catalisadores nos quais o metal está presente em baixas concentrações e com alta dispersão.

Em uma redução à temperatura programada, espécies óxidas são reduzidas conforme a **equação 2.1:**



ZHANG et al. (2004) estudaram a RTP de uma série de catalisadores Pt-Ru como mostra a **Figura 2.5**. Pode ser visto que somente um pico aparece em 388 K para o catalisador de platina (**Figura 2.26a**). O consumo de hidrogênio corresponde à redução do metal precursor de Pt^{4+} a Pt^0 . Por outro lado, o catalisador rutênio monometálico mostra dois picos de redução à 403 K e 488K. Os dois picos podem ser atribuídos à reação de redução do $RuCl_3$ ao estado de valência zero do rutênio. A diferença na temperatura de redução pode ser uma consequência do tamanho do cristal do precursor metálico. É conhecido que o $RuCl_3$ reduz a temperaturas maiores que o $RuCl_3$ disperso-suportado.

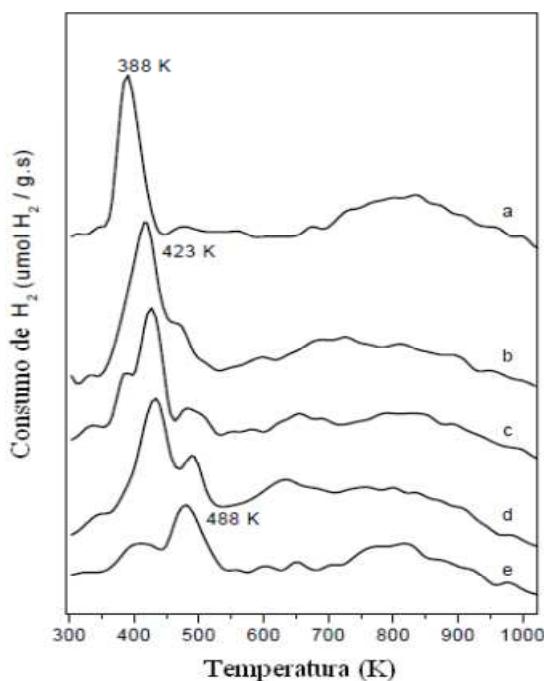


Figura 2.26 - Perfis de redução de diferentes catalisadores de Pt-Ru suportados em carbono: (a) 2% em massa de Pt/XC72R; (b) 2% em massa de Pt-0,52% em massa de Ru/XC72R; (c) 2% em massa de Pt-1,03% em massa de Ru/XC72R; (d) 2% em massa de Pt-2,03% em massa de Ru/XC72R; (e) 2% em massa de Ru/XC72R (Adaptado de ZHANG et al., 2004).

O máximo de consumo de hidrogênio para amostras bimetálicas é deslocado para temperaturas maiores (423 K), pois a quantidade de Ru aumenta em comparação com o catalisador de Pt puro (**Figura 2.26a**). O deslocamento da temperatura de redução da platina de 35-45 K indica uma forte interação entre os átomos de Pt e Ru, provavelmente porque Pt e Ru estão muito próximos. A temperatura maior que 523 K o consumo de hidrogênio observado nos perfis de redução está associado à gaseificação parcial do suporte ao redor de partículas metálicas desde que acompanhada pelo aumento de CH₄.

PIECK et al., 2001 estudaram a caracterização de catalisadores de Pt, Re e Pt-Re suportados em γ alumina pela técnica de redução à temperatura programada. O espectro de RTP para Pt/Al₂O₃ e Re/Al₂O₃ são mostrados na **Figura 2.27**.

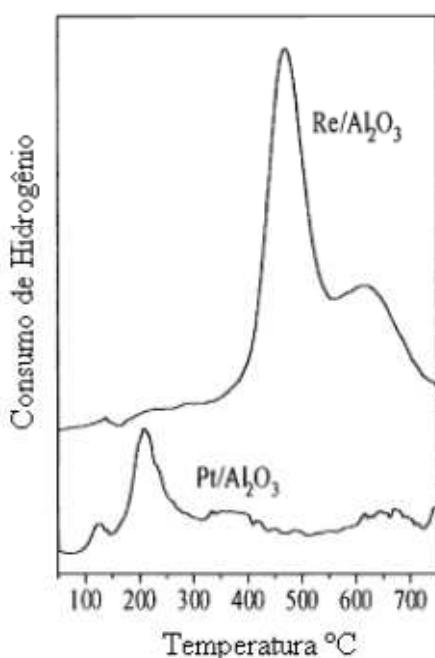


Figura 2.27 - Perfis de RTP para catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Re/Al₂O₃ (Adaptado de ZHANG et al., 2004).

Uma pequeno pico de redução em aproximadamente 130°C seguido por um pico principal central em 230°C foi observado para Pt/Al₂O₃. O tamanho e posição dos picos de redução dependem do tamanho do cristalito e força do metal/interação suporte. A redução de óxidos de Re inicia em aproximadamente 400°C, com um pico de forma maior em 480-490°C e um ombro menor em 600°C. A localização dos picos de redução para catalisadores de Pt-Re/Al₂O₃ dependem do grau de interação entre Pt e Re. A influência do tipo de método de ativação (calcinação-redução ou redução direta) é mostrada na **Figura 2.27** para o catalisador

Pt-Re/Al₂O₃ preparado por redução catalítica e uma atividade usando ambos procedimentos de ativação.

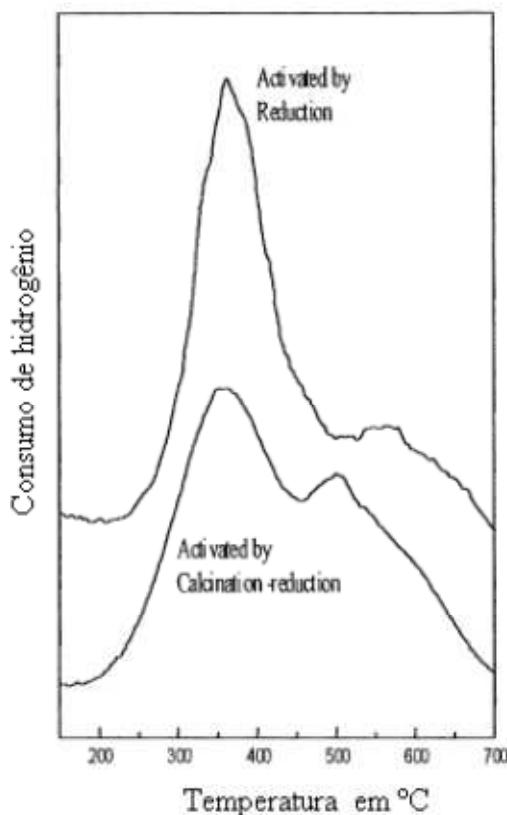


Figura 2.28 - Perfis de RTP de catalisadores Pt-Re/Al₂O₃ preparado por redução catalítica e ativação por calcinação-redução e método de redução direta (Adaptado de ZHANG et al.,2004).

O catalisador foi ativado por calcinação-redução, com um moderado grau de interação de Pt-Re tendo dois picos de redução. O primeiro pico em 350°C é devido à redução da platina e partes do óxido de Rênio. O segundo pico em aproximadamente 500°C correspondem a redução de óxido de Re segregados. PtO₂ é reduzido para Pt⁰ o qual catalisa a redução de Re₂O₇ e uma temperatura menor do que a encontrada para o Re. O pico em 500°C corresponde para a redução de Re₂O₇ localizado tão distante da Pt que seu efeito não é possível. Na mesma amostra ativada por redução direta o primeiro pico de redução em 350°C é melhor do que a amostra calcinada-reduzida. Este pico devido a redução de Pt e Re mostra um maior grau de interação Pt-Re. Por outro lado, o segundo pico de redução é menor e ocorre em altas temperaturas para este catalisador.

SIMONETTI et. al., 2007B demonstraram de acordo com a **Figura 2.29** os perfis de RTP de 5% Pt/C, 5% Re/C, 10% Pt-Re (Pt:Re = 1:1)/C, 5,6% Pt-Re (10:1)/C, e 10% Pt-Re(1:2)/C.

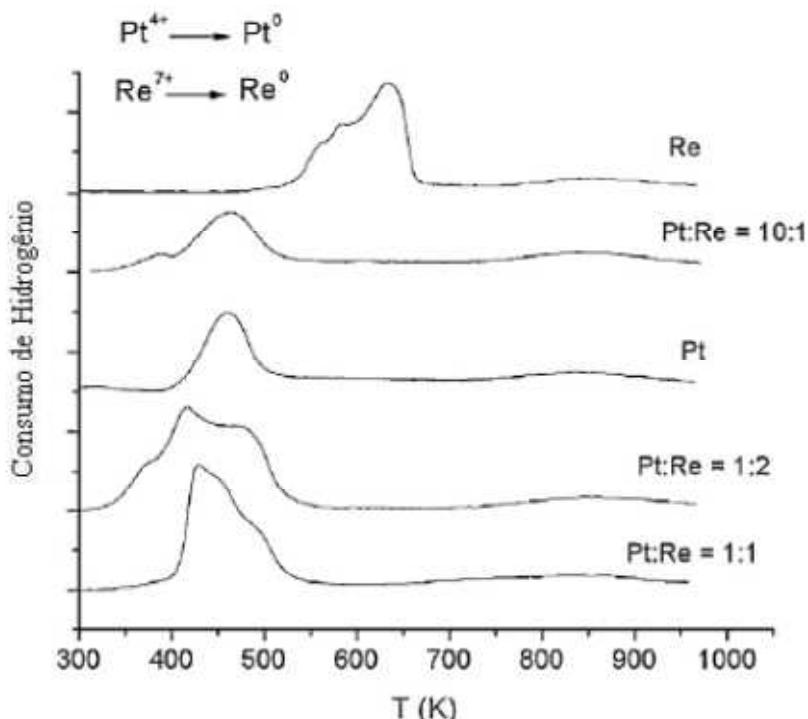


Figura 2.29 - Perfis de redução à temperatura programada para catalisadores 5% Pt/C, 5% Re/C e bimetaálicos Pt-Re/C (SIMONETTI et al., 2007).

Os perfis de redução de Pt/C mostraram um pico de redução uniforme em 460 K o qual é acompanhado pela emissão de HCl, indicando a decomposição de H₂PtCl₆ (sal precursor). Já o perfil de redução de Re/C consiste no maior pico com um máximo de 640 K. A medida do consumo de hidrogênio indica a completa redução de Pt⁴⁺ e Re⁴⁺ em Pt0 e Re0 respectivamente. A adição de pequenas quantidades de Re em 5% Pt/C (5,6% Pt-Re(10:1)/C) causou uma diminuição do pico de Pt sem afetar a posição do máximo. Já a adição de grandes quantidades de Re resultaram em uma mudança na forma do pico e um deslocamento do máximo para 431 K para catalisador de 10% Pt-Re(1:1) e 417 K para Pt-Re(1:2). O perfil de redução para os catalisadores bimetaálicos não contem picos na mesma região de 5% Re/C e estes catalisadores Pt-Re tem consumo de hidrogênio correspondente a completa redução de Pt⁴⁺ e Re⁴⁺. Este comportamento demonstra que a presença da Pt diminui significativamente a temperatura de redução do Re. Todos os perfis de redução contêm um amplo pico de consumo de hidrogênio centrado em 840-850 K o qual é acompanhado pela emissão de metano e

resulta a partir da hidrogenação de grupos funcionais na superfície do suporte de carbono. (**SIMONETTI et al., 2007B**).

2.5.2 Quimissorção

Antes que um catalisador heterogêneo seja utilizado, ele normalmente é “ativado”. A ativação é um termo geral; em alguns casos, ela se refere à dessorção de moléculas adsorvidas, tal como a água da superfície na desidratação da alumina. Em outros, refere-se à preparação do sítio ativo por uma reação química, como na redução das partículas de um óxido metálico para produzir partículas metálicas ativas.

Uma superfície ativada pode ser caracterizada pela adsorção de vários gases inertes e reativos. A adsorção pode ser uma fisissorção, quando nenhuma ligação química nova é formada, ou uma quimissorção, quando são formadas ligações adsorbato-superfície e é usada para determinar o número de sítios reativos expostos.

Embora a adsorção seja essencial para que ocorra a catálise heterogênea, ela não pode ser tão forte de forma a bloquear os sítios catalíticos e impedir reações posteriores. Este fator é em parte responsável pelo número limitado de metais que são catalisadores efetivos (**Química Inorgânica-Shriver Atkins 4^a Edição**).

As análises de quimissorção só podem ser realizadas para avaliar a superfície metálica se a densidade dos sítios metálicos e a estequiometria da adsorção forem conhecidas, ou seja, quantos átomos ou moléculas do gás estão associados a cada sítio metálico. A densidade de sítios é dada pelo número de átomos de metal expostos por m² de superfície metálica, portanto, depende, no caso de catalisadores mássicos, da forma cristalográfica do metal. Os gases mais utilizados nas medidas de superfície metálica são H₂, CO e O₂ (**Barrichello e Faro, 1995**).

A adsorção de H₂ e CO tem importância fundamental na determinação da área metálica ou na dispersão de sistemas monometálicos. Sem a presença do SMSI (forte interação suporte-metal), essa análise pode dar uma idéia real da quantidade de sítios ativos, aptos para adsorver e promover as reações com as moléculas existentes no meio. Os catalisadores, sujeitos ao efeito SMSI, podem servir para investigar a influência do suporte nos sítios ativos e determinar as mudanças que ocorrem no óxido reduzido. Em sistemas bimetálicos, pode-se analisar a influência do promotor no número de sítios ativos, e também

determinar fenômenos que fazem com que o metal ativo tenha suas propriedades modificadas pela presença de um metal inativo. As análises são conduzidas a uma determinada temperatura e as médias realizadas variando-se a pressão. Com isto, obter-se-á a primeira isoterma, referente à quantidade total de CO adsorvido. O sistema passa então por uma limpeza com vácuo e o procedimento é repetido, obtendo-se com isto a segunda isoterma, referente à quantidade de CO fisisorvido. Por subtração obtém-se a quantidade dos mesmos quimicamente adsorvida para cada valor de pressão. Para cálculo da área metálica, foi utilizada a média destes valores e feita a consideração de que a estequiométrica de quimissorção de CO é conhecida.

SIMONETTI et al., 2007B fizeram experimentos de quimissorção de CO e H₂. Os autores obtiveram os seguintes resultados de acordo com a **Tabela 2.6**.

Tabela 2.6 - Propriedades dos catalisadores (Adaptado de SIMONETTI et. al., 2007)

Catalisador	Pt (%m)	Re(%m)	Taxa Pt-Re	CO (mol.g ⁻¹)	H ₂ (mol.g ⁻¹)
Re/C	-	5.0	-	30	-
Pt/C	5,0	-	-	130	130
Pt-Re/C	5,1	4,9	1:1	150	64
Pt-Re/C	5,1	0,5	10:1	120	90
Pt-Re/C	3,4	6,6	1:2	64	48

A **Tabela 2.6** mostra adsorções de CO para catalisadores monometálicos Pt/C e Re/C juntamente com catalisadores Pt-Re/C. O catalisador Pt/C é o mais altamente disperso (definido como número de moléculas de CO adsorvidas dividido pelo número total de átomos do metal), e a dispersão diminui quando aumenta o teor de Re. A adição de pequenas quantidades de Re (Pt-Re = 10:1) resultaram em uma diminuição da adsorção de CO comparado com monometálicos de Pt. Entretanto, o catalisador com iguais quantidades de Pt e Re mostraram um aumento na adsorção de CO comparado com monometálicos de Pt. Já quando Re está presente em excesso, comparado com Pt (Pt-Re(1:2)/C), a dispersão aproxima do monometálico Re/C. Para ambos Pt/C e Pt-Re/C, a adsorção de H₂ diminui com a adição

de pequenas quantidades de Re em Pt (Pt-Re = 10:1). A adição de quantidades equimolares de Re em Pt reduz a adsorção de H₂ por um fator de H₂.

Os resultados de medidas de quimissorção também indicam a formação de ligas Pt-Re, já que mostraram uma diminuição na adsorção de H₂ com a adição de quantidades equimolares de Re ao catalisador de Pt/C sugerindo a formação de ligas para catalisadores de Pt-Re/C.

Este resultado indica a formação de ligas dos catalisadores bimetálicos (**SIMONETTI et. al., 2007B**)

KUNKES et al. (2009) realizaram um estudo de catalisadores bimetálicos mantendo a platina como o metal base, no estudo da reação de reforma a vapor do glicerol para a produção de hidrogênio. A quimissorção de CO e dispersões para Pt/C e catalisadores bimetálicos são mostrados na **Tabela 2.7**. A adição de Fe, Cu e Sn reduziu a quantidade de CO, enquanto que a adição de Ir dobrou aproximadamente o valor original quando comparado ao catalisador Pt/C. A adição de rênio não mudou a quantidade adsorvida de CO e a adição de ósmio reduziu 25%. Os metais rênio e ósmio são conhecidos por adsorver CO a temperatura ambiente e seu efeito na adsorção de CO sugerem que a adição de Re ou Os pode aumentar ligeiramente a média do tamanho de partícula da fase metálica.

Tabela 2.7 - Quimissorção de CO de catalisadores Selecionados(Adaptado de KUNKES et al., 2009).

Catalisadores	Sítios (mol/g)	CO/M
Pt	107	0,42
PtRe	107	0,26
PtRu	90	0,13
PtOs	82	0,16
PtFe	50	0,10
PtCu	50	0,10
PtSn	58	0,11
PtIr	213	0,42

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NO PREPARO DOS CATALISADORES

Nos testes catalíticos foram utilizados os catalisadores 10%Pt/C, 10%Re/C e 10%PtRe/C na proporção “Pt-Re” de 1:1. Todos os catalisadores foram preparados no laboratório, tendo os materiais utilizados descritos abaixo:

- Água destilada e deionizada;
- Solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 mol/l;
- Solução de ácido nítrico (HNO₃) 1 mol/l;
- Solução de nitrato de tetraaminoplatina II (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) 50,4% m/m de Pt;
- Solução de ácido perrênico (HReO₄) 70 % m/m Re;
- Carbono Black CABOT® (Vulcan XC-72R).

3.2 GASES E REAGENTES UTILIZADOS NOS TESTES CATALÍTICOS E TESTES DE CARACTERIZAÇÃO

- Água destilada e deionizada;
- Sorbitol Aldrich (pureza de 99,5%);
- Hidrogênio (pureza 99,9%);
- Hélio (pureza 99,9%);
- Argônio (pureza 99,9%);
- Ar sintético (pureza 99,9%);
- CO (pureza 99,9%);
- Mistura 2% H₂/Ar (pureza 99,9%);
- Nitrogênio líquido.

3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Para os testes de Quimissorção foi utilizado ASAP-2020 C Micromeritics e os experimentos de Redução à Temperatura Programada (RTP) foram realizados em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum.

3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS TESTES CATALÍTICOS

Equipamentos para análise de produtos da reação: cromatógrafo *Shimadzu GC-17A* para análise de produtos gasosos, HPLC *Shimadzu SPD-M20A* e cromatógrafo *Shimadzu GC-2010* para análise de produtos líquidos.

Para a realização dos testes catalíticos será utilizada uma unidade de reforma líquida pré-existente no Laboratório de Processos Catalíticos da FEQUI-UFU (**Figura 3.1**), em que foram realizadas algumas modificações, como a adição de um tanque pulmão utilizado como by-pass no momento da drenagem do produto líquido para que a reação não fique operando em batelada.

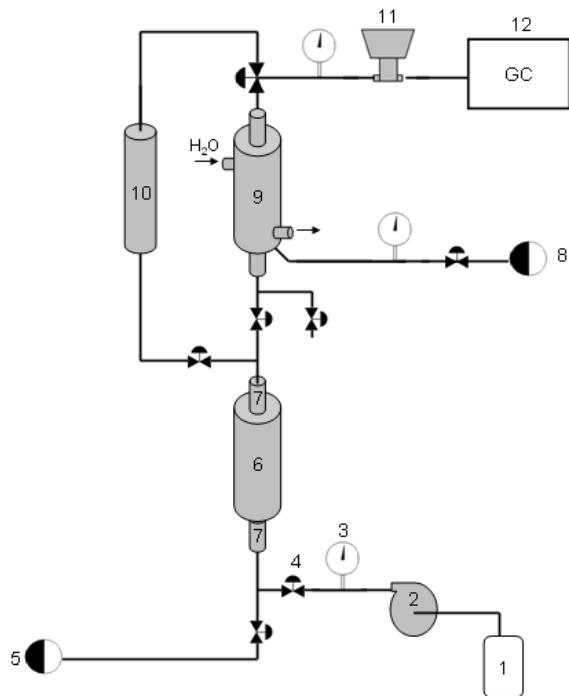


Figura 3.1 - Representação esquemática da unidade de reforma líquida.

Sendo:

- 1 – Alimentação;
- 2 – bomba;
- 3 – manômetro;
- 4 – válvula;
- 5 – alimentação de hidrogênio;
- 6 – forno;
- 7 – reator;
- 8- Alimentação de argônio;
- 9 – condensador;
- 10 – tanque pulmão;
- 11 – válvula “*back pressure*”;
- 12 – cromatógrafo de análise gasosa.

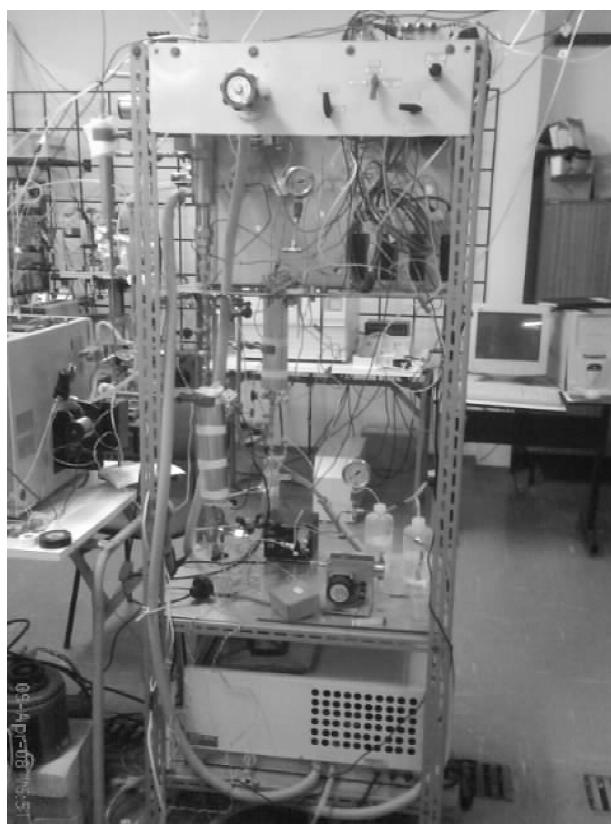


Figura 3.2 - Unidade Experimental da Reforma Líquida.

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.5.1 Preparação dos Catalisadores

Todos os catalisadores próprios foram preparados pelo método de impregnação seca da fase ativa no suporte. Neste método, utiliza-se o volume da solução impregnante igual ao volume de poros do suporte.

Após a determinação do volume de poros do suporte (que é feita gotejando água sobre o material até que ele atinja um ponto de lama, obtendo, dessa forma, o volume gasto), uma quantidade do mesmo a ser impregnado foi colocada em um cadrinho de porcelana e a solução de nitrato de tetraaminoplatina II ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) e/ou a de ácido perrênico (HReO_4) foi gotejada lentamente sobre o suporte. Para garantir uma distribuição homogênea da solução sobre o suporte, a mistura foi mantida sob vigorosa agitação manual (maceração) até que fosse atingido o ponto de lama. Em seguida, os catalisadores foram secos em estufa a 100°C por 24 horas.

3.5.2 Preparo do Reator

Dentro do reator foram colocados 8 cm de suporte (“volume morto”), em seguida 1,5 cm de lã de vidro, o catalisador, 3 cm de lã de vidro e 15 cm de suporte (“volume morto”). O reator foi fechado e colocado dentro do forno como é mostrado nas **Figuras 3.3 e 3.4**:

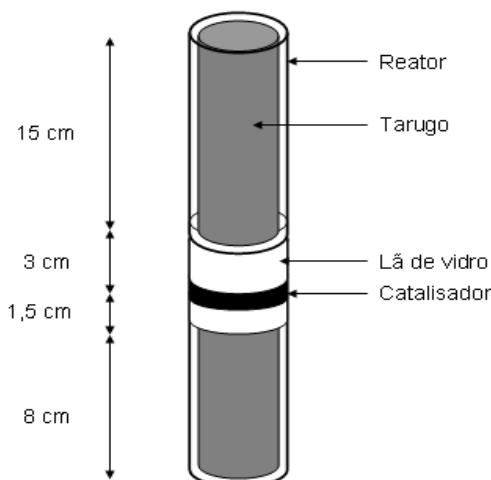


Figura 3.3 - Representação esquemática do reator.



Figura 3.4 - Parte da Unidade da Reforma Líquida – Reator e Forno.

3.5.3 Teste Catalítico

Primeiramente foi realizada a redução do catalisador, na qual se utilizou uma rampa de temperatura iniciando à temperatura ambiente até atingir 400°C em um período de 10 horas, permanecendo nesta temperatura por 2 horas e diminuindo em 15 minutos para a temperatura de reação. Utilizou-se fluxo de hidrogênio de vazão igual a 30 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ na ausência de pressão.

Para a reação, foi utilizada uma solução de alimentação de 20% de sorbitol em água nos pHs 7, 10 e 3, um fluxo de argônio, utilizado como gás de arraste, de 10 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, temperaturas de 235, 250 e 265°C e pressões de 32, 42 e 54 bar respectivamente, mantendo o sistema reacional a um bar acima do ponto de bolha. Como é mostrado na rampa de temperatura da **Figura 3.5**:

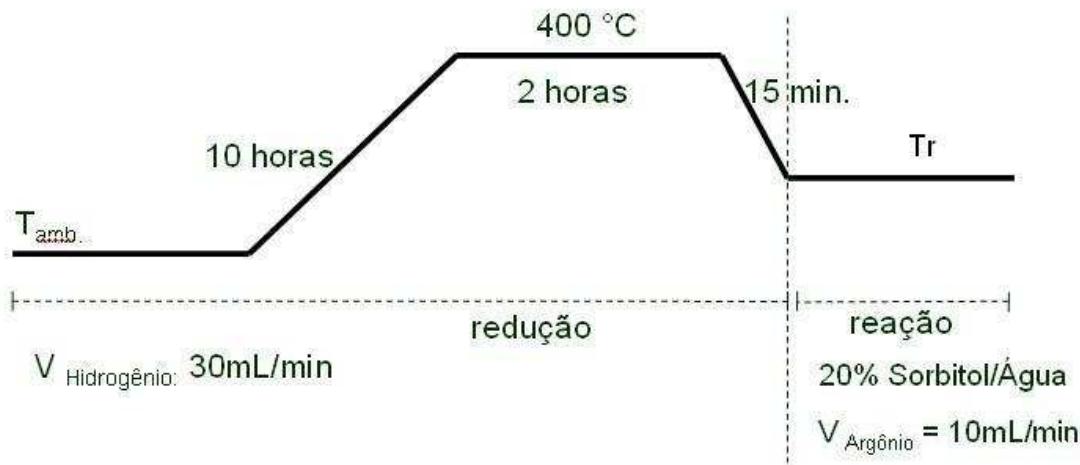


Figura 3.5 - Rampa de Temperatura para a reação dos catalisadores utilizados.

3.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

3.6.1 Análise dos Produtos na Fase Gasosa

As análises cromatográficas relativas a fase gasosa foram feitas a cada 45 minutos utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo GC17A e dois detectores ligados em série: Detector de Condutividade Térmica (TCD) e Detector de Ionização de Chama (FID) para se obter as áreas cromatográficas necessárias para o cálculo de conversão, rendimento e seletividade dos produtos gasosos (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2 , C_3 , outros).

3.6.1.1 Obtenção dos fatores de resposta

A primeira etapa foi a construção de curvas de calibração para possíveis produtos e subprodutos da reforma da mistura sorbitol/água em fase líquida (Apêndice A). Durante a calibração, foram obtidas áreas cromatográficas de cada composto (A_i - que são proporcionais à massa de cada molécula) em função de cada fração molar (γ_i) pré-determinada. Com os

valores de A_i e v_i , realizou-se a regressão linear (**Eq. 3.1**) onde o coeficiente angular representa o fator de resposta (f_i) necessário para o cálculo das vazões molares de saída:

$$y_i = f_i * A_i \quad (3.1)$$

3.6.1.2 Cálculo da vazão molar de sorbitol na entrada

A vazão molar de sorbitol na entrada é determinada da seguinte forma:

$$(F_S)_0 = x_{sorb} * \frac{m_{sorb}}{PM_{sorb}} \quad (3.2)$$

3.6.1.3 Cálculo da velocidade espacial da alimentação

Para cada uma das corridas foi calculado o WHSV (h^{-1}), ou seja, a velocidade espacial, da maneira como segue:

$$\text{WHSV}(\text{h}^{-1}) = \frac{m_{sorb}}{m_{cat}} \quad (3.3)$$

3.6.1.4 Cálculo das vazões molares de saída

Durante a reação de reforma líquida, são coletados dados de vazão volumétrica de saída, pressão do sistema, temperatura da reação e ambiente antes de cada injeção de uma amostra gasosa no cromatógrafo.

Com a vazão volumétrica e a temperatura ambiente, calcula-se a vazão molar de saída do sistema:

$$F_T = \frac{P_{atm} V}{RT_{amb}} \quad (3.4)$$

A vazão molar de saída de cada componente (F_i) é obtida multiplicando a vazão molar total (F_T) pelas respectivas frações molares (y_i):

$$F_i = F_T * y_i \quad (3.5)$$

3.6.1.5 Análise quantitativa dos resultados

Uma vez determinadas as vazões molares de saída de cada componente na fase gasosa, é possível realizar uma análise quantitativa da reação através das seguintes relações:

a) Rendimento

$$(Y_i)_{FG} (\%) = 100 * \frac{(n_C)_i (F_i)_G}{6(F_S)_0} \quad (3.6)$$

b) Seletividade - Expressa a conversão de sorbitol em cada composto

$$(S_i)_{FG} (\%) = 100 * \frac{(n_C)_i (F_i)_G}{\sum (n_C)_i (F_i)_G} \quad (3.7)$$

c) Rendimento de hidrogênio - é o mesmo princípio do cálculo do rendimento dos demais produtos

$$Y_{H_2} (\%) = 100 * \frac{2F_{H_2}}{14F_S + 2F_{H_2O}} \quad (3.8)$$

d) Conversão de sorbitol na fase gasosa - obtida pelo somatório dos rendimentos, ou seja:

$$(X_S)_{FG} = \frac{\left[F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} + 2F_{C_2} + 3F_{C_3} + \dots + iF_{C_i} \right]}{6(F_S)_0} * 100 \quad (3.9)$$

3.6.2 Análise dos Produtos na Fase Líquida

Analogamente, o mesmo procedimento foi realizado para quantificar os produtos obtidos na fase condensada recolhidos através dos drenos realizados periodicamente. Do mesmo modo que na fase gasosa, necessitou-se da calibração de um cromatógrafo de alta resolução de análise líquida (HPLC) e de um cromatógrafo equipado com um detector de ionização de chama (FID) para os possíveis produtos presentes na fase condensada. Para a calibração, determinaram-se previamente as massas das amostras a serem injetadas no cromatógrafo e consequentemente, suas frações mássicas.

3.6.2.1 Obtenção dos fatores de resposta

O princípio de obtenção dos fatores de resposta para a fase líquida é o mesmo da fase gasosa, mas usando frações mássicas (x_i) ao invés de molares (y_i):

$$x_i = f_i * A_i \quad (3.10)$$

3.6.2.2 Cálculo da massa de cada composto

Com os fatores de resposta determinados, injetam-se alíquotas dos drenos no HPLC para a obtenção das respectivas frações mássicas. A partir disso, calcula-se a massa de cada componente na fase líquida acumulada durante um intervalo de tempo definido através da seguinte equação:

$$m_i = x_i * m_T \quad (3.11)$$

3.6.2.3 Cálculo da vazão molar de saída de cada composto na fase líquida

Uma vez determinadas as massas dos compostos no dreno, é possível obter suas respectivas vazões molares:

$$(F_i)_L = \frac{m_i}{PM_i * \Delta t} \quad (3.12)$$

3.6.2.4 Análise quantitativa dos resultados

- a) Rendimento - segue o mesmo princípio do cálculo na fase gasosa

$$(Y_i)_{FL} (\%) = 100 * \frac{(n_C)_i (F_i)_L}{6(F_s)_0} \quad (3.13)$$

- b) Seletividade – calculada através da razão entre o fluxo molar do produto em questão e o somatório dos fluxos de todos os produtos

$$(S_i)_{FL} (\%) = 100 * \frac{(n_c)_i (F_i)_L}{\sum (n_C)_i (F_i)_L} \quad (3.14)$$

- c) Cálculo da conversão de sorbitol na fase líquida - segue o mesmo princípio do cálculo na fase gasosa

$$(X_S)_{FL} (\%) = 100 * \frac{\sum (n_C)_i (F_i)_L}{6(F_s)_0} \quad (3.15)$$

- d) Cálculo da conversão global do sorbitol usando somente produtos - uma vez calculadas as conversões da fase gasosa $(X_G)_{FG}$ e da fase líquida $(X_G)_{FL}$ podemos calcular a conversão global do sorbitol da seguinte forma:

$$(X_S)_{Tl} (\%) = (X_S)_{FG} + (X_S)_{FL} \quad (3.16)$$

- e) Cálculo da conversão global de sorbitol usando o reagente drenado - Uma vez que o sorbitol não evapora nas condições de temperatura e pressão do processo, pode-se determinar a conversão global do sorbitol levando-se em conta a vazão molar de entrada calculada através da **Eq. 3.16**:

$$(X_s)_{T_2}(\%) = \frac{(F_s)_0 - (F_s)_L}{(F_s)_0} * 100 \quad (3.17)$$

O cálculo da conversão por essas duas maneiras é útil para se verificar o balanço de carbono. Do cálculo de $(X_s)_{T_2}$ podemos ter a quantidade de carbono consumido e de $(X_s)_T$ a quantidade de carbono formado.

- f) Seletividade Global – obtida pela razão entre o fluxo molar de saída de um produto vezes o número de carbonos existentes em sua molécula e o fluxo molar de entrada do sorbitol vezes o número de carbonos presentes em sua molécula (6) vezes a conversão global de sorbitol usando o reagente drenado $((X_s)_{T_2})$.

$$Si_i(\%) = 100 * \frac{(n_c)_i F_i}{6(F_s)_0 (X_s)_{T_2}} \quad (3.18)$$

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.7.1 Redução a Temperatura programada

A técnica de redução a temperatura programada consiste na passagem de um gás redutor sobre um catalisador contido em um reator. Este é aquecido aumentando a temperatura a uma determinada taxa de aquecimento, com o auxílio de um programador de temperatura, sendo o consumo de gás redutor calculado pela medida da variação da concentração deste.

Os métodos experimentais podem, portanto, ser divididos em termos de controle da redução. O precursor metálico previamente oxidado (ou não) é submetido a um aumento de temperatura programada, enquanto uma mistura de gás redutor (normalmente hidrogênio diluído em gás inerte) passa sobre ele, então, a velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator. As informações derivadas destes efluentes gasosos fornecem os perfis de redução característicos do metal analisado. A posição de cada pico de concentração no perfil de redução reflete a natureza química e o ambiente do

componente químico. A área do pico permite a quantificação da concentração do elemento químico no sólido em análise. A resposta relativa à taxa máxima de redução correspondente a uma temperatura que é função do tipo de metal e da força de adsorção dos seus sítios pode ser influenciada pelo suporte ou por um segundo metal.

Para a RTP, utilizou-se 0,2g de catalisador. Este, foi submetido a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C sob fluxo de 30 mL·min⁻¹ de uma mistura gasosa de 2% H₂/Ar. Em seguida foram feitos pulsos de H₂/Ar para a quantificação do consumo de H₂. Além disso, realizou-se um teste com óxido de cobre (CuO), cuja área de consumo de hidrogênio foi considerada como base para a quantificação. No final da análise, os dados foram anexados e em seguida transformados em perfis de redução. A RTP dos catalisadores permitiu identificar a temperatura em que houve o consumo de H₂ para redução do catalisador. O procedimento foi realizado em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum.

Na unidade para realização da RTP, a mistura gasosa passa por um controlador de vazão (MKS tipo 247) e segue em direção ao reator de leito fixo. O reator de quartzo em forma de tubo em U é envolvido por um forno cerâmico controlado por um programador linear de temperatura Therma TH 2031P. A mistura efluente do reator é analisada pelo espectrômetro de massas. No final de cada análise os dados foram gravados e em seguida transformados em perfis de redução. A redução a temperatura programada dos catalisadores permitiu identificar a temperatura em que houve o consumo de H₂ para reduzir o catalisador.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do óxido estudado, ou seja, o óxido de platina como é mostrado na equação 3.17:



O consumo teórico de hidrogênio pode ser escrito pela equação 3.18:

$$N_{T(\text{moles})} = n_{\text{óxido}} * n_{\text{H}_2}, \text{ logo} \quad (3.18)$$

Para determinação do consumo real de hidrogênio nas curvas de RTP, utilizou-se o padrão de CuO. Pela equação 3.19 nota-se que 1 mol de H₂ são necessários para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰.



Assim, a área sob a curva de redução de CuO, para uma determinada massa de CuO, indica que há 1,4959*10⁻⁴ mol de CuO que equivalem a um consumo de 1,4959*10⁻⁴ mol de H₂. Com a relação entre as áreas e o consumo de H₂ obtidos através da curva de RTP, determinou-se de acordo com a equação 3.20 o número de moles real de H₂ consumido na análise.

$$N_{R(\text{moles})} = \frac{A_{\text{CuO}}^{\text{Pulso}} * A_{\text{cat}}^{\text{TPR}} * n_{\text{CuO}}}{A_{\text{CuO}}^{\text{TPR}} * A_{\text{cat}}^{\text{Pulso}}} \quad (3.20)$$

3.7.2 Determinação do Tamanho e da Dispersão da Partícula Metálica

A determinação do tamanho e da dispersão da partícula metálica foi calculada através da quantidade de CO quimissorvido obtida mediante isoterma de reação. Para isso utilizou-se o equipamento ASAP 2020 da Micromeritcs. A massa de cada amostra de catalisador foi cerca de 200 mg. As amostras foram submetidas a um vácuo de 4 mmHg com uma vazão de 30 mL/min de He por 1h. Após o vácuo, iniciou-se a redução em corrente de 30 mL/min de H₂ puro partindo de temperaturas de 35°C até 350°C sob uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min permanecendo nesta temperatura por mais duas horas. Após a redução, esfriou-se o forno sob fluxo de N₂, sob vácuo de 4 mmHg até a temperatura de 35°C durante aproximadamente 60 minutos. Após esta etapa, a isoterma de adsorção de CO foi obtida com aumento progressivo da pressão parcial de CO e consequente estabelecimento de equilíbrio. A quantidade de CO adsorvido então era calculada. Fez-se a primeira isoterma chamada de isoterma total e uma segunda isoterma chamada de isoterma reversível. A diferença entre as quantidades de CO adsorvido entre as duas isotermas nos leva a quantidade de CO quimissorvido.

Através da técnica de quimissorção de CO pelo método estático determinou-se a quantidade de CO quimissorvido pelo catalisador e calculou-se, posteriormente, a dispersão

do metal na superfície do catalisador e o tamanho da partícula. Utilizou-se um fator estequiométrico de 1 para a quimissorção do CO na platina ou em ambos os metais platina-rutênio.

Os cálculos a seguir foram retirados do Manual do ASAP 2020 da Micromeritics.

3.7.2.1 Cálculo da Dispersão do Metal

A dispersão do metal é a porcentagem do metal ativo disponível para interação com o adsorvido conforme mostra a equação (3.21).

$$\%M_{DISP} = \frac{100*100}{22414} * \frac{V*SF_{CALC}}{\frac{\%Peso_1 + \%Peso_2}{W_1 + W_2}} \quad (3.21)$$

3.7.2.2 Cálculo do Tamanho de Partícula

Denomina-se o tamanho da partícula ativa se as partículas são consideradas esféricas ou de alguma outra geometria regular. Sendo assim o seu tamanho médio é calculado pela equação (3.22).

$$d(m) = \frac{6}{A_{Sm} * \rho * D_M} * 100 \quad (3.22)$$

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A análise de redução a temperatura programada teve como objetivo verificar a redutibilidade das espécies de Pt e Re presentes e o grau de interação entre estes nos catalisadores. Uma vez que a redutibilidade dos óxidos ou íons metálicos no carbono depende de sua interação com o carbono e entre os metais presentes, torna-se possível inferir sobre os diferentes graus de redução e interação destes íons. A **Figura 4.1** mostra os perfis de redução dos catalisadores monometálicos de Re e Pt, bem como os catalisadores bimetálicos de Pt e Ru todos suportados em carbono “negro de fumo” (Vulcan). A razão de hidrogênio consumido sobre moles de metal presente, (H_2/Me), obtida durante a RTP dos catalisadores e calculada teoricamente estão apresentados na **Tabela 4.1**.

Analisando-se a **Figura 4.1**, nota-se que no perfil de redução do catalisador 10% Pt/C há a presença de dois principais picos distintos. Um situado a temperatura de 174°C e outro a temperatura de 212°C, um pouco maior do que o pico anterior. Isto pode indicar a formação de espécies mais facilmente redutíveis, formadas provavelmente em cima daquelas interagidas primariamente com o suporte. O grau de redução obtido, de acordo com a **Tabela 4.6**, é de $[H_2/Pt] = 1,28$, ficando situado entre os valores teóricos calculados para a redução de Pt^{+2} a Pt^0 , $[H_2/Pt] = 1,0$ e Pt^{+4} a Pt^0 , $[H_2/Pt] = 2,0$.

O perfil de redução do catalisador 10%Re/C mostra a presença de um pico acentuado a 350°C. O baixo consumo de hidrogênio apresentado por este (1,52) exposto na **Tabela 4.1**, demonstra que o rênio foi parcialmente reduzido, uma vez que o consumo total, considerando Re^{+7} a Re^0 , apresentaria um valor de $[H_2/Re] = 3,5$.

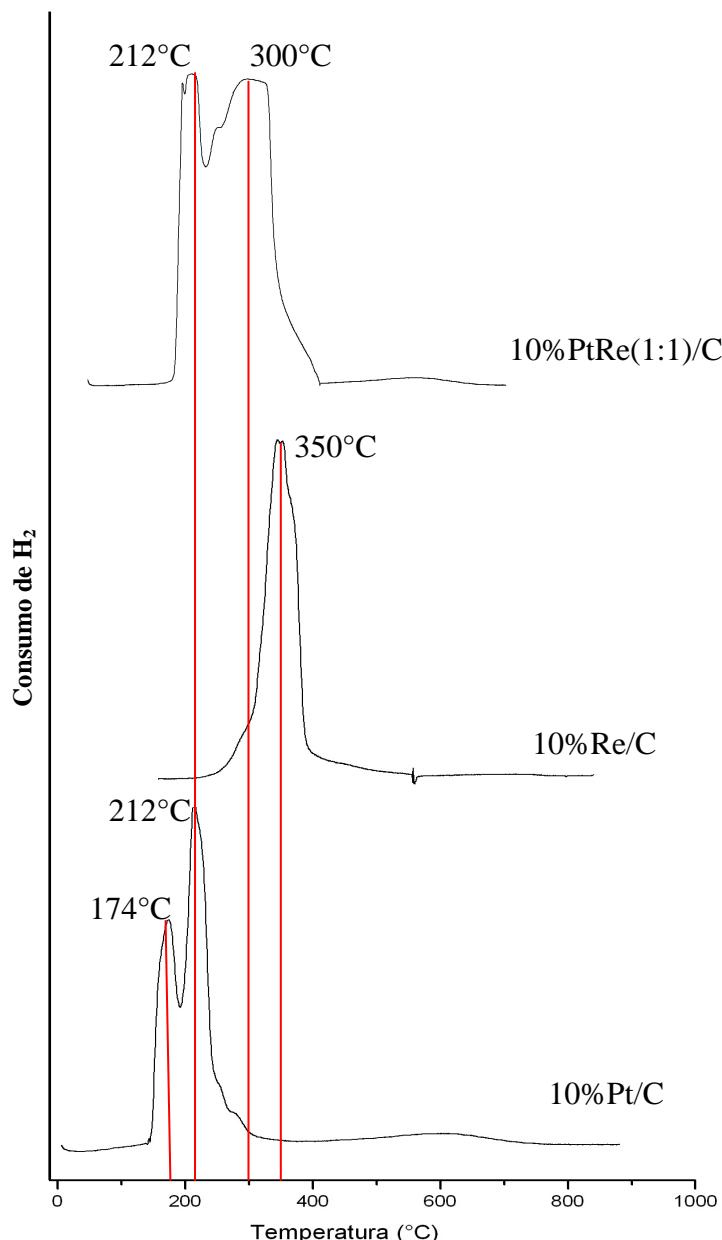


Figura 4.1 - Perfis de Redução à Temperatura Programada para os catalisadores monometálicos 10% Pt/C, 10%Re/C e bimetálico 10% Pt-Re(1:1)/C

Tabela 4.1 – Razão H₂/Metal para os catalisadores estudados

Catalisador	H ₂ /Me (Me = Pt e/ou Re)
10%Pt/C	1,28
10%Re/C	1,52
10%PtRe(1:1)/C	1,15

Com relação ao perfil de redução do catalisador bimetálico 10%PtRe(1:1)/C, observa-se que a platina tem seu perfil de redução modificado após a adição de rênio. Pode-se observar, através da **Figura 4.1** que os picos de redução se deslocam para temperaturas intermediárias (212 e 300°C) entre a platina pura (212 e 230°C) e o rênio puro (350°C). Esse deslocamento de temperatura de redução da platina indica uma forte interação entre os átomos de Pt e Re provavelmente porque a concentração de átomos de hidrogênio ao redor do óxido de rênio localizado na superfície de PtRe é mais elevada do que em torno do óxido de rênio isolado da platina. Diante dessas observações, pode-se supor a formação de um novo composto, uma liga, de caráter metálico entre a platina e o rênio, Pt-Re. Isto fica mais evidente quando analisada a razão $[H_2/(Re + Pt)]$.

Observando o valor da razão $[H_2/(Pt+Re)]$ do catalisador bimetálico na **Tabela 4.1**, nota-se que ele não representa a soma das razões de cada metal; pelo contrário, a razão diminui quando temos os metais juntos. Isto sugere que quando a liga é formada, o estado de oxidação reduz, dando um caráter metálico a essa.

4.1.2 Quimissorção de CO

Os catalisadores usados nos testes catalíticos foram submetidos a quimissorção de CO para quantificar o número de sítios metálicos existentes por grama de catalisador e determinar a dispersão destes e o tamanho médio do cristalito de platina presente.

A **Tabela 4.2** apresenta os resultados das medidas de quimissorção de CO realizadas nos catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pt e Re, preparados neste trabalho, incluindo o valor da dispersão, da quantidade absorvida e do tamanho de partícula.

Tabela 4.2 - Resultados de Quimissorção de CO

Catalisador	$N_{ads}(\mu\text{molCO/gcat})$	$D_M(\%)$	$d(nm)$
10%Pt/C	85,8	45,7	4,05
10%Re/C	118,5	26,8	6,15
10%PtRe(1:1)/C	167,4	72,7	2,21

A dispersão da platina no catalisador 10%Pt/C é de 45,7%. Este valor, um pouco baixo para catalisadores de Pt, deve-se provavelmente a alta temperatura de redução usada para tipos de catalisadores de anodo de células combustíveis.

A adição de rênio provoca um aumento da dispersão da platina, se considerarmos que somente a platina quimissorve CO. Todavia, o rênio também quimissorve CO e em quantidades semelhantes a da platina. Logo, se considerarmos estequiometria de adsorção CO/Re = 1:1, as dispersões alcançadas podem ser semelhantes às da platina. Por outro lado, se considerarmos a mesma estequiometria de adsorção e propriedades aditivas, isto é, a quantidade quimissorvida no bimetálico é a soma dos valores obtidos nos respectivos monometálicos. Observa-se que estes valores estão próximos.

SIMONETTI et al. (2007) estudaram a quimissorção em catalisadores de Pt-Re/C e demonstraram que a adição de pequenas quantidades de Re (Pt:Re = 10:1) resultou na diminuição da adsorção de CO comparado com o monometálico Pt. Comparando este resultado com o presente estudo, houve um pequeno aumento, levando-se em conta que a quantidade de Re adicionada neste estudo foi maior em relação aos estudos de **Simonetti et al.** Já para catalisadores com iguais quantidades de Pt e Re, os estudos mostraram aumento na adsorção de CO com monometálico de Pt o que confirma os resultados deste trabalho.

4.2 TESTES CATALÍTICOS

Foram realizados testes com os catalisadores 10%Pt/C, 10%Re/C e 10%PtRe(1:1)/C nas seguintes condições reacionais:

4.2.1 Testes em pH 6,5

Foram realizados testes com os catalisadores 10%Pt/C, 10%Re/C e 10%PtRe(1:1)/C a 265°C e 54 bar, utilizando uma solução aquosa de alimentação contendo 20% em massa de sorbitol, um WHSV de 4,15 h⁻¹ e um pH de 6,5 ($\pm 0,5$). Os resultados de $(X_S)_{T2}$ são expressos na **Figura 4.2**:

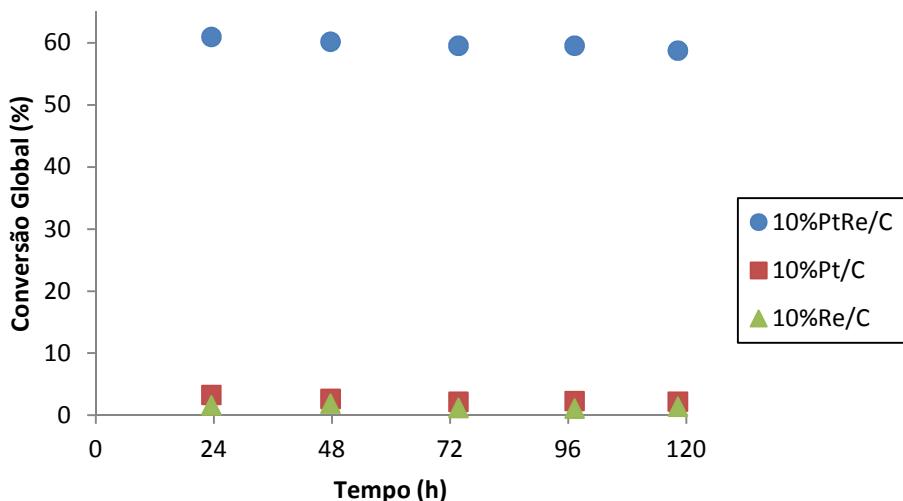


Figura 4.2 - Conversão global (X_{T_2}) pra os catalisadores 10%PtRe(1:1)/C, 10%Pt/C e 10%Re/C em pH neutro

Pode-se observar na **Figura 4.2**, que no teste em que foi utilizado o catalisador 10%PtRe(1:1)/C a conversão global foi em média de 60% enquanto que nos testes utilizando os catalisadores 10%Pt/C e 10%Re/C a conversão manteve-se abaixo dos 3% durante toda a corrida.

Estes resultados demonstram que para as mesmas condições de temperatura, pressão, WHSV e mantendo-se o pH da solução de alimentação em torno de 6,5($\pm 0,5$), o catalisador bimetálico 10%PtRe(1:1)/C apresentou um rendimento muito superior na conversão do sorbitol em relação aos catalisadores monometálicos 10%Pt/C e 10%Re/C.

A seguir são apresentados resultados mais detalhados dos testes com 10%PtRe(1:1)/C:

Para se analisar o efeito da temperatura no meio reacional, foram feitos testes a 265, 250 e 235°C, mantendo a pressão do sistema acima da pressão do ponto de bolha (54, 42 e 32 bar, respectivamente). Os resultados de conversão global ($(X_s)_{T_2}$) e de conversão em fase gasosa ($(X_S)_{FG}$) são expressos nas **Figuras 4.3 e 4.4**:

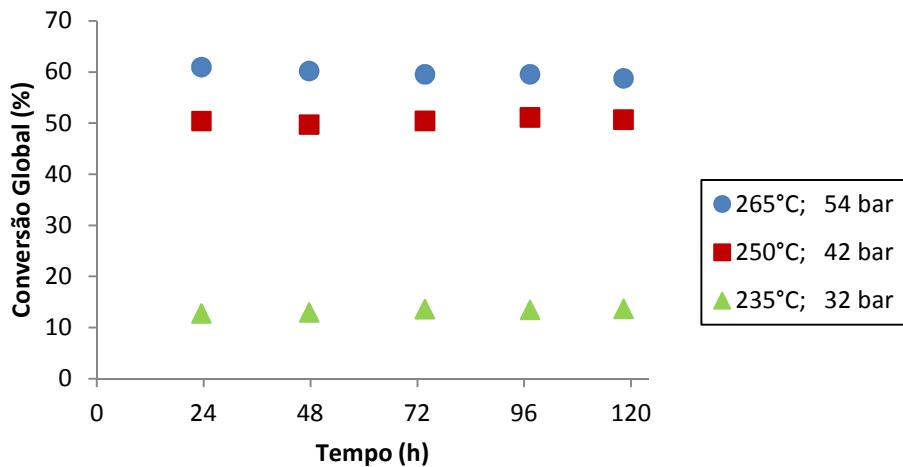


Figura 4.3 - Conversão Global de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C, 350°C e 235°C em pH neutro

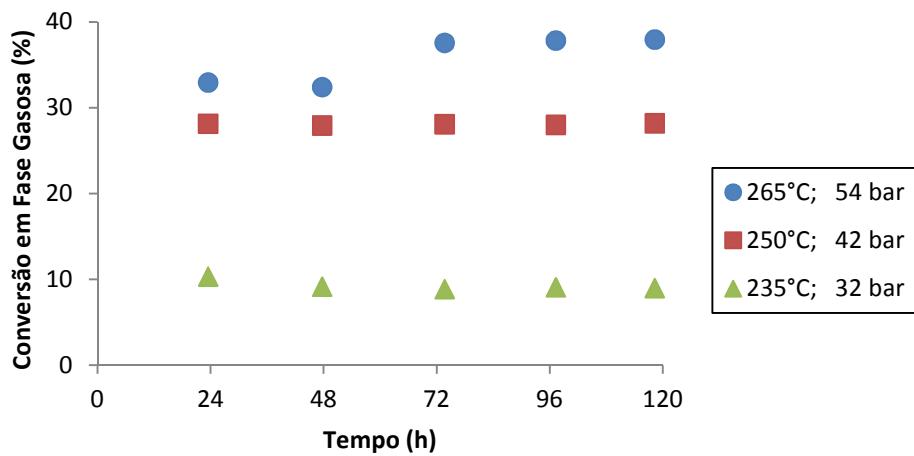


Figura 4.4 - Conversão em Fase Gasosa de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C, 250°C e 235°C em pH neutro

Analizando as **Figuras 4.3 e 4.4**, verificou-se uma diminuição tanto na conversão global quanto na fase gasosa com a diminuição da temperatura. Nota-se também que o catalisador se mostrou estável e que o estado estacionário foi atingido em todas as temperaturas, sendo necessário um tempo maior para que a fase gasosa do teste a 265°C entrasse em regime estacionário, denotando uma maior atividade a temperaturas mais elevadas.

Já o efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional é mostrado na **Tabela 4.3**:

Tabela 4.3 - Efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 6,5 e WHSV de 4h⁻¹

Temperatura (°C)	(X _S) _{T2} (%)	(X _S) _{T1} (%)	Y _{H2} (%)	-r _s (mol/g.h)
265	59,6	56,2	6,8	0,013
250	52,5	49,8	1,2	0,011
235	13,4	10,3	0,7	0,003

Observa-se na **Tabela 4.3** que a 265°C, o rendimento de hidrogênio foi de aproximadamente 7%, caindo para valores de 0,7% e 1,2% a temperaturas de 250°C e 235°C. Nota-se um rendimento baixo para todas as temperaturas estudadas, o que pode ser justificado pelo consumo de H₂ produzido para a formação de moléculas mais complexas (**HUBER et al. 2010**). Em relação ao balanço de massa, nota-se que a diferença entre (X_S)_{T2} e (X_S)_{T1} foi de 3% em média, indicando uma boa identificação dos produtos.

O efeito da temperatura na seletividade dos produtos é mostrado na **Tabela 4.4**:

Tabela 4.4 – Efeito da temperatura na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 6,5 e WHSV 4h⁻¹

Produto	Seletividade (%)		
	265°C	250°C	235°C
CO ₂ (g)	13,7	12,9	12,1
Metano (g)	0,8	0,4	0,3
Metanol (g)	1,6	1,5	1,3
Etano (g)	16,1	18,4	20,2
Propano (g)	15,0	9,0	5,5
Butano (g)	15,4	18,6	20,1
Hexano (L)	2,3	2,7	3,1
2-Hexanona (L)	3,3	3,2	3,0
Isossorbida (L)	4,2	4,5	4,7
1,5-Sorbitano (L)	4,0	4,3	4,5
1,4-Sorbitano (L)	14,1	15,0	15,8
1,4-Manitano (L)	4,4	4,5	4,8

Analizando a **Tabela 4.4**, verificou-se que CO₂, etano, propano, butano e 1,4-Sorbitano foram os principais produtos formados. Nota-se também que, assim como nos testes realizados por **KUNKES et al. (2008)**, a seletividade a compostos C1-C3 diminuiu, enquanto a seletividade a compostos C4-C6 aumentou com a diminuição da temperatura, denotando uma diminuição na taxa de quebra das ligações C – C.

Para se analisar o efeito da velocidade espacial no meio reacional, foram feitos testes a 3h⁻¹, 4h⁻¹ e 8h⁻¹, mantendo-se a temperatura em 265°C e pressão de 54 bar. Os resultados de conversão global ((X_s)_{T2}) são expressos na **Figura 4.5**:

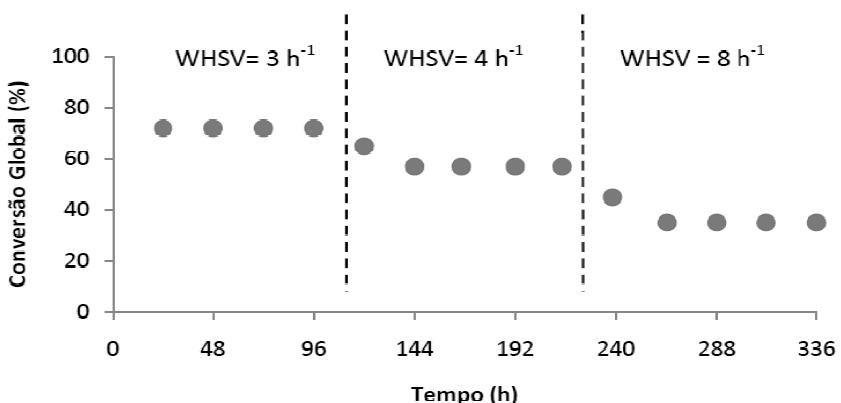


Figura 4.5 - Efeito da velocidade espacial na conversão total de sorbitol em pH 6,5 e 265°C

Como esperado, com o aumento da velocidade espacial houve um menor tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico, havendo assim uma diminuição na conversão global. Observa-se também que o estado estacionário foi atingido em todos os valores de WHSV estudados.

O efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional é mostrado na **Tabela 4.5**:

Tabela 4.5 - Efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 6,5 e 265°C

WHSV (h ⁻¹)	(X _s) _{T2} (%)	(X _s) _{T1} (%)	Y _{H2} (%)	-r _s (mol/g.h)
3	73,5	69,5	7,4	0,018
4	59,6	56,2	6,8	0,013
8	35,4	31,2	4,3	0,009

Como ocorrido nos testes com variação de temperatura, a identificação dos produtos foi satisfatória. Em relação a taxa de reação, nota-se que esta foi afetada pela variação da velocidade espacial, denotando a ocorrência de regime cinético.

O efeito da velocidade espacial na seletividade dos produtos é mostrado na **Tabela 4.6:**

Tabela 4.6 – Efeito da velocidade espacial de alimentação na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C em pH 6,5

Produto	Seletividade (%)		
	WHSV = 3h ⁻¹	WHSV = 4h ⁻¹	WHSV = 8h ⁻¹
CO₂ (g)	14,2	13,7	9,2
Metano (g)	1,1	0,8	0,6
Metanol (g)	2,0	1,6	1,0
Etano (g)	18,1	16,1	12,4
Propano (g)	20,4	15,0	17,2
Butano (g)	17,8	15,4	12,1
Hexano (L)	1,6	2,3	2,8
2-Hexanona (L)	3,0	3,3	4,3
Isossorbida (L)	4,0	4,2	6,5
1,5-Sorbitano (L)	3,4	4,0	6,3
1,4-Sorbitano (L)	12,3	14,1	16,8
1,4-Manitano (L)	3,8	4,4	6,7

De acordo com a **Tabela 4.4**, a seletividade a produtos na fase gasosa diminuiu com o aumento da velocidade espacial, enquanto houve um aumento da seletividade na fase líquida, assim como ocorreu com os testes realizados por **DUMESIC et al. (2009)**.

4.2.2 Testes em pH 10

Foram realizados testes com o catalisador 10%PtRe(1:1)/C, utilizando uma solução aquosa de alimentação contendo 20% em massa de sorbitol a um pH de 10 ($\pm 0,5$) e um WHSV de $4,15 \text{ h}^{-1}$. Para a equalização do pH foi utilizado uma solução de KOH 1 mol/l.

Da mesma forma que em pH 6,5, para se analisar o efeito da temperatura no meio reacional, foram feitos testes a 265 e 250°C, mantendo a pressão do sistema acima da pressão

do ponto de bolha (54 e 42 bar, respectivamente). Os resultados de conversão global ($(X_s)_{T2}$) e de conversão em fase gasosa ($(X_s)_{FG}$) são expressos nas **Figuras 4.6 e 4.7**:

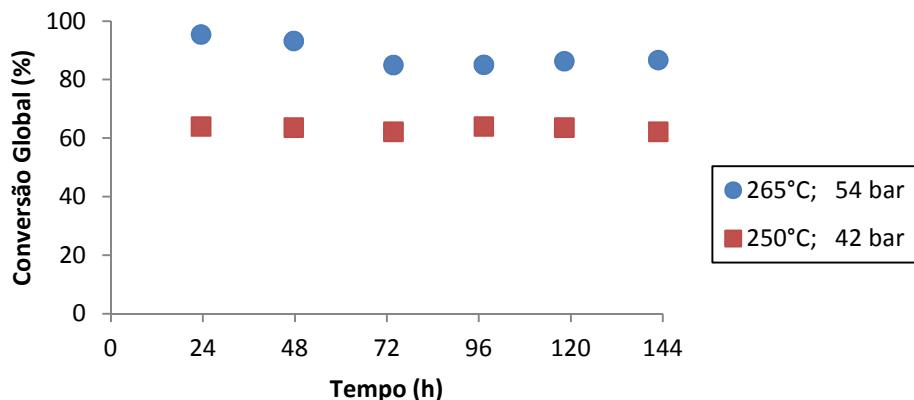


Figura 4.6 - Conversão Global de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 10

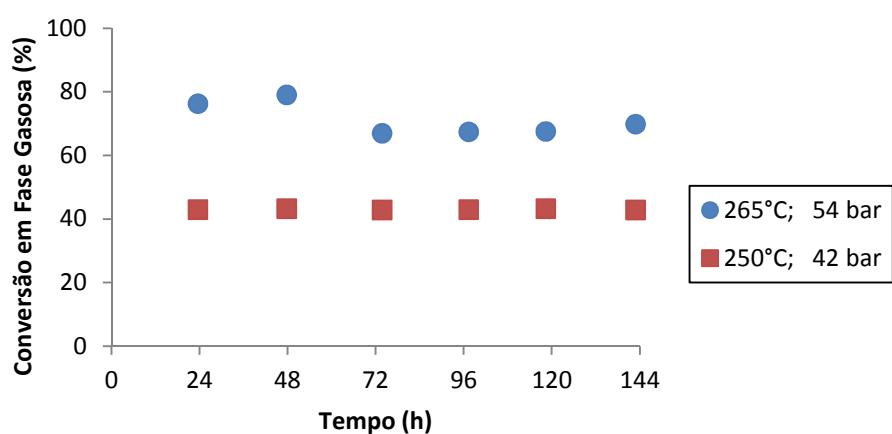


Figura 4.7 - Conversão em Fase Gasosa de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 10

Analizando as **Figuras 4.6 e 4.7**, verifica-se uma diminuição tanto na conversão global quanto na fase gasosa com a diminuição da temperatura. Nota-se também que o catalisador se mostrou estável e que o estado estacionário foi atingido em todas as temperaturas, sendo necessário um tempo maior para que o teste a 265°C entre em regime estacionário, denotando uma maior atividade a temperaturas mais elevadas. Pode-se observar também que a conversão, tanto global quanto gasosa, foi maior que a obtida nos testes com pH 6,5 comparando os testes na mesma temperatura.

Já o efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional é mostrado na **Tabela 4.7**:

Tabela 4.7 - Efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 10 e WHSV de 4h⁻¹

Temperatura (°C)	(X _S) _{T2} (%)	(X _S) _{T1} (%)	Y _{H2} (%)	-r _s (mol/g.h)
265	85,1	79,8	24,0	0,020
250	62,8	59,4	13,5	0,015

Observa-se na **Tabela 4.7** que a 265°C, o rendimento de hidrogênio foi de 24%, caindo para 13,5% a temperatura de 250°C. Nota-se um rendimento considerável, principalmente se comparado aos valores obtidos nos testes com pH 6,5, o que pode ser justificado pela adição de KOH a solução de alimentação, o que neutraliza a acidez do ReO_x, suprimindo as quebras C – O, resultando em um aumento na produção de H₂ via quebra C – C (**KING et al.**). Novamente a identificação dos produtos foi satisfatória.

O efeito da temperatura na seletividade dos produtos é mostrado na **Tabela 4.8**:

Tabela 4.8 - Efeito da temperatura na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 10 e WHSV 4h⁻¹

Produto	Seletividade (%)	
	265°C	250°C
CO _{2(g)}	27,3	28,0
Metano _(g)	1,5	0,6
Metanol _(g)	1,3	1,4
Etano _(g)	14,4	13,5
Propano _(g)	28,2	23,2
Butano _(g)	13,5	12,6
Hexano _(L)	2,5	3,8
2-Hexanona _(L)	0,8	2,9
Isossorbida _(L)	2,0	3,1
1,5-Sorbitano _(L)	1,2	2,7
1,4-Sorbitano _(L)	4,8	6,5
1,4-Manitano _(L)	1,7	2,4

Analizando a **Tabela 4.8**, verifica-se que CO₂, etano, propano e butano foram os principais produtos formados, evidenciando uma seletividade para produtos na fase gasosa predominante, evidenciando a ocorrência de reações de D/HFL, assim como obtido nos testes de **FERREIRA, D. M. (2009)**. Nota-se também um aumento da seletividade para produtos de degradação (alcanos) em relação aos produtos de desidratação (oxigenados) com o aumento da temperatura.

Assim como realizado nos testes em pH 6,5, para se analisar o efeito da velocidade espacial no meio reacional, foram feitos testes a 4 h⁻¹, 8 h⁻¹ e 12 h⁻¹, mantendo-se a temperatura em 265°C e pressão de 54 bar. Os resultados de conversão global ((X_s)_{T2}) são expressos na **Figura 4.8**:

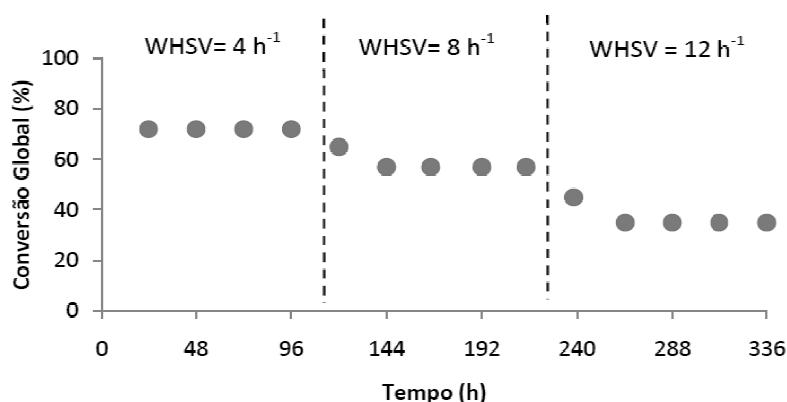


Figura 4.8 - Efeito da velocidade espacial na conversão total de sorbitol em pH 10 e 265°C

Novamente houve uma diminuição na conversão global com o aumento da velocidade espacial. Observa-se também que o estado estacionário foi atingido em todos os valores de WHSV estudados.

O efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional é mostrado na **Tabela 4.9**:

Tabela 4.9 - Efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 10 e 265°C

WHSV (h ⁻¹)	(X _s) _{T2} (%)	(X _s) _{T1} (%)	Y _{H2} (%)	-r _s (mol/g.h)
4	85,1	79,8	24,0	0,020
8	62,5	57,5	16,5	0,012
12	43,9	39,8	10,2	0,007

Assim como ocorrido nos testes com variação de temperatura, a identificação dos produtos foi satisfatória. Já em relação a taxa de reação, nota-se que esta foi afetada pela variação da velocidade espacial, denotando a ocorrência de regime cinético.

O efeito da velocidade espacial na seletividade dos produtos é mostrado na **Tabela 4.10**:

Tabela 4.10 - Efeito da velocidade espacial de alimentação na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C em pH 10

Produto	Seletividade (%)		
	WHSV = 4h ⁻¹	WHSV = 8h ⁻¹	WHSV = 12h ⁻¹
CO _{2(g)}	27,3	26,7	25,6
Metano _(g)	1,5	1,0	0,7
Metanol _(g)	1,3	0,9	0,4
Etano _(g)	14,4	13,3	12,4
Propano _(g)	28,2	27,8	26,9
Butano _(g)	13,5	12,2	11,3
Hexano _(L)	2,5	2,9	3,2
2-Hexanona _(L)	0,8	1,0	1,8
Isossorbinda _(L)	2,0	2,1	2,7
1,5-Sorbitano _(L)	1,2	2,3	2,9
1,4-Sorbitano _(L)	4,8	5,2	5,7
1,4-Manitano _(L)	1,7	2,0	3,1

De acordo com a **Tabela 4.10**, o aumento da velocidade espacial causou um aumento na seletividade dos produtos em fase líquida em detrimento aos produtos em fase gasosa, assim como ocorrido em **DUMESIC et al. (2009)**.

4.2.3 Testes em pH 3

Foram realizados testes com o catalisador 10%PtRe(1:1)/C, utilizando uma solução aquosa de alimentação contendo 20% em massa de sorbitol a um pH de 3 ($\pm 0,5$) e um WHSV de $4,15\text{ h}^{-1}$. Para a equalização do pH foi utilizado uma solução de HNO_3 1 mol/l.

As mesmas condições do teste em meio básico foram adotadas para se analisar o efeito da temperatura em pH ácido (265 e 250°C e 54 e 42 bar, respectivamente). Os resultados de conversão global ($(X_s)_{T2}$) e de conversão em fase gasosa ($(X_s)_{FG}$) são expressos nas **Figuras 4.9 e 4.10**:

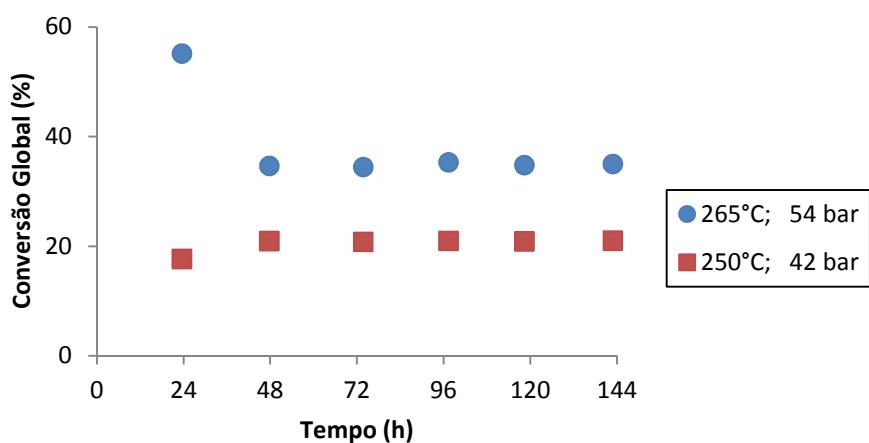


Figura 4.9 - Conversão Global de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 3

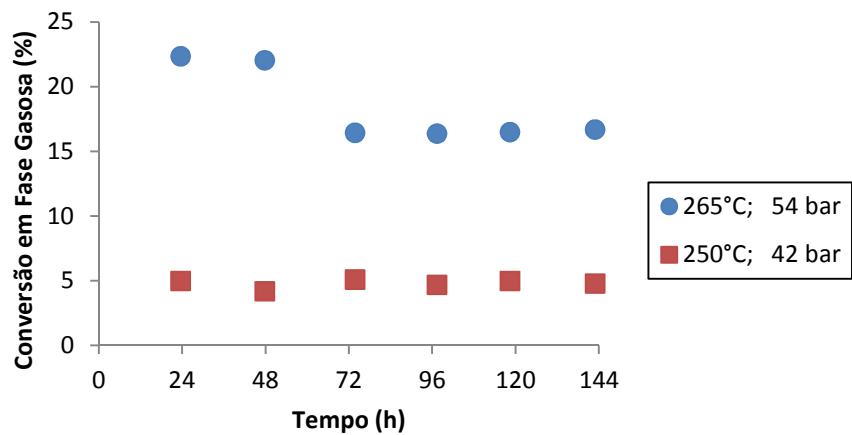


Figura 4.10 - Conversão em Fase Gasosa de sorbitol, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265 e 250°C em pH 3

De acordo com as **Figuras 4.9 e 4.10**, houve uma diminuição tanto na conversão global quanto na fase gasosa com a diminuição da temperatura assim como ocorreu nos testes com pH 6,5 e 10. Verifica-se que também que são necessárias pelo menos 48 horas de reação para que tenhamos o estado estacionário assegurado. Isto se deve não somente a possíveis processos de desativação e/ou rearranjo de sítios, mas também, ao tempo gasto relacionado ao volume morto existente no sistema reator-condensador, que faz com que a homogeneidade do efluente demore a ser atingida.

Já o efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional é mostrado na **Tabela 4.11**:

Tabela 4.11 - Efeito da temperatura na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/Cem pH 3 e WHSV de 4h⁻¹

Temperatura (°C)	(X _S) _{T2} (%)	(X _S) _{T1} (%)	Y _{H2} (%)	-r _s (mol/g.h)
265	34,4	32,8	5,3	0,008
250	25,4	21,7	2,2	0,005

Observa-se na **Tabela 4.11** que a 265°C, o rendimento de hidrogênio no estado estacionário foi de aproximadamente 5%, caindo para 2% em média a temperatura de 250°C. Assim como ocorrido nos testes com pH neutro, nota-se um rendimento baixo para todas as temperaturas estudadas, que também pode ser justificado pelo consumo de H₂ produzido pra a formação de moléculas mais complexas.

O efeito da temperatura na seletividade dos produtos é mostrado na **Tabela 4.12**:

Tabela 4.12 - Efeito da temperatura na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 3 e WHSV 4h⁻¹

Produto	Seletividade (%)	
	265°C	250°C
CO _{2(g)}	11,8	11,7
Metano _(g)	0,1	0,1
Metanol _(g)	0,1	0,0
Etano _(g)	6,5	6,2
Propano _(g)	16,7	16,5
Butano _(g)	5,1	5,2
Hexano _(L)	3,5	3,6
2-Hexanona _(L)	3,1	3,2
Isossorbida _(L)	13,6	13,8
1,5-Sorbitano _(L)	3,4	3,6
1,4-Sorbitano _(L)	14,2	14,5
1,4-Manitano _(L)	21,3	21,7

Analisando a **Tabela 4.12**, verifica-se que CO₂, etano, propano, isossorbida, 1,4-sorbitano e 1,4-manitano são os principais produtos contendo carbono formados e identificados. Nota-se também que o efeito da variação de temperatura na seletividade é pequeno.

Assim como realizado nos testes em pH 6,5 e 10, para se analisar o efeito do WHSV no meio reacional, foram feitos testes a 2h⁻¹, 3h⁻¹ e 4h⁻¹, mantendo-se a temperatura em 265°C e pressão de 54 bar. Os resultados de conversão global ((X_s)_{T2}) são expressos na **Figura 4.11**:

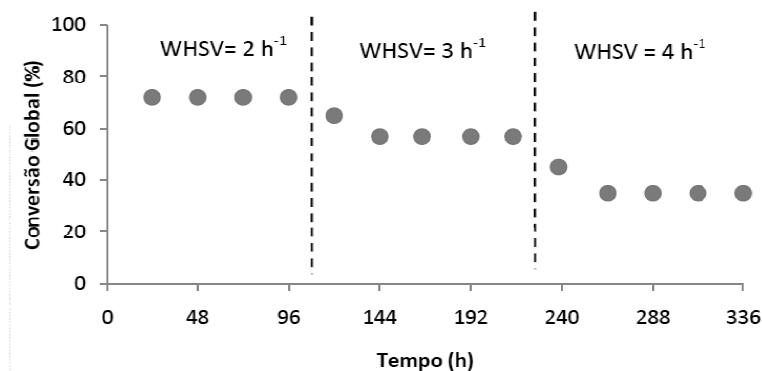


Figura 4.11 - Efeito da velocidade espacial na conversão total de sorbitol em pH 3 e 265°C

Novamente houve uma diminuição na conversão global com o aumento da velocidade espacial. Observa-se também que o estado estacionário foi atingido em todos os valores de WHSV estudados.

O efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional é mostrado na **Tabela 4.13**:

Tabela 4.13 - Efeito da velocidade espacial na conversão total, no rendimento de hidrogênio e na taxa reacional utilizando 10%PtRe(1:1)/C em pH 3 e 265°C

WHSV (h ⁻¹)	(X _S) _{T2} (%)	(X _S) _{T1} (%)	Y _{H2} (%)	-r _s (mol/g.h)
2	72,3	69,4	7,5	0,015
3	57,4	54,7	6,1	0,012
4	34,4	32,8	5,3	0,008

Como ocorrido nos testes com variação de temperatura, a identificação dos produtos foi satisfatória. Em relação a taxa de reação, nota-se que esta foi afetada pela variação da velocidade espacial, denotando a ocorrência de regime cinético.

O efeito do WHSV na seletividade dos produtos é mostrado na **Tabela 4.14**:

Tabela 4.14 - Efeito da velocidade espacial de alimentação na seletividade de produtos na fase gasosa e líquida, utilizando 10%PtRe(1:1)/C a 265°C em pH 3

Produto	Seletividade (%)		
	WHSV = 2h ⁻¹	WHSV = 3h ⁻¹	WHSV = 4h ⁻¹
CO _{2(g)}	14,1	13,2	11,8
Metano _(g)	0,5	0,3	0,1
Metanol _(g)	1,1	0,5	0,1
Etano _(g)	10,2	8,3	6,5
Propano _(g)	17,7	17,2	16,7
Butano _(g)	10,1	8,7	5,1
Hexano _(L)	1,5	2,2	3,5
2-Hexanona _(L)	1,8	2,4	3,1
Isossorbinda _(L)	12,0	13,1	13,6
1,5-Sorbitano _(L)	2,7	2,9	3,4
1,4-Sorbitano _(L)	12,4	12,8	14,2
1,4-Manitano _(L)	19,2	20,5	21,3

De acordo com a **Tabela 4.14**, o aumento na velocidade espacial provocou um pequeno aumento na seletividade para produtos da fase líquida em detrimento aos produtos da fase gasosa como ocorrido nos pHs 6,5 e 10.

4.2.4 Efeito do pH da carga reacional

Testes foram feitos variando-se o WHSV da alimentação com o intuito de se atingir a isoconversão, sendo possível avaliar o efeito do pH dos testes com 10%PtRe(1:1)/C na seletividade dos produtos.

Os valores de WHSV estudados, bem como seus respectivos valores de conversão global média no estado estacionário nos três pHs, mantendo-se a temperatura em 265°C e a pressão em 54 bar, são mostrados na **Tabela 4.15**:

Tabela 4.15 - Conversão Global média ($(X_S)_{T2}$) e ($(X_S)_{T1}$) nos pHs 6,5, 10 e 3, variando-se a velocidade espacial da alimentação

WHSV (h^{-1})	$(X_S)_{T2}$ (%)			$(X_S)_{T1}$ (%)		
	pH 6,5	pH 10	pH 3	pH 6,5	pH 10	pH 3
2,0	-	-	72,3	-	-	69,4
3,0	73,5	-	57,4	69,5	-	54,7
4,0	59,6	85,1	34,4	56,2	79,8	32,8
8,0	35,4	62,5	-	31,2	57,5	-
12,0	-	43,9	-	-	39,8	-

Na **Tabela 4.15**, verifica-se que o aumento na velocidade espacial provocou uma diminuição na conversão em todos os pHs estudados, o que denota a ocorrência de um regime cinético no sistema reacional. Também pode-se observar que a diferença entre $(X_S)_{T1}$ e $(X_S)_{T2}$ de todos os testes foi de aproximadamente 5%, o que mostra que houve uma boa identificação dos produtos formados.

Sabe-se que aumentando a velocidade espacial, o tempo de contato será menor, o que acarreta uma diminuição na conversão. No entanto, altas conversões têm como consequência perda de seletividade. A baixa velocidade espacial o tempo de contato é maior, surgindo

assim a possibilidade de reações entre produtos e/ou de produtos com reagentes. Normalmente, quando a temperatura é mantida constante, existe um valor máximo para a velocidade espacial sem que surjam produtos secundários (**CIOLA, 1981**).

Pode-se notar também que a isoconversão foi obtida para o testes com velocidades espaciais 3, 4 e 8 h⁻¹ e pHs 3, 6,5 e 10, respectivamente. Com esses valores é possível analisar o efeito do pH da solução de alimentação na seletividade dos produtos obtidos e no rendimento de H₂ (**Tabela 4.16**):

Tabela 4.16 - Seletividade e Rendimento de H₂ da reação com 10%PtRe(1:1)/C nos pHs 3, 6,5 e 10:

Produto	Seletividade (%)		
	pH 3	pH 6,5	pH 10
CO _{2(g)}	13,2	13,7	26,7
Metano _(g)	0,3	0,8	1,0
Metanol _(g)	0,5	1,6	0,9
Etano _(g)	8,3	16,1	13,3
Propano _(g)	17,2	15,0	27,8
Butano _(g)	8,7	15,4	12,2
Hexano _(L)	2,2	2,3	2,9
2-Hexanona _(L)	2,4	3,3	1,0
Isossorbida _(L)	13,1	4,2	2,1
1,5-Sorbitano _(L)	2,9	4,0	2,3
1,4-Sorbitano _(L)	12,8	14,1	5,2
1,4-Manitano _(L)	20,5	4,4	2,0
Rendimento de H ₂	6,5	6,8	16,5

De acordo com a **Tabela 4.16**, em pH 6,5 ocorre a formação principalmente de CO₂, etano, propano e butano na fase gasosa e 1,4-Sorbitano na fase líquida. O aumento do pH leva a uma maior seletividade a CO₂ propano e etano, bem como um aumento no rendimento de hidrogênio, indicando reações de D/HFL. Já em meio ácido, há um aumento na seletividade da fase líquida, produzindo principalmente isossorbita, 1,4-Sorbitano e 1,4-Manitano, denotando a ocorrência de reações de desidratação.

Ou seja, em meio básico a seletividade à ruptura das ligações C – C levando a dióxido de carbono, etano e propano é ainda mais favorecida, comparado com o meio neutro. Já em meio ácido, a ruptura da ligação C – O, mediante a uma reação de desidratação passa a ser competitiva com a primeira. Em meio ácido ainda, tem-se uma pequena inibição das quebras sucessivas da ligação C – C, proporcionando a formação de isossorbida, 1,4-sorbitano, 1,4-manitano e 1,5-sorbitano.

DUMESIC et al. (2006) estudaram a influência do pH na produção de alcanos (C1 a C6), utilizando 4% Pt / SiO₂ – Al₂O₃ como catalisador, uma alimentação de 5% (m/m) de sorbitol em água a 265°C e 57,6 bar nos pHs 7, 3 e 2. Assim como neste trabalho, foi observado que a seletividade a alcanos mais pesados aumenta com a diminuição do pH.

A maior seletividade para fase gasosa, principalmente para CO₂, assim como o aumento da conversão total (X_S)_{T1} e (X_S)_{T2} está atrelada principalmente a quebra de ligações C – C favorecida pelo meio reacional básico. Comportamento semelhante foi observado por **MONTASSIER et al. (1984)**, em que os autores mostraram em seus resultados que os testes catalíticos em meio básico aumentaram a conversão total em relação aos testes feitos em meio reacional neutro. Uma seletividade considerável para etilenoglicol também foi observada, devido a reações de aldolização reversa, que levam a quebras de ligações C – C.

Segundo **HUBER et al. (2004)**, a produção de alcanos pela reforma em fase líquida do sorbitol ocorre através de um reações envolvendo primeiramente a formação de hidrogênio e CO₂ no catalisador metálico apropriado (como Pt) e desidratação do sorbitol em um catalisador ácido. Essas etapas iniciais são seguidas pela hidrogenação de espécies intermediárias no sítio metálico. Quando essas etapas são balanceadas apropriadamente, o hidrogênio produzido no primeiro passo é totalmente consumido na reação de hidrogenação, o que leva a conversão do sorbitol a alcanos, CO₂ e água.

A **Figura 4.12** mostra as principais rotas para a produção de alcanos a partir do sorbitol:

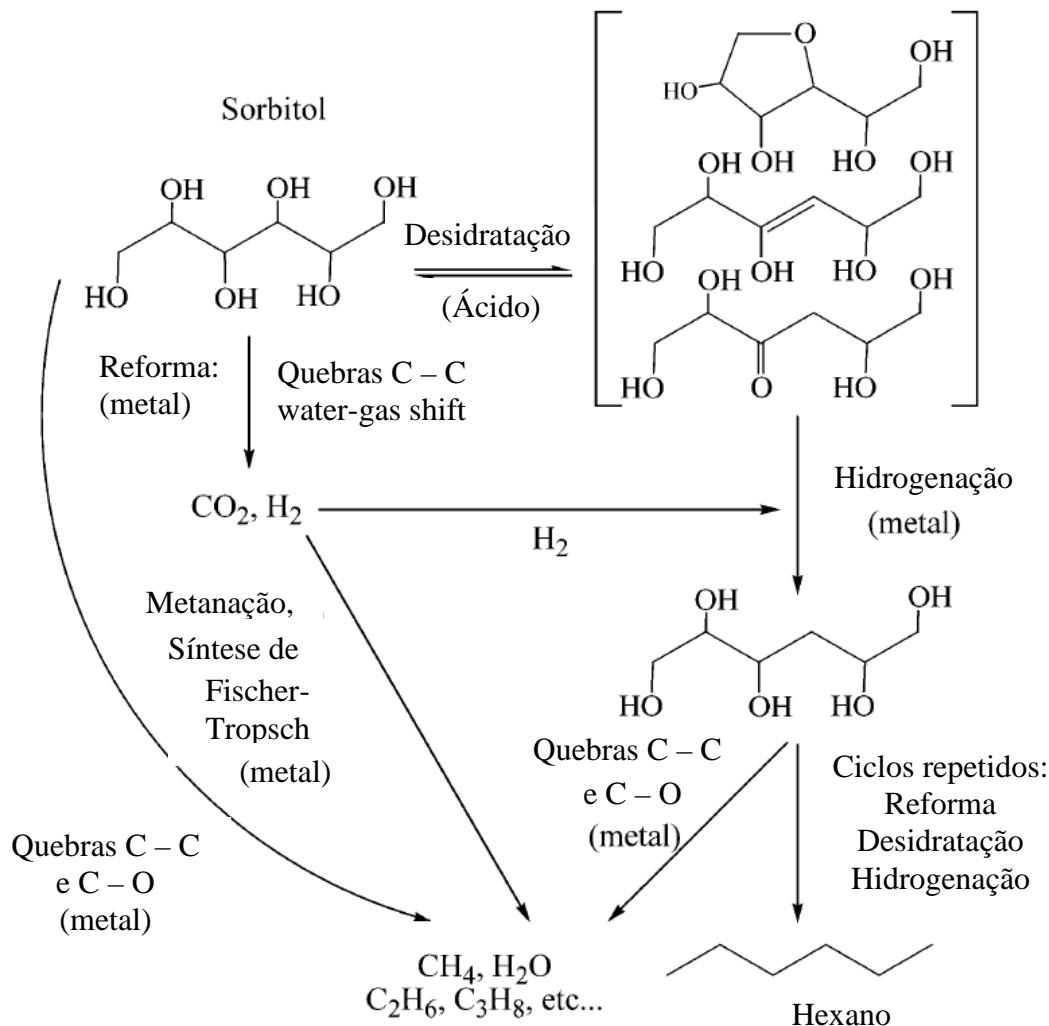


Figura 4.12 - Principais rotas para a produção de alcanos a partir do sorbitol (HUBER et al. 2004)

Hidrogênio é produzido nos sítios metálicos pela quebra das ligações C – C, seguido de uma reação de water-gas shift. Espécies desidratadas contendo anéis, como a isossorbida, ou espécies enólicas são formadas nos sítios ácidos, migrando posteriormente para sítios metálicos, onde ocorrem reações de hidrogenação. Ciclos repetitivos de reações de desidratação e hidrogenação na presença de H₂ leva a formação de alcanos mais pesados (como hexano) a partir do sorbitol. A formação de alcanos mais leves ocorre através de quebras mais rápidas das ligações C – C em relação as reações de desidratação e hidrogenação intermediárias. Alcanos leves também podem ser produzidos pela hidrogenação do CO e/ou CO₂ em sitio metálico. Portanto, as seletividades para a produção de vários alcanos pela reforma em fase líquida do sorbitol dependem da razão entre as taxas de quebra das ligações C – C, reações de desidratação e hidrogenação.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÃO

O perfil de redução do catalisador 10% Pt/C mostrou a presença de dois principais picos distintos, indicando a possibilidade de formação de espécies mais facilmente redutíveis, formadas provavelmente sobre aquelas interagidas primariamente com o suporte. O perfil de redução do catalisador 10%Re/C indicou baixo consumo de hidrogênio, demonstrando que o rênio foi parcialmente reduzido. Já o catalisador bimetálico 10%PtRe(1:1)/C teve seu perfil de redução modificado após a adição de rênio, indicando uma forte interação entre os átomos de Pt e Re. Experimentos de quimissorção de CO mostraram que a adição de rênio provoca um aumento da dispersão da platina, resultando na formação de ligas para os catalisador de Pt-Re/C.

Observando-se os resultados dos testes catalíticos em meio neutro pode-se concluir que para as mesmas condições de temperatura, pressão, WHSV e mantendo-se o pH da solução de alimentação em torno de 6,5, o catalisador bimetálico 10%PtRe(1:1)/C apresenta um rendimento muito superior na conversão do sorbitol em relação aos catalisadores monometálicos 10%Pt/C e 10%Re/C. Com a diminuição da temperatura reacional nos testes com 10%PtRe(1:1)/C há uma diminuição tanto na conversão global quanto na fase gasosa, tendo o catalisador se mostrado estável e o estado estacionário sendo atingido em todas as temperaturas, havendo a necessidade de um tempo maior para que a fase gasosa do teste a 265°C entre em regime estacionário, denotando uma maior atividade a temperaturas mais elevadas. Quanto ao rendimento de hidrogênio, houve um rendimento baixo para todas as temperaturas estudadas, o que pode ser justificado pelo consumo de H₂ produzido pra a formação de moléculas mais complexas.

Para os testes em pH 10, verificou-se uma diminuição tanto na conversão global quanto na fase gasosa com a diminuição da temperatura. Notou-se também que o catalisador se mostrou estável e que o estado estacionário foi atingido em todas as temperaturas, sendo necessário um tempo maior para que o teste a 265°C entre em regime estacionário, denotando uma maior atividade a temperaturas mais elevadas. Observou-se também que a conversão, tanto global quanto gasosa, foi maior que a obtida nos testes com pH 6,5 comparando os

testes na mesma temperatura. Também foi constatado um rendimento de hidrogênio considerável, principalmente se comparado aos valores obtidos nos testes com pH 6,5, o que pode ser justificado pela adição de KOH a solução de alimentação.

Já nos testes com pH 3, houve uma diminuição tanto na conversão global quanto na fase gasosa com a diminuição da temperatura assim como ocorreu nos testes com pH 6,5 e 10. Notou-se também um rendimento baixo para todas as temperaturas estudadas.

O aumento na velocidade espacial provoca uma diminuição na conversão em todos os pHs estudados, o que denota a ocorrência de um regime cinético no sistema reacional.

Em pH 6,5 ocorre a formação principalmente de CO₂, etano, propano e butano na fase gasosa e 1,4-Sorbitano na fase líquida. O aumento do pH leva a uma maior seletividade a CO₂ propano e etano, bem como um aumento no rendimento de hidrogênio, indicando reações de D/HFL. Já em pH 3, há um aumento na seletividade da fase líquida, produzindo principalmente isossorbita, 1,4-Sorbitano e 1,4-Manitano, denotando a ocorrência de reações de desidratação.

5.2 SUGESTÕES

Avaliar o comportamento da reação de reforma líquida de sorbitol frente a diversas situações:

- Variação da concentração de sorbitol na solução de alimentação;
- Variação do teor de platina no catalisador bimetálico PtRe/C;
- Alimentar o sistema reacional com hidrogênio, para verificação do comportamento da seletividade;
- Estudo de vários suportes e fases ativas frente a diversas condições reacionais, como por exemplo: pH do meio reacional e tamanho de partícula.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A., *Renewable Energy*, v. 33, p. 1097–1100, **2008**.
- ANTOLINI, E., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 1–24, 2009.
- ARRUDA, P. V. de; RODRIGUESE, R. de C. L. B.; FELIPE, M. das G. de A., *Revista Analytica*, n. 26, **2006**.
- ATKINS, P. W., In: *Físico-Química*, 6^a ed., Rio de Janeiro, p. 117, **1997**.
- AUER, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T., *Applied Catalysis A: General* , v. 173, p. 259-271, **1998**.
- BARRICELLO, N. J.; FARO, A. da C. Jr., Caracterização de catalisadores. Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, p. 111, **1995**.
- BIAGLOW, A. I.; PARRILLO, D. J.; GORTE, R.J., *Journal of Catalysis* v. 144, p. 193-201, **1993**.
- BRANDNER, A.; LEHNERT, K.; BIENHOLZ, A.; LUCAS, M.; CLAUS, P., *Top. Catal.*, v. 52, p. 278–287, **2009**.
- BRISTISH PETROLEUM; *Statistical Review of World Energy 2004*, **2005**.
- CALEY, P. N.; EVERETT, R. C. US Patent, No. 3 350 871, 1967, (DuPont).
- CASALE, B.; GOMEZ, A. M.: US Patent 5, 214, 219, **1993**.
- CASALE, B.; GOMEZ, A. M.: US Patent 5, 276, 181, **1994**.
- CIOLA, R.; In: *Fundamentos de Catálise*; 1^a ed., São Paulo, **1981**.
- DASARI, M. A.; KIATSIMKULA, P-P.; SUTTERLINB, W. R.; SUPPESA, G. J., *Applied Catalysis A: General*, 281 p. 225–231, **2005**.
- DAVDA, R. R.; SHABAVER, J.; HUBER, G.; CORTRIGH, R.; DUMESIC, J. A., *Applied Catalysis B*, v. 43, p. 13–26, **2003**.
- DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A., *Angewandte Chemie International Edition*, v. 42, n. 34, p. 4068–4071, **2003**.
- CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A., *Angewandte Chemie*, v. 46, p. 7146–7183, **2007**.

CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A., *Nature*, v. 418, n. 6901, p. 964, **2002**.
DEUTSCH, J; MARTIN, A.; LIESKE, H.; *J. Catal.*, v. 245, p. 428, **2007**.

DE OLIVEIRA, PEDRO S. M.; FERREIRA, VITOR F., *Química Nova*, Vol. 32, No. 2, p. 441-452, **2009**.

DEMIRBAS, A., *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, p. 1-18, **2007**.

DEMIRBAS, A., *Applied Energy*, v. 86, p. S108-S117, **2009**.

DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, p. 637–643, **2007**.

DUMESIC, J.A.; HUBER, G.W., *Catalysis Today*, v.111, p.119–132, **2006**.

FERREIRA, D. M., Contribuição ao estudo da reforma a vapor do glicerol em catalisadores Pt/C-Efeito do tamanho de partícula de Pt e pH da solução de alimentação. 2009. Dissertação (Mestrado em Química –Área de Concentração Físico-Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2009**.

FIGUEIRA, C. E., Estudo da Reforma do Glicerol em Fase Gasosa: Análise Termodinâmica e Avaliação Catalítica em Catalisadores Pt-Ru Suportados em Carbono. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química –Área de Concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2010**.

GONÇALVES, B. R. L.; PERES, L.; ÂNGELO, A. C. D., *International Workshop Advances in Cleaner Production*, **2009**.

HAAS, T.; NEHER, A.; ARNTZ, D.; KLENK, H.; GIRKE, W., US Patent 5, 426, 249, **1995**.

HUBER, G.W.; CORTRIGHT, R.D.; DUMESIC, J.A..; *Angewandte Chemie*, p.1575–1577, **2004**.

HUBER, G.W.; LI, NING., *Journal of Catalysis* 270, p.48–59, **2010**.

KING, D. L.; ZHANG, L.; XIA, G.; KARIM, A.M.; HELDEBRANT, D.J.; WANG, X.; PETERSON, T.; WANG, Y., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 206-213, **2010**.

KLASS,D.L, *Academic Press, San Diego*, **2003**.

KULKARNI, A. P.; MUGGLI, D. S., *Applied Catalysis A: General*, v. 302, p. 274-282, **2006**.

KUNKES, E. L.; SIMONETTI, D. A.; WEST, R. M.; SERRANO-RUIZ, J. C.; GÄRTNER, C. A.; DUMESIC, J. A., *Science*, v. 322, p. 417-421, **2008** (A).

KUNKES, E. L.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A.; PYRZ, W. D.; MURILLO, L. E.; CHEN, J. G.; BUTTREY, D. J., *Journal of Catalysis*, v. 260, p. 164–177, **2008** (B).

KUNKES, E. L.; SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, p. 693–698, **2009**.

LAN MA, DEHUA HE, ZHANPING LI, *Catalysis Communications*, v. 9 p. 2489–2495, **2008**.

LAN MA, DEHUA HE, *Top Catal*, v. 52, p. 834–844, **2009**.

LAN MA, DEHUA HE, *Catalysis Today*, v. 149, p. 148-156, **2010**.

LOVELESS, B. T.; GYANANI, A.; MUGGLI, D. S., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 591–597, **2008**.

LIMA, J. R. de O.; da SILVA, R. B.; da SILVA, C. C. M.; dos SANTOS, L. S. S.; JÚNIOR, J. R. dos S.; MOURA, E. M.; de MOURA, C. V. R., *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 600-603, **2007**.

LUDWIG, S.; MANFRED, E.: US Patent 5,616,817, **1997**.

LUO, N.; FU, X.; CAO, F.; XIAO, T.; EDWARDS, P. P., *Fuel*, v. 87, p. 3483–3489, **2008**.

MARIS, E. P.; KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M., DAVIS, R. J., *Journal of Catalysis*, v. 251, p. 281–294, **2007**.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K., *Applied Catalysis A*, v. 318, p. 244-251, **2007**.

MOHANPRASAD, A. D.; KIATSIMKULA, P-P.; SUTTERLINB, W. R.; SUPPESA, G. J., *Applied Catalysis A: General* 281, p. 225–231, **2005**.

MOTA, C. J. A.; da SILVA, C. X. A; GONÇALVES, V. L. C., *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, **2009**.

PIECK, C. L.; GONZÁLEZ, M. B.; PARERA, J. M., *Applied Catalysis A: General*, v. 205, p. 305–312, **2001**.

ROY, D.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V., *Catalysis Today*, v. 156, p. 31-37, **2010**.

SHRIVER ATKINS., In: *Química Inorgânica*, 4^a ed., p. 716-720, **2006**.

SIMONETTI, D. A.; RASS-HANSEN, J.; KUNKES, E. L.; SOARES, R. R.; DUMESIC, J. A., *Green Chemistry*, v. 9, p. 1073-1083, **2007(A)**.

SIMONETTI, D. A.; Kunkes, E. L.; Dumesic, J. A., *Journal of Catalysis*, v. 247, p. 298–306, **2007(B)**.

SKOOG, In: *Princípios de Análise Instrumental*.

SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A., *Angewandte Chemie, International Edition*, v. 45, p. 3982-3985, **2006**.

STANKOWIAK, A., US Patent **2010/0094064 A1**.

TOLEDO,L.C.; Efeito promotor do rênio ao catalisador Pt/C na reforma líquida do glicerol. Dissertação (Mestrado em Química –Área de Concentração Físico-Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2010**.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, *Top Value Added Chemicals From Biomass*, **2004**

XIAO, J.; PUDDEPHATT, R. J., *Coordination Chemistry Reviews*, v. 143, p. 457-500, **1995**.

ZHANG, Y. J.; MAROTO-VALIENTE, A.; RODRIGUEZ, I. R.; XIN, Q.; GUERREIRORUIZ, A., *Catalysis Today*, v. 93-95, p. 619-626, **2004**.

ZHOU, C-H (Clayton); BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y-X.; LU, G. Q. (Max), *Chemical Society Reviews*, v. 37, p. 527-549, **2007**.

WAWRZETZ, A.; PENG, B.; HABAR, A.; Jentys, A.; Lemonidoul, A. A.; Lercher, J. A., *Journal of Catalysis*, v. 269, p. 411–420, **2010**.

ZIMMERMAN, D.; ISAACSON, R. B. US Patent., No. 3 814 725, 1974, (Celanese Corp).

APÊNDICES

Apêndice A

Análise Cromatográfica da fase Gasosa

A **Tabela A.1** mostra as condições cromatográficas e as especificações da coluna utilizada no cromatógrafo gasoso e na **Tabela A.2** estão os fatores de resposta obtidos pela calibração dos produtos gasosos obtidos na reação.

Tabela A.1 – Condições cromatográficas e características da coluna

Características da Coluna Empacotada Hayesep D			
Comprimento		Diâmetro interno	
6 m		0,25 mm	
Condições Cromatográficas (gás de arraste: Argônio)			
Temperatura da Coluna	Temperatura do detector FID	Temperatura do detector TCD	Temperatura do injetor
50 °C	250°C	250°C	250°C

Tabela A.2 - Fatores de resposta e tempo de retenção dos compostos

Composto	Detector	Tempo de retenção (min)	Fator de resposta
Hidrogênio	TCD	2,7	9,9679 E-08
Dióxido de Carbono	TCD	10,5	7,6473 E-07
Metano	FID	5,4	1,1026 E-08
Etano	FID	19,1	7,7277 E-08
Propano	FID	26,9	6,3942 E-08
Hexano	FID	32,4	1,2181 E-08

Já as **Figuras A.1 a A.6** trazem as curvas obtidas na calibração de todos os produtos obtidos na fase gasosa.

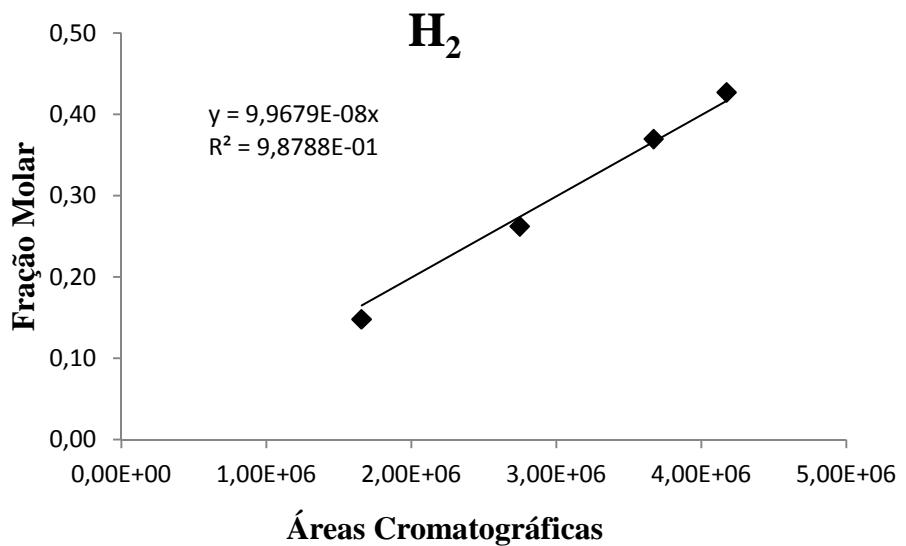


Figura A.1 – Curva de Calibração para o gás H₂

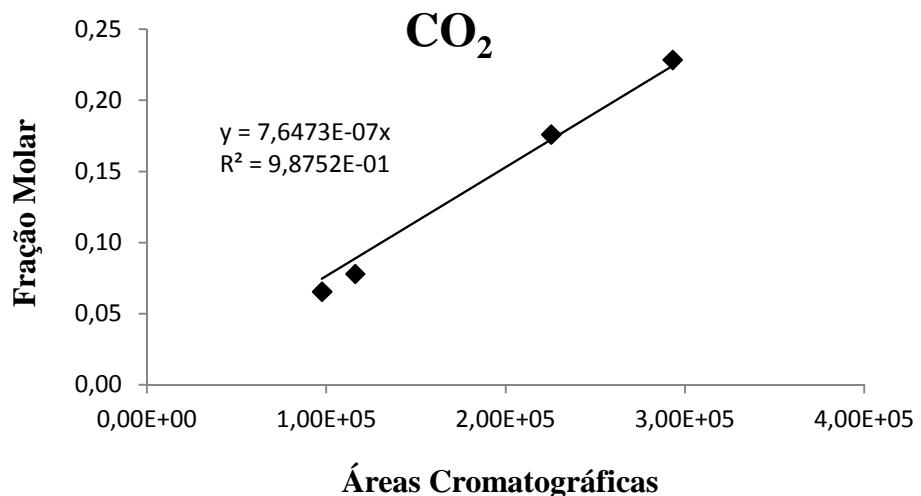


Figura A.2 – Curva de Calibração para o gás CO₂

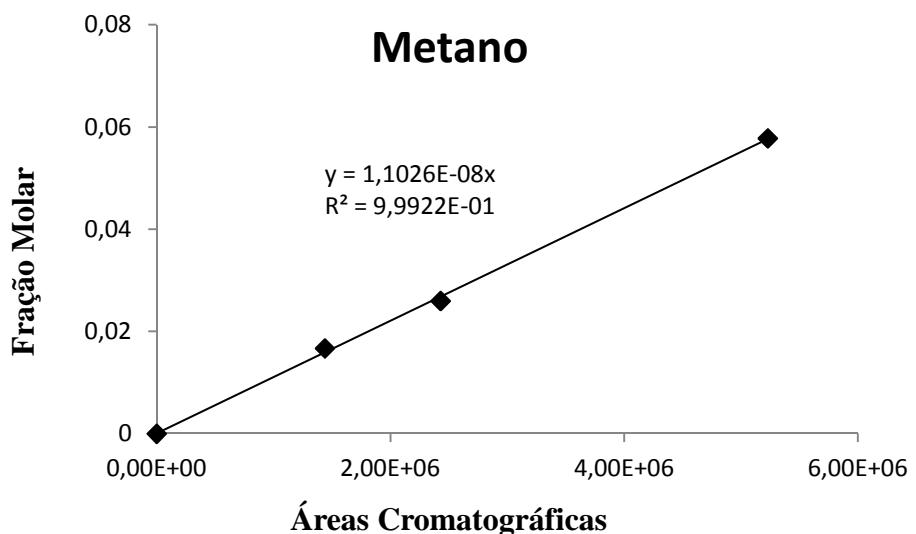


Figura A.3 – Curva de Calibração para gás metano

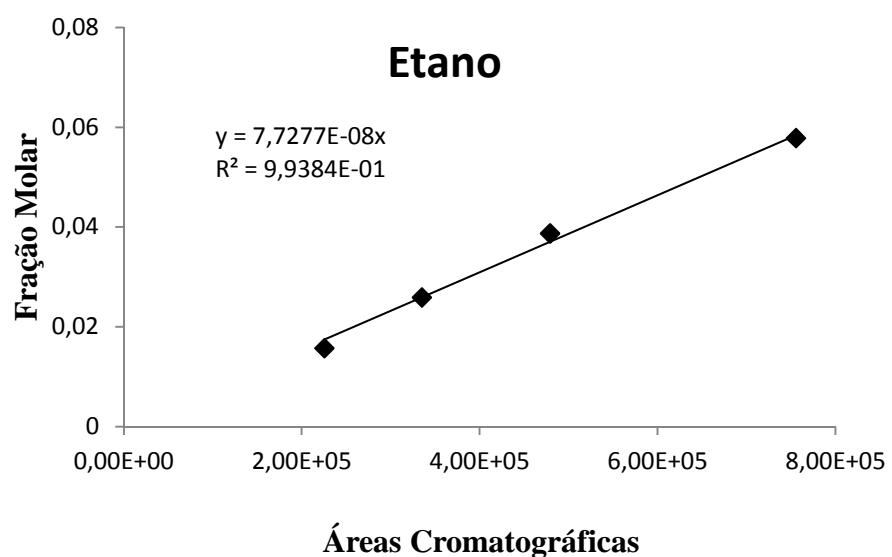


Figura A.4 – Curva de Calibração para gás etano

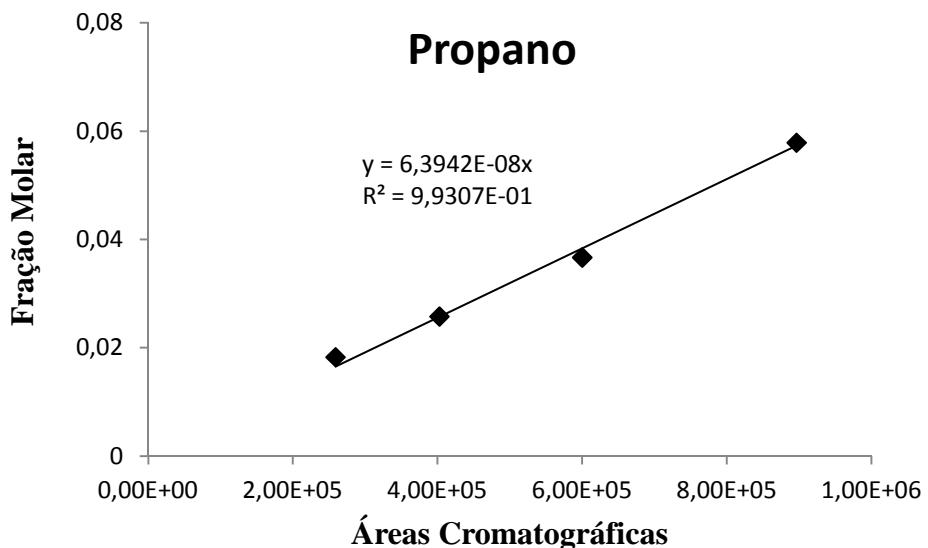


Figura A.5 – Curva de Calibração para propano

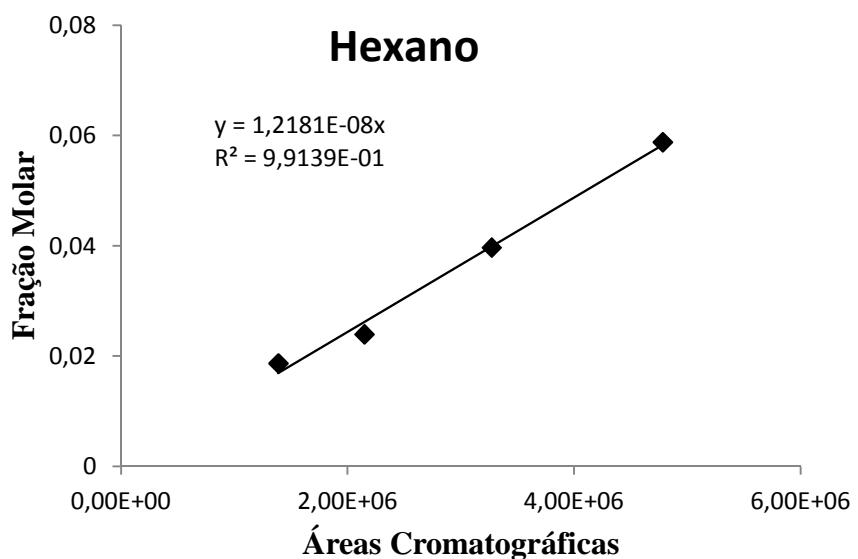


Figura A.6 – Curva de Calibração para Hexano

As **Figuras A.7 e A.8** demonstram os cromatogramas obtidos pelo detector de condutividade térmica (TCD) e pelo detector de ionização de chama (FID) para os produtos da fase gasosa.

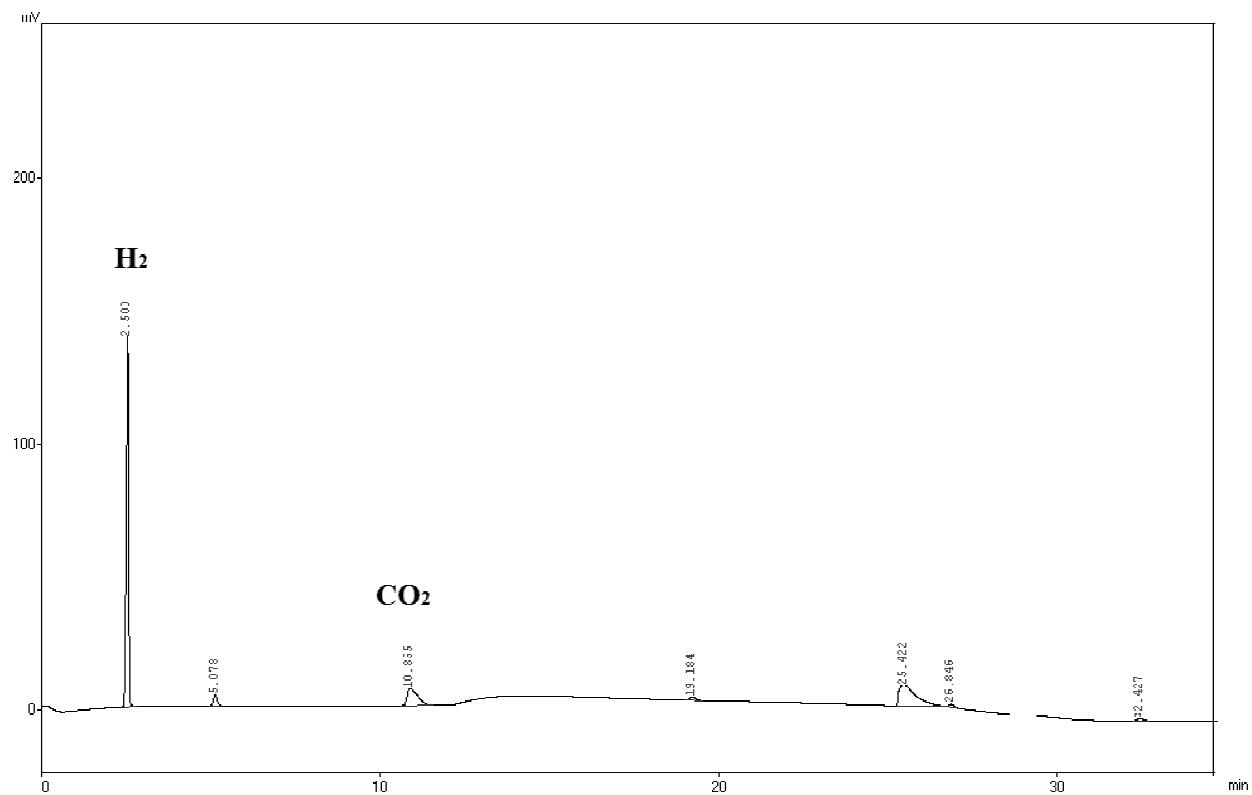


Figura A.7 – Picos obtenidos durante cromatográfica por TCD.

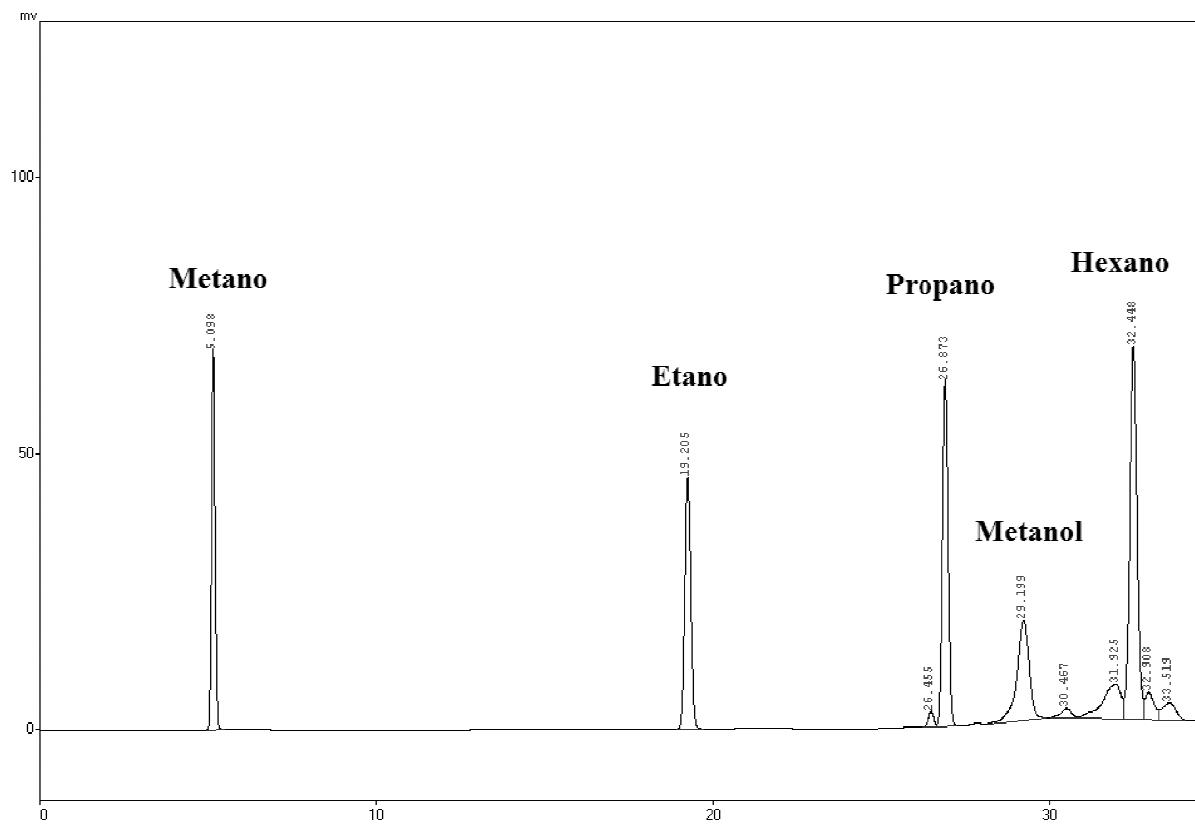


Figura A.8 – Picos obtenidos durante cromatográfica por FID.

Apêndice B

Análise Cromatográfica da fase líquida

As condições cromatográficas e características da coluna utilizada no HPLC para a análise dos produtos líquidos estão reunidas na **Tabela B.1** a seguir:

Tabela B.1 – Condições cromatográficas e características da coluna utilizada no HPLC.

Características da Coluna Supelcogel C-610H			
Comprimento		Diâmetro interno	
30 cm		7,8 mm	
Condições Cromatográficas (Fase móvel: 0,1% Ácido de Fosfórico)			
Fluxo da fase móvel	Temperatura do Forno	Faixa de análise do detector PDA	Volume do injetor
0,07 mL/min	50°C	190 - 800 nm	20 µL

Para a quantificação de todos os supostos produtos resultantes da reação, ajustou-se uma curva de calibração para cada um deles, no intuito de se obter as suas vazões molares médias para tal preparou-se soluções de várias concentrações e a partir destas diluiu-se 1g de cada para 30 mL e calculou-se a fração mássica de cada solução. Estas foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência para obtenção da área, a qual foi utilizada juntamente com a fração mássica para obtenção da curva de calibração. Encontram-se na **Tabela B.2** os tempos de retenção dos produtos líquidos da reação, bem como seus respectivos fatores de resposta obtidos pelas calibrações.

Tabela B.2 - Fatores de resposta e tempo de retenção dos compostos.

Composto	Tempo de retenção (min)	Fator de resposta
Sorbitol	9,4	1,3005 E-09
Isosorbida	9,9	9,0050 E-09
Glicerol	12,3	6,3421 E-09
Etilenoglicol	14,2	6,7857 E-09
1,2 Propilenoglicol	15,2	4,4225 E-09
Acetaldeído	16,0	2,6607 E-09
Metanol	16,6	2,6584 E-08
1,2 butanodiol	18,3	2,8637 E-09
Etanol	18,8	1,6223 E-08
Propanol	24,1	1,1550 E-09
1,5 Sorbitano	30,2	1,3005 E-09

Exemplos dos cromatogramas obtidos pela cromatografia líquida de alta eficiência estão apresentados abaixo, nas Figuras B.1 a B.5.

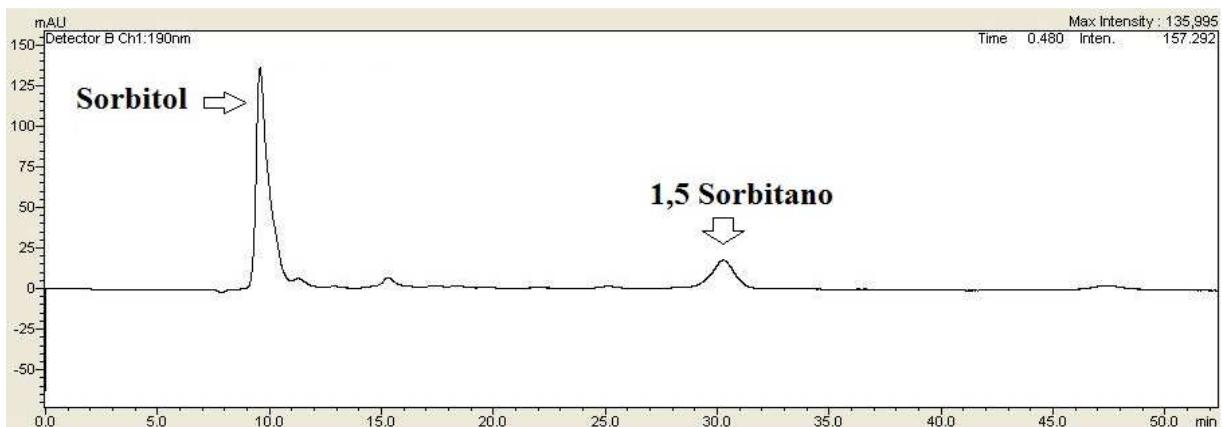


Figura B.1 – Picos obtidos durante cromatografia líquida para o teste realizado com catalisador 10% Pt/C.

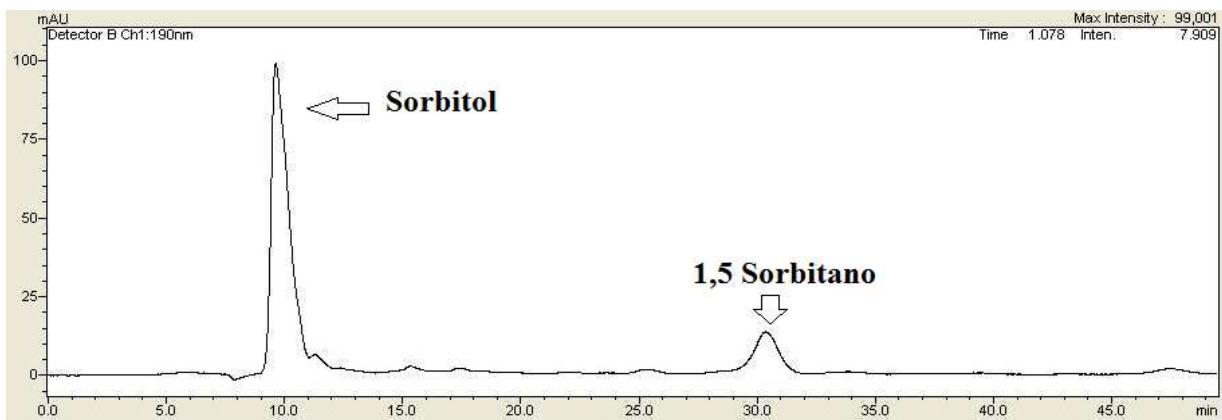


Figura B.2 – Picos obtidos durante cromatografia líquida para o teste realizado com catalisador 10% Re/C.



Figura B.3 – Picos obtidos durante cromatografia líquida para o teste realizado com catalisador 10% PtRe/C (1:1) em meio ácido.

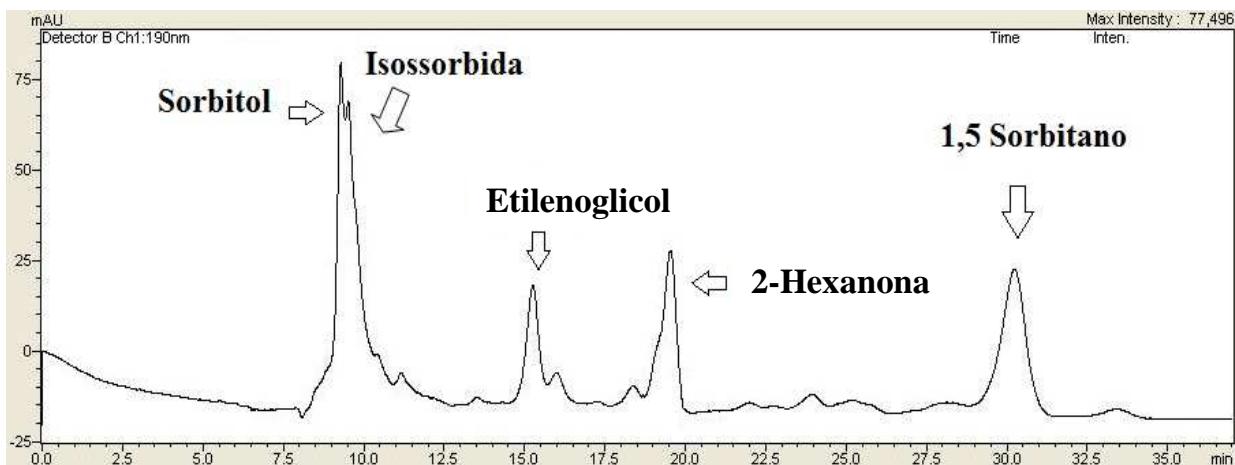


Figura B.4 – Picos obtidos durante cromatografia líquida para o teste realizado com catalisador 10%PtRe/C (1:1) em meio básico.

Tabela B.3 – Condições cromatográficas utilizadas no cromatógrafo *Shimadzu GC-2010*.

Condições Cromatográficas (Fase móvel:Hélio)		
Fluxo da fase móvel	Temperatura do Forno	Volume do injetor
1,57 mL/min	240°C	1 µL

Tabela B.2 - Fatores de resposta e tempo de retenção dos compostos.

Composto	Tempo de retenção (min)	Fator de resposta
Etilenoglicol	16,2	3,1814 E-08
2-Hexanona	16,8	1,8894 E-08
Isossorbida	36,1	3,9853 E-08
1,4-Sorbitano	39,9	2,7758 E-08
1,4-Manitano	41,9	2,7758 E-08
1,5-Sorbitano	42,8	2,7758 E-08
Sorbitol	48,5	-

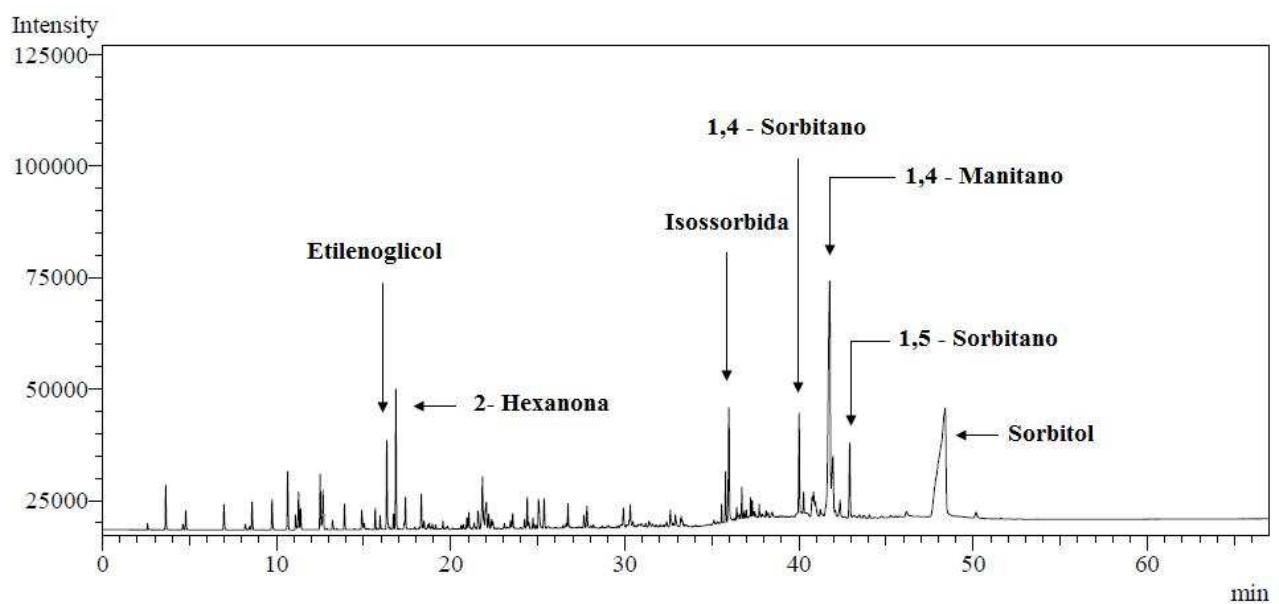


Figura B.5 – Picos obtidos durante cromatografia líquida para o teste realizado com catalisador 10% PtRe/C (1:1) em meio neutro.

Apêndice C

Quimissorção

Isotermas resultantes da caracterização dos catalisadores para obtenção da dispersão metálica e do tamanho da partícula. Cada isoterma apresentada a seguir é resultante da subtração de duas isotermas geradas durante a análise. A primeira isoterma de adsorção corresponde a todo CO quimissorvido e fisissorvido. Já a segunda isoterma refere-se apenas ao CO fisissorvido. O resultado dessa subtração gera uma isoterma de CO quimissorvido apenas nos sítios metálicos.

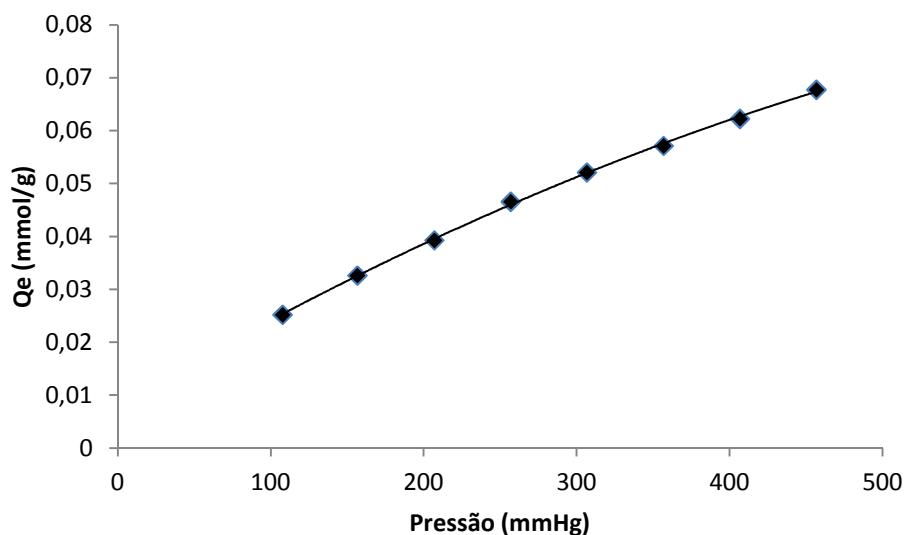


Figura C.1 - Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador 10%Pt/C

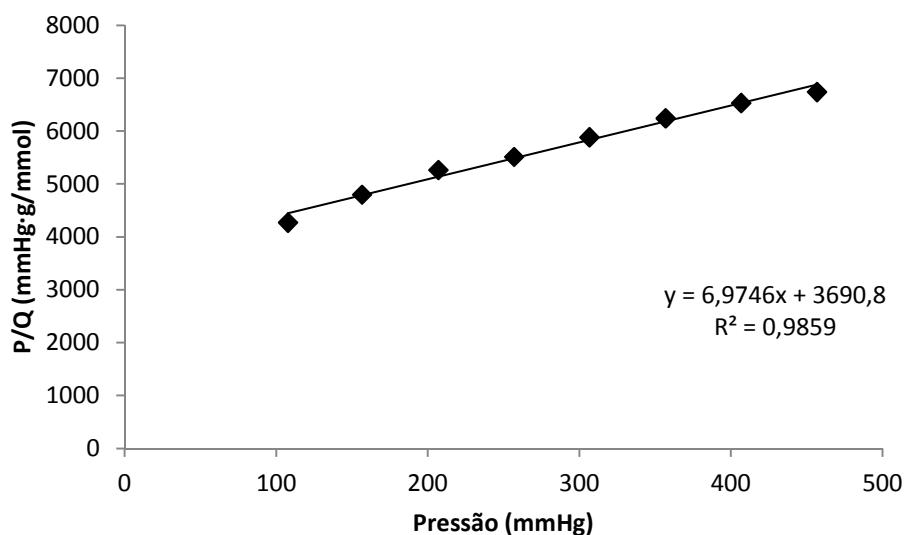


Figura C.2 - Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador 10%Pt/C

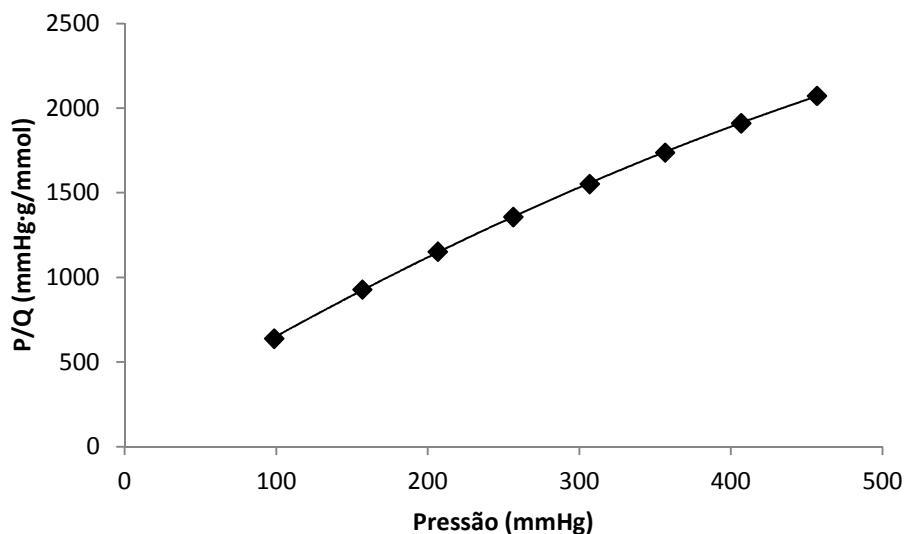


Figura C.3 - Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador 10%Re/C.

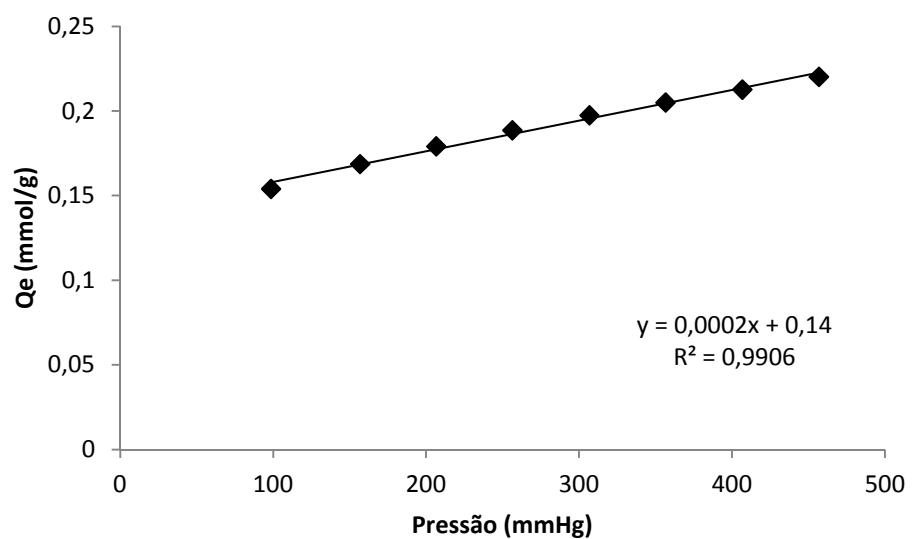


Figura C.4 - Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador 10%Re/C.

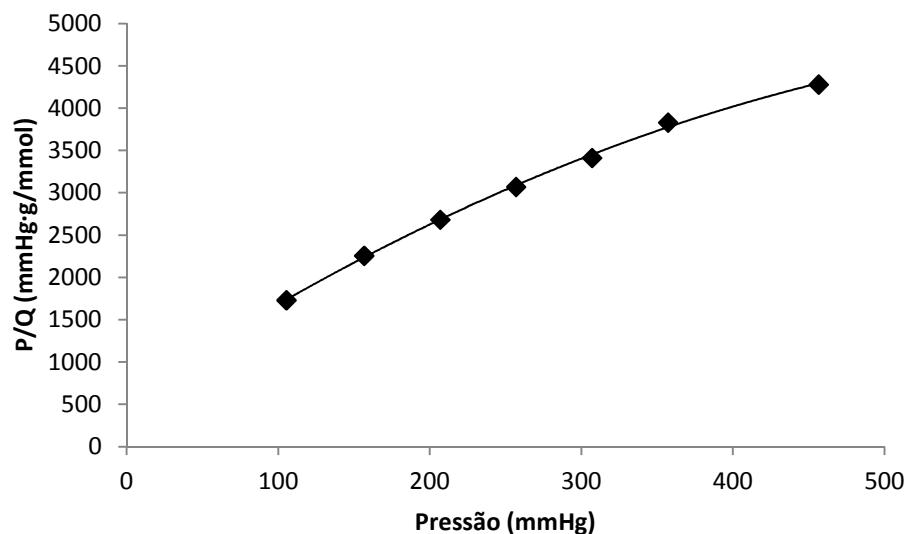


Figura C.5 - Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador 10%PtRe/C (1:1).

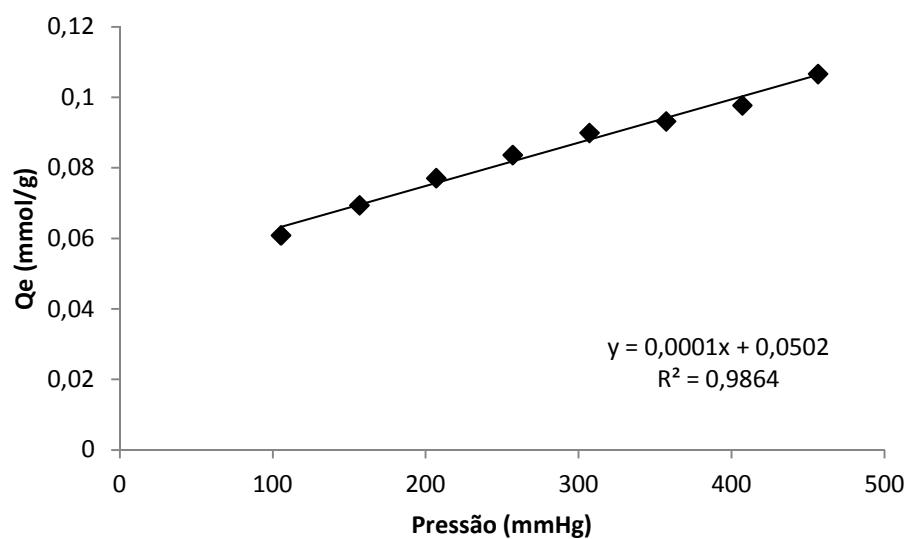


Figura C.6 - Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador 10%PtRe/C (1:1).