



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



Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol:
Análise Termodinâmica e Avaliação de
Catalisadores Pt-Ru suportados em Carbono

*Camila Emilia Figueira
Uberlândia
2010*



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



Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol:
Análise Termodinâmica e Avaliação de
Catalisadores Pt-Ru suportados em Carbono

Camila Emilia Figueira

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Enge-
nharia 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
2010*

Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol: Análise Termodinâmica e Avaliação de Catalisadores Pt-Ru suportados em Carbono

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química em 31 de Agosto de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador - PPG - FEQUI/UFU

Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Jr.
PPG - FEQUI/UFU

Profa. Dra. Flávia Cristina Camilo Moura
DQ/ICEEx/UFMG

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me manter em caminhos certos e por me permitir ir por caminhos tortos também para que eu pudesse aprender a escolher. Agradeço a Ele por manter meu coração em bases sólidas para que a minha mente pudesse trilhar com seneridade.

Agradeço aos meus pais Silvana e Edmar e às minhas irmãs Vanessa e Priscila pelo apoio e incentivo durante toda minha vida acadêmica e por me ensinarem que o amor dá sentido a tudo.

Agradeço a Lucas Lacerda Gomes Reis pelo amor incondicional, pela paciência em ouvir os meus problemas e me ajudar a encontrar as soluções, por me colocar de pé quando eu insistia em dizer que não tinha mais forças.

À todos meus verdadeiros amigos, meus sinceros agradecimentos pelo amor, pela paciência e por suportarem minhas constantes alterações de humor. Um agradecimento especial aos amigos do grupo de catálise, que me ajudaram profundamente, pelos dias e noites de alegria e cansaço, pelo companheirismo, pelo bom humor, tentando afastar a tristeza do outro, por sermos o apoio do outro, não importando o dia ou a hora.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Ricardo Reis Soares, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo incentivo, pela atenção, pela exigência e ao mesmo tempo confiança e por tudo que aprendi.

Agradeço aos demais professores da Faculdade de Engenharia Química, pela formação a mim concedida e pela amizade que alguns me ofereceram de maneira tão especial.

Agradeço ao apoio financeiro da PETROBRAS (contrato 0050.0031886.07.2), CNPQ (485700/2006-9) e da CAPES (pela bolsa concedida).

“A cada dia que vivo, mais me convenço de que o desperdício da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca e que, esquivando-nos do sofrimento, perdemos também a felicidade.” Carlos Drummond de Andrade

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Abreviaturas	xxiii
Resumo	xxv
Abstract	xxvii
1 Introdução	1
2 Processo de Reforma a Vapor do Glicerol	5
2.1 Glicerol	6
2.2 Produtos de Alto Valor Agregado Provenientes do Glicerol	9
2.3 Processo de Reforma a Vapor de Glicerol	18
2.4 Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol . . .	34
2.5 Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol . . .	41
2.5.1 Catalisadores usados na Reforma	41
2.5.2 Caracterização dos Catalisadores	42
3 Análise Termodinâmica do Processo de Reforma do Glicerol	55

3.1	Aspectos Fundamentais e Modelagem Matemática	56
3.1.1	Descrição do Método de Solução	59
3.1.2	Condições Operacionais e Cálculos no Equilíbrio	62
3.2	Resultados e Discussões	64
4	Testes Catalíticos do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol	79
4.1	Materiais e Métodos	80
4.1.1	Reagentes Utilizados na Preparação dos Catalisadores	80
4.1.2	Gases e Reagentes Utilizados no Teste Catalítico e nas Técnicas de Caracterização Catalítica	80
4.1.3	Equipamentos Utilizados no Sistema Reacional	81
4.2	Procedimento Experimental	83
4.2.1	Preparação dos Catalisadores	83
4.2.2	Procedimento para os Testes Catalíticos	83
4.3	Análise dos Produtos da Reação	85
4.3.1	Análise dos Produtos da Fase Gasosa	85
4.3.2	Análise dos Produtos da Fase Condensada	87
4.4	Caracterização dos Catalisadores	90
4.4.1	Redução a Temperatura Programada (RTP)	90
4.4.2	Determinação do Tamanho e da Dispersão da Partícula Metálica .	92
4.4.3	Dessorção a Temperatura Programada de CO (DTP-CO)	94
4.5	Resultados e Discussões	95
4.5.1	Caracterização dos Catalisadores	95
4.5.2	Testes Catalíticos	104
5	Conclusões e Sugestões	133
A	Propriedades Termodinâmicas	137
B	Análise dos Produtos da Reação	139
B.1	Análise Cromatográfica da Fase Gasosa	139

B.2 Análise Cromatográfica da Fase Condensada	141
B.3 Cromatogramas das Fases Gasosa e Condensada	142
C Gráficos de Quimissorção	147
D Equação de Arrhenius	157
Referências Bibliográficas	161

LISTA DE FIGURAS

1.1	Oferta de energia primária no Brasil em 2004 (Goldemberg, 2007)	1
1.2	Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos (Suarez e Meneguetti, 2007)	2
2.1	Estrutura do glicerol (Felipe et al., 2007)	6
2.2	Diferentes aplicações do glicerol (Felipe et al., 2007)	7
2.3	Projeção da produção mundial de glicerol (Ott et al., 2006)	8
2.4	Mecanismo de reação para a conversão de glicerol em 1,2-propanodiol (adaptado de Montassier et al., 1991)	13
2.5	(a) Produtos primários do glicerol, (b) Esquema de conversão do acetol (Corma et al., 2008)	14
2.6	Proposta geral de conversão do glicerol. Reagente e principais produtos foram destacados (Corma et al., 2008)	15
2.7	Diagrama esquemático da produção do combustível líquido e do produto químico através de processamento catalítico do glicerol (modificado de Soares et al., 2006)	18
2.8	Valores de $\Delta G^\circ/RT$ em função da temperatura para a produção de CO e H_2 a partir da reforma da fase vapor do CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e do C_6H_{14} ; CH_3OH , $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ e $C_6H_8(OH)_6$; e reação de <i>water-gas shift</i> . As linhas pontilhadas mostram valores de $\ln(P)$ (atm) para as pressões de vapor em função da temperatura de CH_3OH , $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ e $C_6H_8(OH)_6$ (unidade de pressão em atm) (modificada de Davda et al., 2005)	19
2.9	Rotas reacionais de produção de hidrogênio por reforma de compostos oxigenados (modificada de Cortright et al., 2002)	20

2.10 Mecanismo proposto da reação de hidrogenação bifuncional do glicerol (modificada de Wang e Liu, 2007)	22
2.11 Hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD e 1,3-PD (adaptado de Alhanash et al., 2008)	22
2.12 Hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD via gliceraldeído (adaptado de Alhanash et al., 2008)	22
2.13 Efeito da quantidade do co-catalisador ácido e catalisador metálico na hidrogenólise do glicerol (modificada de Balahaju et al., 2009)	26
2.14 Efeito da concentração de glicerol na reação de hidrogenólise (modificada de Balahaju et al., 2009)	27
2.15 Efeito da pressão de hidrogênio na hidrogenólise do glicerol (modificada de Balahaju et al., 2009)	28
2.16 Desempenho dos catalisadores Pt/C e Pt-bimetálicos sob várias condições de processo. Variações com o tempo da: a) conversão do glicerol a produtos gasosos e b) Razão molar para conversão de 30% em massa de glicerol a 1 bar (■), 50% em massa e 1 bar (▲) e 30% em massa e 20 bar (●) sobre 0,09g de Pt/C a 623K. Variações com o tempo de: c) conversão do glicerol a produtos gasosos e d) Razão molar de CO/CO_2 (ícones cheios) e H_2/CO (ícones vazios) na conversão de 30% em massa de glicerol a 1 bar sobre PtRu/C a 548K (triângulos; 0,435g de catalisador) e 573K (quadrados; 0,513g de catalisador) e sobre PtRe/C a 498K (triângulos invertidos; 0,535g de catalisador) e 523K (círculos; 0,535g de catalisador). Utilizou-se uma vazão de alimentação de $0,16cm^3/min$ para a) e b) e $0,08cm^3/min$ para c) e d) (modificada de Soares et al., 2006)	29
2.17 Conversão a produtos da fase gasosa (◆), razão molar de CO/CO_2 (●) e razão molar H_2/CO (■) para a conversão de 30% em massa de solução de glicerol alimentada a 548K e 8,3 bar. A reação foi feita usando uma vazão de alimentação da solução de $0,08cm^3/min$ sobre 520 mg de catalisador ($WHSV = 3,0h^{-1}$) (modificada de Simonetti et al., 2007)	30
2.18 Conversão a produtos da fase gasosa (quadrado), razão molar de CO/CO_2 (círculo) e razão molar H_2/CO (triângulo) para a conversão de 80% em massa de solução de glicerol alimentada a 548K e 11 bar (ícones fechados) e 17 bar (ícones abertos) (modificada de Simonetti et al., 2007)	31
2.19 (A) Conversão do glicerol para fase gasosa sob catalisadores bimetálicos e (B) TOF de carbono para os catalisadores selecionados (30% em massa de glicerol a $0,32 cm^3/min$) (modificada de Kunkes et al., 2009)	33
2.20 (A) Razão H_2/CO na fase gasosa e (B) Distribuições de carbono na fase gasosa para a reforma do glicerol (30% em massa de glicerol a $0,32 cm^3/min$ a 623K) (modificada de Kunkes et al., 2009)	34

2.21 (a) Moles de CO em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar e (b) Moles de CO_2 em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar (modificada de Adhikari et al., 2007).	35
2.22 Moles de CH_4 em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar (modificada de Adhikari et al., 2007).	36
2.23 Moles de H_2 em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar; análises experimentais: (■) moles de H_2 a 823 K, (◆) moles de H_2 a 873 K, e (▲) moles de H_2 a 923 K. (modificada de Adhikari et al., 2007).	36
2.24 Moles de hidrogênio produzido a pressões selecionadas e a um WGR=3 (modificada de Wang et al., 2008).	37
2.25 (a) Moles de gás de síntese em função de WGR e temperatura a 20 bar. (b) Razão de H_2/CO a diferentes temperaturas e WGRs a 20 bar (modificada de Wang et al., 2008).	38
2.26 Moles de CO_2 em função da CGR e temperatura a $P=1$ bar e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).	39
2.27 Moles de H_2 e gás de síntese em função da pressão e temperatura sob CGR=1 e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).	39
2.28 Moles de H_2 em função da CGR e temperatura a $P=1$ bar e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).	40
2.29 Moles de CO em função da CGR e temperatura a $P=1$ bar e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).	41
2.30 Perfis de redução de diferentes catalisadores 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 (modificada de Zhang et al., 2004).	44
2.31 Perfis de redução de diferentes teores do catalisador Ru/Nb_2O_5 e do suporte Nb_2O_5 (modificada de Chary et al., 2009).	45
2.32 Perfis de redução dos catalisadores Ru/ZnO_2 , Pt/ZnO_2 , $Pt - Ru/ZnO_2$ e do suporte ZnO_2 (modificada de Bi et al., 2007).	46
2.33 Perfis de redução de diversos catalisadores de Pt e Ru (modificada de Guo et al., 2007).	47
2.34 Perfis de DTP de vários suportes de carbono. (a) Dessorção de CO_2 ; (b) Dessorção de CO; C(I) - Vulcan-XC72; C(II) - Shirasagi DO-2; C(III) - Shirasagi M; C(IV) - Carboraffin. Peso da amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 K/min. Todas as amostras foram usadas sem pré-tratamento (Miyazawa et al., 2007).	49

2.35 Perfil de DTP do catalisador 0,5% <i>Pt/Al₂O₃</i> utilizando 2 g de amostra (modificada de Kahlisch, Gasteiger e Behm, 1997).	50
2.36 Perfil de DTP dos catalisadores Pt/C, Re/C e Pt-Re (1:1)/C utilizando 0,1 g de amostra (modificada de Kunkes et al., 2008).	50
3.1 Exemplo do método de substituição aplicado para cinco componentes.	61
3.2 Possíveis reações químicas a partir do glicerol e obtenção de produtos de interesse comercial.	63
3.3 Rendimento de dióxido de carbono a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	66
3.4 Rendimento de metano a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	66
3.5 Rendimento de monóxido de carbono a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	67
3.6 Rendimento de hidrogênio a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	68
3.7 Rendimento de acroleína a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	69
3.8 Rendimento de acetol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	70
3.9 Rendimento de acroleína a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	71
3.10 Rendimento de acetol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.	71
3.11 Desidratação da glicerina (Mota et al., 2009).	72
3.12 Rotas teóricas para a hidrogenólise do glicerol (Zhou et al., 2007).	72
3.13 Rendimento de etanol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30% e razão <i>H₂/glicerol</i> igual a 1, com variações na pressão e temperatura.	74
3.14 Esquema das reações de hidrogenólise e degradação do glicerol (Miyazawa et al., 2006).	74
3.15 Rendimento de éter isopropílico a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30% e razão <i>H₂/glicerol</i> igual a 2, com variações na pressão e temperatura.	75

3.16 Rendimento de etanol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30% e razão $H_2/glycerol$ igual a 2, com variações na pressão e temperatura.	76
3.17 Possíveis produtos de dimerização do glicerol (Mota et al., 2009).	76
3.18 (A) Oligomerização do glicerol, (B) Esterificação do poliglycerol, (C) Alguns exemplos dos isômeros di- e triglicerol (1 e 2 são isômeros lineares do diglycerol) (Zhou et al., 2007).	77
4.1 Representação esquemática da unidade de testes catalíticos.	81
4.2 Representação esquemática da montagem do leito catalítico.	84
4.3 Esquema da programação da análise do tamanho e da dispersão da partícula metálica.	93
4.4 Perfis de redução dos catalisadores 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1) e do suporte carbono.	96
4.5 Perfis de massa 15 correspondente ao metano.	97
4.6 Perfis de dessorção de CO dos catalisadores 1,04%Ru/C; 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1) e 2%PtRu/C (2:1).	102
4.7 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 10%Ru/C durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.	104
4.8 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%Pt/C durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.	105
4.9 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%Pt/C na presença de H_2 como reagente durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.	105
4.10 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%PtRu/C (2:1) durante a avaliação do efeito da velocidade espacial.	106
4.11 Conversão da fase gasosa para os catalisadores 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C e 2%PtRu/C (1:1) com a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do efeito do teor de rutênio.	111
4.12 Conversão da fase gasosa para os catalisadores 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1) sem a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do efeito do teor de rutênio.	111
4.13 Conversão da fase gasosa para o catalisador 2,2%Ru/C nas condições de 350°C, 6 bar, WHSV de $3,88\ h^{-1}$ e solução de 30% em massa de glicerol. .	112

4.14 Conversão da fase condensada para os catalisadores 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C e 2%PtRu/C (1:1) com a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do efeito do teor de rutênio.	112
4.15 Conversão da fase condensada para os catalisadores 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1) sem a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do efeito do teor de rutênio.	113
4.16 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 2%Pt/C durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.	120
4.17 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 2%PtRu/C (1:1) durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.	120
4.18 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 1,04%Ru/C durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.	121
4.19 Desidratação direta do glicerol (Dasari et al., 2005).	127
4.20 Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%PtRu/C (2:1) durante a avaliação do efeito da velocidade espacial.	129
4.21 Conversão e seltividade global das fases gasosa e condensada para o catalisador 2,2%Ru/C durante a avaliação do efeito da velocidade espacial. . .	129
4.22 Conversão e seltividade global das fases gasosa e condensada para o catalisador 0,5%Ru/C durante a avaliação do efeito da velocidade espacial. . .	130
B.1 Programação da rampa de temperatura usada no método de análise cromatográfico.	140
B.2 Representação de uma curva de calibração de cada composto (Fração molar em função da área cromatográfica).	140
B.3 Cromatograma de análise dos produtos da fase gasosa através do detector TCD do catalisador 10%Ru/C.	143
B.4 Cromatograma de análise dos produtos da fase gasosa através do detector FID do catalisador 10%Ru/C.	143
B.5 Cromatograma de análise dos produtos da fase condensada do catalisador 10%Ru/C.	144
B.6 Cromatograma de análise dos produtos da fase condensada do catalisador 2%Pt/C.	145
C.1 Perfis de adsorção do catalisador 2,2%Ru/C.	147
C.2 Linearização da isoterma do catalisador 2,2%Ru/C.	148
C.3 Perfis de adsorção do catalisador 2,2%Ru/C com temperatura de redução modificada.	148

C.4 Linearização da isoterma do catalisador 2,2%Ru/C com temperatura de redução modificada.	149
C.5 Perfis de adsorção do catalisador 1,04%Ru/C.	149
C.6 Linearização da isoterma do catalisador 1,04%Ru/C.	150
C.7 Perfis de adsorção do catalisador 0,5%Ru/C.	150
C.8 Linearização da isoterma do catalisador 0,5%Ru/C.	151
C.9 Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt/C.	151
C.10 Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt/C.	152
C.11 Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt2,07%Ru/C.	152
C.12 Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt2,07%Ru/C.	153
C.13 Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt1,04%Ru/C.	153
C.14 Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt1,04%Ru/C.	154
C.15 Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt 0,52%Ru/C.	154
C.16 Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt0,52%Ru/C.	155
C.17 Perfis de adsorção da quantidade quimissorvida+fisissorvida de todos os catalisadores.	155
D.1 Linearização da Equação de Arrhenius para os catalisadores 2%Pt/C, 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C para a espécie <i>CO</i>	157
D.2 Linearização da Equação de Arrhenius para os catalisadores 2%Pt/C, 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C para a espécie <i>H₂</i>	158
D.3 Linearização da Equação de Arrhenius para os catalisadores 2%Pt/C, 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C para a conversão total de glicerol - $X_G^{T_2}$	158
D.4 Linearização da Equação de Arrhenius para os catalisadores 2%Pt/C, 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C para a espécie 1,2-propileno glicol.	159

LISTA DE TABELAS

2.1	Lista de compostos que podem ser obtidos através da oxidação ou da redução do glicerol (modificado de Johnson e Taconi, 2007).	10
2.2	Sumário da conversão do glicerol, do rendimento e da seletividade de propileno glicol a partir do glicerol sobre vários catalisadores metálicos (modificado de Dasari et al., 2005).	13
2.3	Resultados da hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de metal nobre a 453 K (modificada de Kusunoki et al., 2005).	21
2.4	Comparação da reação em fase vapor com ou sem gás alimentado na formação de acetol e propileno glicol a partir do glicerol (modificada de Suppes et al., 2008).	24
2.5	Efeito da razão molar de Ru/Cu no desempenho catalítico do Ru-Cu/TMG-BEN na hidrogenólise do glicerol (modificada de Jiang et al., 2009). . . .	25
2.6	Resultados cinéticos da reação com catalisadores Pt e Pt-Re suportados em carbono sob condições de reação “limpa” e “áspera” (modificado de Kunkes et al., 2008).	32
2.7	Dispersão metálica e tamanho médio de partícula dos catalisadores de Pt-Ru (modificado de Zhang et al., 2004).	52
2.8	Propriedades de vários catalisadores de Ru suportados em carbono ativo (modificado de Miyazawa et al., 2007).	53
2.9	Quimissorção de CO de catalisadores selecionados (Kunkes et al., 2009). . .	53
4.1	Consumo de hidrogênio para os catalisadores de Pt, Ru e Pt-Ru.	98
4.2	Resultados da quimissorção de CO.	100
4.3	Dessorção de CO para os catalisadores de Pt, Ru e Pt-Ru.	103

4.4	Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores comerciais.	107
4.5	Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores 10%Ru/C e 5%Pt/C em função da temperatura de reação (°C).	108
4.6	Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores de fabricação própria.	114
4.7	Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}) e rendimento a H_2 para os catalisadores de fabricação própria (2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1)).	116
4.8	Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores de fabricação própria (2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C, 2%Pt/C e 2%PtRu/C (1:1)).	117
4.9	Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores de fabricação própria.	121
4.10	Resultados dos cálculos das energias de ativação para as espécies CO , H_2 e 1, 2 – PG e para o glicerol para os catalisadores de fabricação própria.	123
4.11	Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores 2%PtRu/C (1:1); 2%Pt/C e 1,04%Ru/C em função da temperatura de reação (°C).	125
4.12	Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores comerciais e de fabricação própria.	128
4.13	Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores 5%PtRu/C (2:1), 2,2%Ru/C e 0,5%Ru/C em função da velocidade espacial (WHSV (h^{-1}))).	131
A.1	Propriedades Termodinâmicas para todas as substâncias utilizadas nas simulações do equilíbrio químico (Smith et al. 2000, Reid et al. 1988 e Perry et al. 1999).	138
B.1	Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica	139
B.2	Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos.	141
B.3	Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica	141
B.4	Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos usando o detector de índice de refração no comprimento de onda de 266nm.	142

LISTA DE ABREVIATURAS

1,2-PD/1,2-PDO/1,2-PG - 1,2-propileno glicol.

1,3-PD/1,3-PDO/1,3-PG - 1,3-propileno glicol.

1-PO- 1-propanol.

2-PO - 2-propanol.

BET - *Brunauer Emmett Teller*.

DHA - Dihidroxicetona.

DME - Dimetil éter.

EG - Etileno glicol.

FCC - Cúbica de Face Centrada.

FID - *Flame Ionization Detector* - Detector de Ionização de Chama.

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo.

HCP - *Hexagonal closed package* - Estrutura Hexagonal.

HPLC - *High Performance Liquid Chromatography* - Cromatografia Líquida de Alta Performance.

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

MC - Carbono Mesoporo.

MGP - Metais do Grupo da Platina.

PDA - *Photodiode Array Detector* - Detector de Ultravioleta.

PFR - *Plug Flow Reactor* - Reator de Fluxo Pistonado.

RID - *Refractive Index Detector* - Detector de Índice de Refração.

RRO - Reação de Redução de Oxigênio.

RTP - Redução à Temperatura Programada.

TCD - *Thermal Conductivity Detector* - Detector de Condutividade Térmica.

TOF - *Turnover Frequency* - Frequência de Reação.

USP - *Unites States Pharmacopeia*.

WGR - *Water to Glycerin Ratio* - Relação Água-Glicerina.

WGS - *Water Gas Shift* - Reação de Deslocamento.

WHSV - *Weight Hourly Space Velocity* - Velocidade Espacial Mássica.

Resumo

A redução das reservas de combustíveis fósseis tem acelerado o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. A dificuldade de acomodação de uma oferta de glicerina quase três vezes maior que a demanda se agrava porque a glicerina resultante da produção de biodiesel tem características diferentes da que é utilizada na indústria de higiene, pois há impurezas e colorações diferentes, o que dificulta seu uso em fábricas de glicerina tradicional. Além disso, não há no Brasil legislação específica sobre a forma de descarte dessa glicerina, apenas para efluentes industriais em geral. Portanto, alternativas de uso deste insumo são essenciais para conferir viabilidade ao processo, particularmente se considerarmos a sua produção tipicamente descentralizada. A reação catalítica de reforma a vapor do glicerol pode gerar estequiométricamente até 4 moles de H_2 e 3 moles de CO por mol de glicerol consumido. Os testes catalíticos foram realizados com catalisadores monometálicos e bimetálicos de rutênio e platina em um reator tubular, com alimentação de glicerol com 30% em massa, com pressões variando entre 6 e 20 bar. Neste projeto foram realizados testes de duração de até 100 horas de reação com cada catalisador no intuito de verificar a atividade e a estabilidade. Dentro do estudo dos catalisadores, avaliou-se os efeitos de temperatura, vazão de alimentação da solução reacional (WHSV) e tamanho de partícula de rutênio sobre catalisadores monometálicos e bimetálicos. Avaliou-se também a termodinâmica da reação de reforma a vapor do glicerol e a influência das condições de temperatura, pressão e composição mássica do glicerol sobre os perfis de produção de produtos de alto valor no equilíbrio químico. Assim, o objetivo deste trabalho é apresentar um estudo da reação de reforma sob diferentes catalisadores e avaliando o desempenho destes na produção de compostos químicos de alto valor, testando diversas condições reacionais.

Palavras-chave: *biocombustíveis, glicerol, reforma a vapor do glicerol, equilíbrio químico, catalisadores à base de rutênio.*

Abstract

The continuous decreasing of fuel fossil sources has been accelerating the seek for alternative energetic sources. The difficulty in consuming all glycerol produced, which is three times bigger than the demand, is the main concern around the biofuels process production. Given that this glycerol has different characteristics from the well consumed glycerol in the pharm business, such as color and impurities. Besides, there is a lack of defined standards in Brazil in the sense of how to dispose such product. However, alternative uses for glycerol (by-product from the biofuels production) will confirm the feasibility of the biodiesel process, particularly if we take into account its decentralized production. The glycerol steam reforming can yield up to 4 moles of H_2 and 3 moles of CO per consumed mole of glycerol. In this work, the catalytic tests were performed with monometallic and bimetallic ruthenium and platinum catalyst in a tubular reactor with 30% wt of glycerol in the feed, using 6 and 20 pressures conditions. It was also carried out tests with 100 hours of reaction in order to verify its activity and stability. Along with the catalyst studies, the effects of temperature, feed flow and ruthenium particle size under monometallic and bimetallic catalyst were analyzed. Besides, it was also evaluated the reaction thermodynamics of glycerol steam reforming due to temperature, pressure and mass composition of glycerol over the production profiles of the most valuable products in the chemical equilibrium. Therefore, the objective of this work is to present the study of glycerol steam reforming employing different catalysts and under different operational conditions and evaluating its performances in the production of chemical products with high commercial value.

Keywords: *biofuels, glycerol, steam reforming, chemical equilibrium, ruthenium catalysts.*

CAPÍTULO 1

Introdução

A produção de energia no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século 21, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo (WEA, 2000).

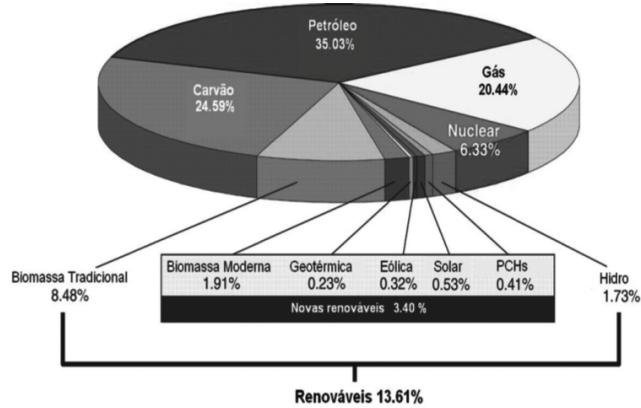


Figura 1.1: Oferta de energia primária no Brasil em 2004 (Goldemberg, 2007).

No século 20, a indústria química tornou-se muito dependente do petróleo e a petroquímica assumiu um papel central, sendo em boa parte uma indústria de materiais. No início do século 21, surgiram e estão crescendo pressões muito fortes para a substituição do petróleo: de um lado, a ameaça de escassez, a instabilidade de preços e a sua distribuição não uniforme, que tem causado até mesmo guerras; de outro lado, a necessidade de se desacelerar o atual processo de mudanças climáticas causadas pela atividade humana, especialmente pelas emissões de CO_2 , metano e óxidos de nitrogênio. Por outro

lado, o atual contexto do desenvolvimento científico e tecnológico tem alguns elementos muito importantes: a emergência de novas tecnologias e a meta global de transição para uma economia sustentável, baseada em recursos renováveis.

O processo de substituição do petróleo como fonte principal de matérias-primas da indústria petroquímica já começou. Nos Estados Unidos, o etanol petroquímico já não é competitivo e já há outros exemplos de substituição, como o caso recente da produção de propilenoglicol, em uma *joint-venture* da Dow e Cargill (Tullo, 2005). No Brasil, há exemplos históricos de produção de polímeros a partir do álcool e desde 2007 estão em curso iniciativas importantes, por exemplo a da Oxiteno, em uma planta oleoquímica localizada em Camaçari (BA) e da Braskem, na produção de polietileno cuja planta está localizada em Triunfo (RS). Portanto, não se trata mais de uma perspectiva e sim de uma realidade e de uma imensa oportunidade para o Brasil. Entretanto, não é possível ignorar que este, como qualquer outro processo de crescimento, pode gerar problemas. O uso de combustíveis fósseis no futuro estará limitado não somente pelo esgotamento das reservas, mas também pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão.

Uma das alternativas para minimizar este problema são os biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o CO_2 emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão absorvê-lo, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois no balanço total diminuem as emissões de CO_2 . Além das questões globais, os biocombustíveis apresentam vantagens relativas ao meio ambiente local. Por não possuírem enxofre em sua composição, sua queima não provoca emissão de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), poluentes danosos à qualidade do ar e responsáveis pela chamada chuva ácida.

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável (Pinto et al., 2005; Suarez e Meneguetti, 2007). A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (Figura (1.2)).

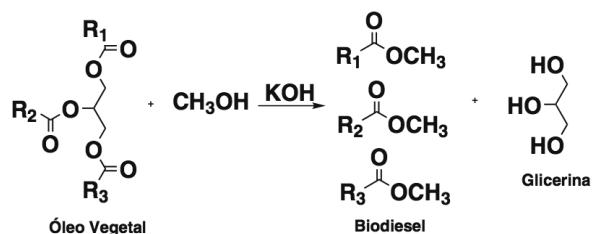


Figura 1.2: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos (Suarez e Meneguetti, 2007)

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

Em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê que este biocombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Em janeiro de 2010 foi implementado pelo governo o aumento deste percentual para 5% (B5), antecipando as metas previstas. Se, por um lado, estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os coprodutos de produção do biodiesel, como a glicerina. Para cada $90m^3$ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, $10m^3$ de glicerina. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerina por ano com a entrada do B3 em 2008 e cerca de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2010, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional atuais, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais (Anuário da Indústria Química Brasileira, 2005). Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva, já que a glicerina bruta valia mil dólares a tonelada, mas atualmente não passa de 130 dólares por tonelada. A bidestilada caiu de R\$4,50/kg para R\$1,00/kg. Com esse preço, alguns produtores estão queimando o coproducto em suas caldeiras (Revista Química e Derivados, Edição nº 483 - Março de 2009).

O objetivo principal desta dissertação é o de apresentar uma alternativa para a obtenção de produtos de maior valor unindo a utilização de uma matéria-prima em excesso e a cada dia de baixo valor (glicerina) com um processo tradicional (reação de reforma a vapor) mas submetido a condições inéditas de operação e catalisadores. Os objetivos específicos podem ser citados: 1) avaliar o equilíbrio químico da reação de reforma a vapor do glicerol em distintas condições operacionais; 2) desenvolver um processo catalítico (reação de reforma) que converta o glicerol em produtos químicos de alto valor; 3) avaliar a influência da temperatura, da vazão volumétrica de alimentação da solução de glicerol (WHSV) e de catalisadores Pt-Ru suportados em carbono durante a reação de reforma em fase vapor, comparando os resultados de conversão do glicerol e seletividade dos produtos obtidos em ambas as fases (gasosa e condensada); 4) Estudar o efeito de tamanho de partícula dos catalisadores à base de rutênio.

A dissertação segue a seguinte estrutura: o Capítulo 2 contém uma revisão abran-

gente de trabalhos desenvolvidos nesta linha de pesquisa, não especificamente o mesmo processo, condições reacionais ou catalisadores usados. O Capítulo 3 mostra o desenvolvimento de um código computacional e sugestão de um método de resolução para a análise termodinâmica do equilíbrio químico da reação de reforma estudada, observando o comportamento do sistema frente a diversas condições de temperatura, pressão e composição dos reagentes e também da eventual presença ou ausência de um composto específico. O Capítulo 4 apresenta os materiais utilizados, metodologias aplicadas durante o estudo do comportamento da reação de reforma a vapor do glicerol frente a diferentes catalisadores e resultados dessas explorações utilizando análises dos produtos de reação (incluindo conversão da fase gasosa e condensada e seletividade global) e das características dos catalisadores preparados e utilizados nas análises experimentais investigadas. Conclusões e sugestões para novos trabalhos são mostradas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

Processo de Reforma a Vapor do Glicerol

O biodiesel é uma alternativa de substituição do óleo diesel proveniente de fontes fósseis por aquele proveniente da biomassa, iniciada por aproveitamento de óleos vegetais. Este combustível pode ser obtido através da reação de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta com ou sem a presença de um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os principais produtos desta reação química são uma mistura de ésteres - o biodiesel e o glicerol (Oliveira e Costa, 2002).

O estudo do processo de reforma é parte do desafio global que visa a produção de produtos químicos comerciais através da transformação catalítica de recursos biosustentáveis empregados como substitutos para os combustíveis fósseis. Compostos multifuncionais tais como polissacáridos e óleos estão disponíveis a um baixo custo na grande fonte de materiais renováveis. Por causa do desenvolvimento da produção do biodiesel, grandes quantidades de glicerol estão disponíveis como um subproduto da reação. Encontrar novas aplicações para o glicerol que consiste em produtos de maior valor agregado melhoraria a economia global do processo, pois compostos que são hoje produzidos a partir de reservas fósseis podem ser produzidos em biorefinarias no futuro.

Este capítulo apresenta uma revisão quanto à matéria-prima utilizada (o glicerol), os produtos alvo cuja produção justifica o esforço em criar e aperfeiçoar o processo catalítico, os diversos estudos realizados no processo de reforma a vapor sob diferentes configurações, os catalisadores usados e a exposição das vantagens em adotar as condições, os catalisadores e o sistema reacional apresentados neste trabalho.

2.1 Glicerol

O glicerol (1,2,3 propanotriol ou glicerina) foi descoberto por Scheele em 1779 durante o processo de saponificação de azeite de oliva. Pasteur (1858) também observou sua formação como um subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações de 2,5 - 3,6% do conteúdo de etanol (Rehm, 1988), podendo ser o glicerol o segundo maior produto formado durante a fermentação alcoólica (Tosetto e Andrietta, 2003).

O glicerol é um polialcool de fórmula estrutural apresentada na Figura (2.1), que pode ser encontrado em todas as gorduras e óleos e é um intermediário importante no metabolismo dos seres vivos. O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, 1,2,3-propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se aos compostos comerciais purificados que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. No caso da utilização do glicerol em humanos, para fins terapêuticos, como em remédios, por exemplo, a terminologia encontrada em sua especificação deve ser glicerol USP (*United States Pharmacopeia*) (Morrison, 1994).

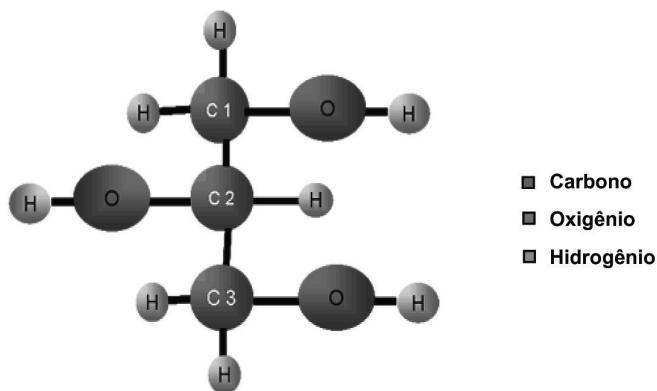


Figura 2.1: Estrutura do glicerol (Felipe et al., 2007).

Dentre as características físico-químicas do glicerol destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (Lopes et al., 1999).

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações, conforme estão ilustradas na Figura (2.2). Além disso, a glicerina pode ser utilizada como amaciante em pães e a sua alta viscosidade permite a sua utilização em xaropes.

A glicerina natural, produzida a partir de óleos e gorduras, pode ser obtida como subproduto na produção de sabão, biocombustíveis, ácidos graxos, álcoois de ácidos graxos,

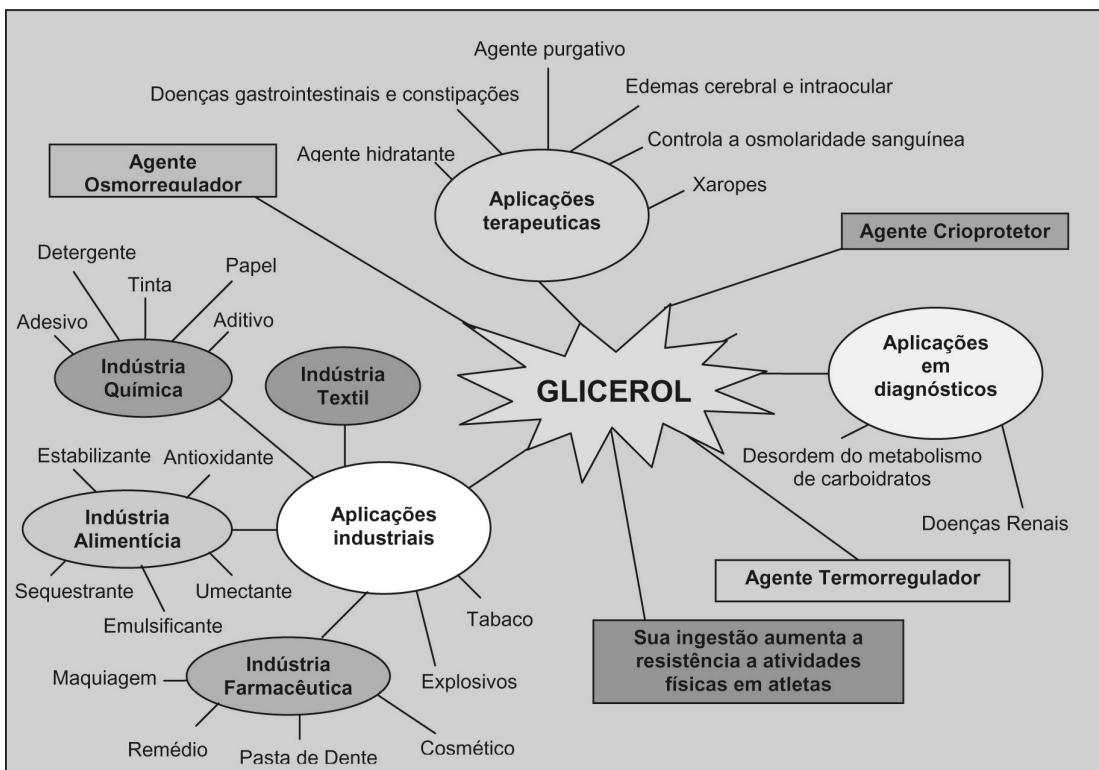


Figura 2.2: Diferentes aplicações do glicerol (Felipe et al., 2007).

etc e representava, em 1998, cerca de 93% da produção mundial. A glicerina pode ser vendida na sua forma bruta (natural), sem qualquer purificação ou purificada. Atualmente, são comercializados dois tipos: o primeiro impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto o segundo impõe como especificação 88 a 91%. Quanto à glicerina purificada é classificada em técnica (99,5% de glicerol) ou farmacêutica (86 a 99,5% de glicerol) (Felizardo et al., 2003).

O glicerol liberado durante o transesterificação tem um substancial valor comercial se purificado à classe de USP. Como uma regra empírica, aproximadamente 1kg do glicerol é produzido para cada 9kg do éster metílico ácido. Conseqüentemente, a produção aumentada do biodiesel conduz à acumulação de glicerol, que conduz a um declínio de preço. O efeito é que a venda do glicerol está se transformando em um problema para o realce da produção do biodiesel (Zheng et al., 2008). A Figura (2.3) representa o desenvolvimento global da produção do glicerol e uma previsão a partir do ano de 2007. O modelo foi baseado na produção e na venda do glicerol de 80% em massa, atribuindo-lhe um valor de US\$0,33/kg consistentes com os preços recentes para este material. O modelo previu uma relação linear inversa entre os custos de gastos de fabricação do biodiesel e as variações no valor de mercado do glicerol, aumentando US\$0,0022/L para cada redução de US\$0,022/kg no valor do glicerol.

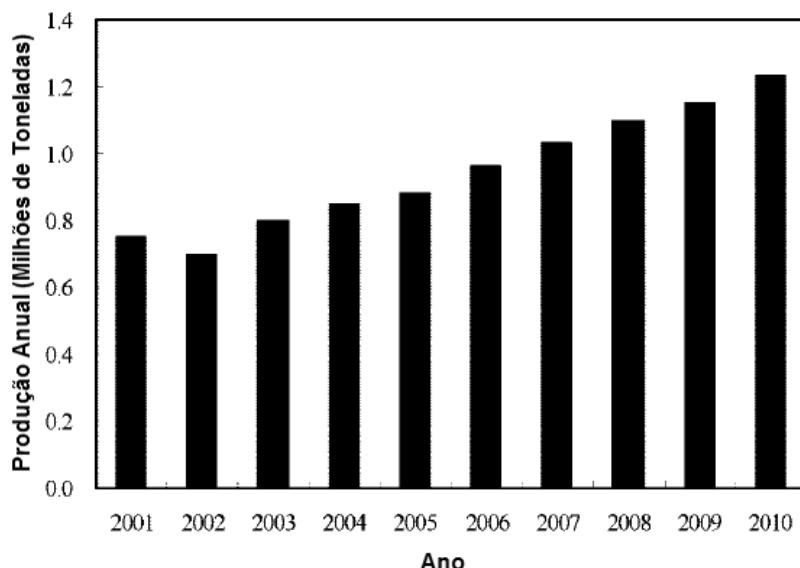


Figura 2.3: Projeção da produção mundial de glicerol (Ott et al., 2006).

Visto que o mercado existente do glicerol não pode acomodar as quantidades adicionais geradas pela produção do biodiesel, novos mercados estão desenvolvendo novas opções sustentáveis. As opções atualmente utilizadas para a gerência do glicerol são vendê-lo como combustível de caldeira ou como um suplemento para a alimentação animal. Quando queimado para produzir a energia térmica, o valor energético do glicerol é aproximadamente 9.000 BTU/lb. Admitindo o preço do glicerol a US\$0,05/lb, isto dá um valor calorífico de US\$5,56/MMBTU, que é ligeiramente menor do que o valor atual do gás natural (Taconi e Johnson, 2007).

A conversão do glicerol em produtos de valor agregado apresenta uma ótima oportunidade para a indústria do biodiesel no que diz respeito ao aumento do rendimento e na expansão do produto no mercado. Finalmente, para reduzir verdadeiramente a dependência da sociedade em recursos não-renováveis, é crucial desenvolver os processos baseados na biomassa - que possam gerar alternativas comparáveis para uma grande variedade de produtos químicos baseados no petróleo. Em longo prazo, a conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado torna-se um processo importante dentro de uma biorefinaria integrada.

2.2 Produtos de Alto Valor Agregado Provenientes do Glicerol

A cada dia, novos produtos e processos obtidos a partir do glicerol vêm sendo desenvolvidos, especialmente porque a oferta deste produto no mercado internacional e nacional tem crescido enormemente, e o seu preço diminuído na mesma proporção. Geralmente, a conversão do glicerol pode ser dividida em três classes: (1) oxidação ou redução do glicerol em outros compostos com três carbonos, (2) reação do glicerol com outras moléculas para formar uma nova espécie ou (3) reações de quebra de ligação C-C. A Tabela (2.1) mostra uma lista, razoavelmente detalhada, de compostos com três carbonos que têm um número qualquer de substituições de hidrogênio e de oxigênio. Alguns destes compostos possuem um mecanismo de reação a partir do glicerol conhecido enquanto outros não.

A Tabela (2.1) mostra ainda os respectivos preços de cada molécula. Logo, pode-se projetar a produção de um produto que tenha suficientemente um grande mercado e que traga um preço mais elevado do que o glicerol. Com o glicerol bruto avaliado atualmente em US\$0,05/lb, não será difícil de conseguir o último objetivo. Entretanto, em muitos processos, o glicerol bruto terá que primeiramente ser refinado a uma pureza mais elevada, a que traz um valor aproximado de US\$0,20/lb (Johnson e Taconi, 2007). Dos compostos listados na Tabela, o propileno glicol, o propanol, o isopropanol e a acroleína têm o preço significativo e suficiente capacidade de mercado.

A DHA (dihidroxiacetona), que é um importante componente de vários protetores solares, pode passar a ser obtida por novos processos, como os catalíticos, ao invés da fermentação microbiológica do glicerol ou oxidação anódica, como tem sido proposto.

Um outro produto de grande interesse comercial é o propileno glicol, cuja formação é descrita por Suppes et al. (2005), cuja patente recente descreve a conversão do glicerol através de uma reação da desidratação do acetol (hidroxiacetona), seguida por uma reação da hidrogenação para produzir o propileno glicol. A reação exige um catalisador de cromato de cobre para conseguir rendimentos maiores que 90%. O propileno glicol, 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 continua a subir, o preço do propileno glicol também aumenta. Embora o mercado atual para o propileno glicol seja razoável, pode igualmente ser usado como um substituto para o etileno glicol como anticongelante. O etileno glicol, ao contrário do propileno glicol, é tóxico e é proibido na Europa. Se o propileno glicol pudesse ser feito no mesmo preço que o etileno glicol, o potencial deste no mercado seria deslocado.

Há muitos outros processos que oxidam e/ou reduzem seletivamente o glicerol. En-

Tabela 2.1: Lista de compostos que podem ser obtidos através da oxidação ou da redução do glicerol (modificado de Johnson e Tacomi, 2007).

Nome	Fórmula Química	Estrutura Química	Preço (US\$/lbs)
Glicerol	$C_3H_8O_3$		0,05-0,45
Dihidroxiacetona	$C_3H_6O_3$		2,00
Gliceraldeído	$C_3H_6O_3$		-
Ácido Hidroxipirúvico	$C_3H_4O_4$		Alto
Ácido Pirúvico	$C_3H_4O_3$		Alto
Propileno Glicol	$C_3H_8O_2$		0,44-1,00
Propanol	C_3H_8O		0,52
Isopropanol	C_3H_8O		0,28-0,49
Acetona	C_3H_6O		0,1325-0,4225
Óxido de Propileno	C_3H_6O		0,64-0,795
Propionaldeído	C_3H_6O		0,4
Álcool Alílico	C_3H_6O		1,00
Acroleína	C_3H_4O		0,64

tretanto, muitas destas técnicas faltam seletividade e rendimento suficientes para fazê-los comercialmente viáveis. Provavelmente as pesquisas e o desenvolvimento em relação aos

processos de oxidação do glicerol sejam poucos, devido ao histórico preço elevado da glicerina. Por exemplo, soube-se por anos que a purificação da glicerina deve ser conduzida em recipientes de aço inoxidável porque as quantidades de ferro (traços) e/ou de cobre podem causar a formação da acroleína (Hedtke, 1996). A acroleína é um composto que não é desejado para a glicerina da classe de USP (*United States Pharmacopeia*), mas sob circunstâncias econômicas atuais, pode ser considerado um produto de valor agregado.

A oxidação é talvez a conversão mais fácil e pode ser feita com ácido nítrico para produzir o ácido glicérico predominante ou o permanganato de potássio para produzir ácido tartrônico. Entretanto, para a produção comercial, é altamente desejável usar um catalisador heterogêneo com seletividade e conversão elevados. Diversas investigações demonstraram que o uso de catalisadores de Pt (Gallezot et al., 1997) ou de Au (Claus et al., 2005) suportados em carbono em soluções aquosas de glicerina apresentam um rendimento máximo de 70% de ácido glicérico sob um pH básico (Kimura, 2001). Cobrir o catalisador de Pt suportado em carbono com bismuto favorece a formação de dihidroxiacetona com rendimentos maiores que 37%.

Embora haja muitos outros compostos potenciais que podem ser produzidos pela redução do glicerol, dois compostos têm recebido mais atenção: acroleína e propanodióis. A produção da acroleína a partir da glicerina foi estudada desde 1933 usando fosfato de cobre como catalisador em temperaturas de 300-600°C com rendimentos maiores que 80% (Schwenk et al., 1933). Ramayya et al. (1987) relataram que uma boa seletividade à acroleína (seletividade de 84% e conversão de 40%) pode ser conseguida pela adição de ácido sulfúrico em água a 623 K e 345 bar. Watanabe et al. (2007) relataram conversões mais altas (74%) com seletividade similar (81%) em temperaturas mais altas como 673 K.

Na mesma patente de 1933 (Schwenk et al., 1933), o fosfato de lítio foi usado para render predominantemente 1,2- e 1,3-propanodiol. Esta patente foi reeditada pela Degussa (Haas et al., 1994) usando condições de reação de 240-350°C. Outros processos catalíticos para produzir propanodióis têm usado Ru suportado em carbono (Kusunoki et al., 2005) ou Ru, Rh, Pt, ou Pd suportado em carbono com um catalisador ácido (Miyazawa et al., 2006). O catalisador de Ru e *Amberlyst* suportados com carbono provou ser mais eficaz, entretanto ele também catalisou a degradação da glicerina. Seletividades moderadas de propileno glicol foram conseguidas igualmente pelo aquecimento sob pressão de hidrogênio usando catalisador de níquel *Raney* (Perosa e Pietro, 2005).

O propileno glicol, isto é, 1,2-PD, 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, anticonge-

lante, etc. Tradicionalmente, é produzido pela hidratação do óxido do propileno derivado do propileno. Houve uma expansão rápida do mercado para 1,2-PD como anticongelante e agentes de remoção do gelo por causa do interesse crescente sobre a toxicidade do etileno glicol. 1,3-PD é igualmente um produto químico valioso que é usado principalmente em fibras de poliéster, em películas e em revestimentos. 1,3-PD é copolimerizado com ácido tereftálico para produzir o poliéster SORONA1 da *Du Pont*, ou CORTERRA1 da *Shell*, que tem propriedades originais nos termos da resistência química, clara estabilidade, recuperação elástica e durabilidade (Caley e Everett, 1967 e Zimmerman e Isaacson, 1974). 1,3-PD é cataliticamente produzido pelos 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 1,3-PD de outras fontes químicas, em especial o glicerol. Um outro diol importante, etileno glicol, derivado principalmente do etileno, é igualmente uma matéria-prima para as fibras, explosivos sintéticos, etc (Kim et al., 2003).

O etileno glicol e o propileno glicol são importantes produtos químicos industriais usados na produção de polímeros, resinas, líquidos funcionais (anticongelante, removendo o gelo), alimentos, e cosméticos. Com demandas globais de 1,36 e 2,27 bilhões de kg para o propileno glicol e o etileno glicol (Kirschner, 2004), respectivamente, a produção destes produtos químicos a partir do glicerol biorenovável pode ser ambiental e economicamente atrativa. De fato, a utilização da escala industrial do glicerol para produzir estes produtos químicos menores ocorrerá em um futuro próximo. A Archer Daniels Midland (ADM) e a Cargill anunciaram plantas para comercializar um processo de glicerol a glicóis (Chynoweth, 2006).

O propileno glicol é formado usando catalisadores e condições reacionais favoráveis à reação de hidrogenólise do glicerol.

Montassier et al. (1991) estudaram a hidrogenólise do glicerol sob 300 bar de H_2 a 260°C na presença de catalisadores de níquel *Raney*, Ru, Rh e Ir produzindo principalmente metano, mas na presença de cobre *Raney*, o 1,2-propanodiol foi o principal produto da reação. Um mecanismo de reação para esta conversão foi proposto pelos autores e representado na Figura (2.4) que mostra uma etapa de desidrogenação do glicerol através das ligações C-O formando uma estrutura que sofre desidroxilação pela água ou adsorve OH, formando um composto intermediário conhecido como gliceraldeído, que segue por uma etapa de hidrogenação para formar 1,2-propanodiol.

Dasari et al. (2005) usaram catalisadores disponíveis no comércio para hidrogenólise a baixa pressão de uma solução concentrada do glicerol para produzir 1,2-PD (Tabela (2.2)). O cromato de cobre foi identificado como o catalisador mais eficaz, rendendo 73% de 1,2-PD em condições moderadas de reação (14 bar e 473 K). Este resultado fornece

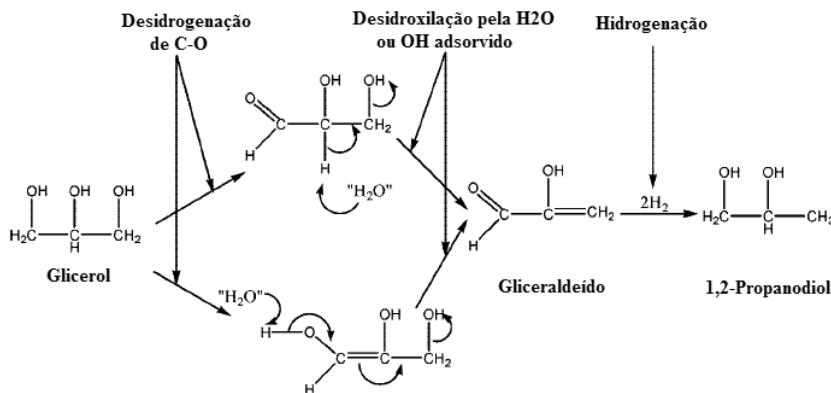


Figura 2.4: Mecanismo de reação para a conversão de glicerol em 1,2-propanodiol (adaptado de Montassier et al., 1991).

uma vantagem competitiva muito distinta dos tradicionais processos que usam condições de reação mais severas. Os autores estudaram um novo mecanismo de reação de dois passos para a conversão do glicerol a 1,2-PD com cromato de cobre como catalisador. A primeira etapa realizada com pressão atmosférica envolveu a formação de 1-hidroxiacetona pela reação de desidratação enquanto a segunda etapa de hidrogenação exigiu uma pressão parcial de hidrogênio.

Tabela 2.2: Sumário da conversão do glicerol, do rendimento e da seletividade de propíleno glicol a partir do glicerol sobre vários catalisadores metálicos (modificado de Dasari et al., 2005).

Fornecedor de Catalisador	Descrição	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
Johnson Matthey	5%Ru/C	43,7	17,5	40,0
Johnson Matthey	5%Ru/alumina	23,1	13,8	59,7
Degussa	5%Pd/C	5,00	3,60	72,0
Degussa	5%Pt/C	34,6	28,6	82,7
PMC Chemicals	10%Pd/C	8,90	4,30	48,3
PMC Chemicals	20%Pd/C	11,2	6,40	57,1
Grace Davision	Níquel Raney	49,5	26,1	52,7
Grace Davision	Cobre Raney	48,9	33,8	69,1
Sud-Chemie	Cobre	53,0	21,1	39,8
Sud-Chemie	Cromato de Cobre	54,8	46,6	85,0
Johnson Matthey	Ni/C	39,8	27,3	68,6
Alfa-Aesar	Ni/silica-alumina	45,1	29,1	64,5

Estas reações foram realizadas usando solução de glicerol a 80%, a 473 K e 13,8 bar de pressão de hidrogênio por 24h.

A produção de metanol a partir do glicerol seria uma rota bastante promissora, pois poderia significar a redução de custos no processo de produção, uma vez que todo o metanol reposto para a reação de transesterificação dos triglicerídeos poderia ser produzido

pelas próprias refinarias de biodiesel, além de ser vendido para os mais diversos fins, graças à versatilidade deste produto.

A acroleína é um intermediário versátil empregado pela maior parte da indústria química para a produção de ésteres do ácido acrílico, de polímeros super absorvedores e de detergentes. Pode ser obtida do glicerol com um rendimento excelente usando um método introduzido em meados dos anos 90 que é baseado na desidratação do glicerol em catalisadores ácidos. Passando uma mistura de glicerol-água em 250 a 340°C sobre um catalisador ácido contínuo com uma função de acidez de Hammett menor que 2, conduzem à alta conversão do glicerol em acroleína (Girke et al., 1995). O processo não foi comercializado devido a sua pobre economia comparada a uma rota de produção comercial baseada na oxidação do propileno com um catalisador óxido e misto de Bi/Mo. Recentemente, o uso de água sub e supercrítica como meio de reação foi investigado, mas, outra vez, a conversão e as seletividades da acroleína obtidas não satisfazem os critérios de um processo econômico (Ott et al., 2006).

A desidratação do glicerol tem mostrado ser o primeiro a produzir acetol e acroleína, como exposto na Figura (2.5)(a) (Buhler et al., 2002; Nimlos et al., 2006). Este mecanismo tem sido observado em uma grande variedade de catalisadores, incluindo catalisadores suportados em base ou ácido e zeóliticas (Chai et al., 2007; Wang et al., 2007; Tsukuda et al., 2009). Além disso, é conhecido que o glicerol pode formar poligliceróis, que podem levar a reações de coque (a água pode reduzir a quantidade de poligliceróis). Acetona pode ser obtida a partir da hidrogenação de acetol como mostrado na Figura (2.5)(b).

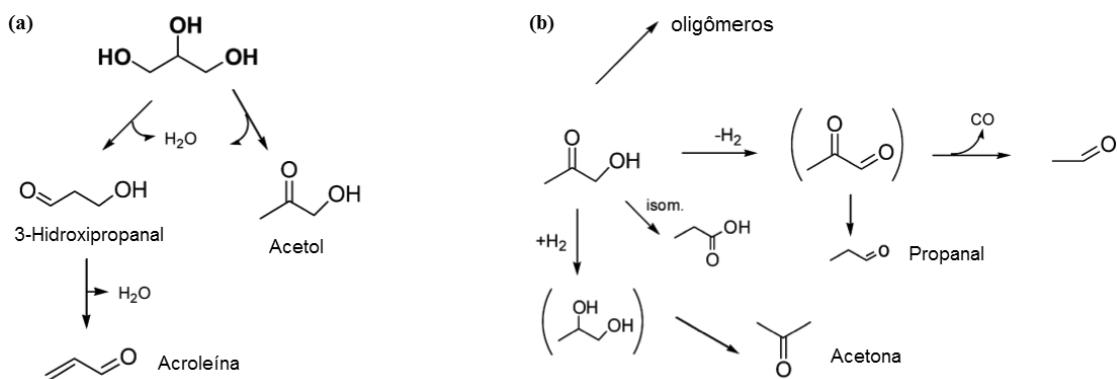


Figura 2.5: (a) Produtos primários do glicerol, (b) Esquema de conversão do acetol (Corma et al., 2008).

O acetaldeído foi encontrado como produto de reação na conversão do acetol. Consequentemente, os autores propuseram que o mecanismo de formação do acetaldeído era acoplado com algum tipo de mecanismo de transferência de hidrogênio, com o acetaldeído formado da desidrogenação do intermediário, como mostra a Figura (2.6). A reação dos intermediários instáveis rapidamente se decompõem em CO e acetaldeído, e então estes

intermediários não são observados nos produtos da reação. A Figura (2.6) descreve os principais caminhos de conversão do glicerol e subprodutos a 350-500°C. Em altas temperaturas (aproximadamente 600°C), acroleína e outros oxigenados podem se submeter à decarbonilação, produzindo etileno e outras pequenas olefinas assim como CO (Corma et al., 2007). Estas reações esclarecem o alto rendimento a olefinas a altas temperaturas de maneira mais direta do que a baixas temperaturas, onde mais oxigenados intermediários são preservados. Finalmente, a quebra a vapor do glicerol e todas as espécies desidratadas podem produzir CO e H_2 a altas temperaturas e a reação de *Water Gas Shift* (WGS) também pode produzir mais H_2 assim como CO_2 .

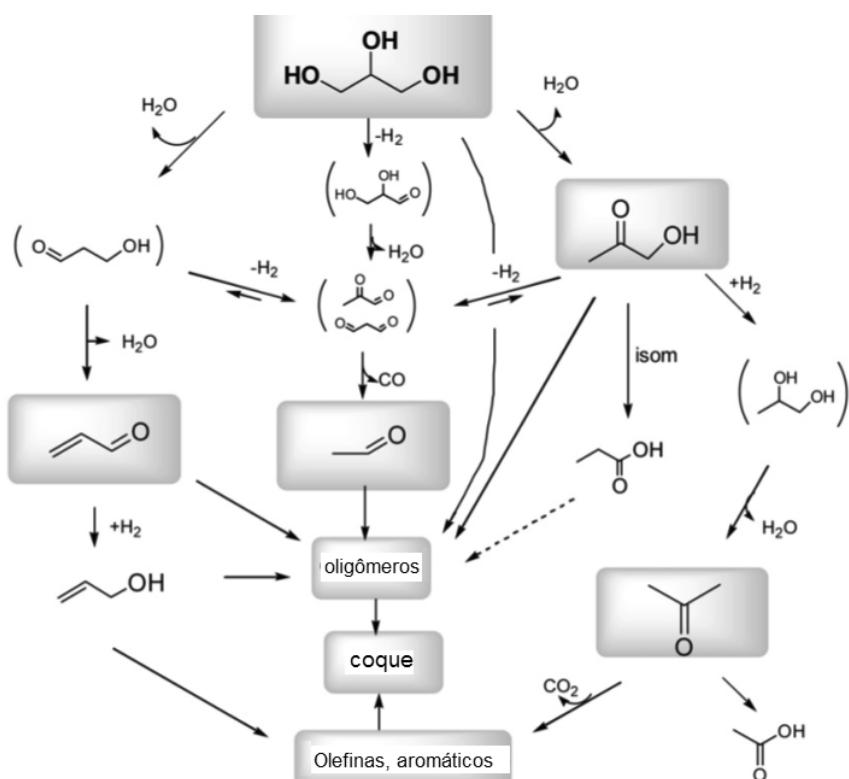


Figura 2.6: Proposta geral de conversão do glicerol. Reagente e principais produtos foram destacados (Corma et al., 2008).

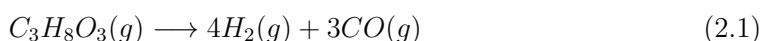
O hidrogênio é um dos elementos mais comuns na crosta terrestre, mas não ocorre em grande quantidade na forma elementar. Está presente na maior parte na água, na biomassa, e em hidrocarbonetos fósseis. O hidrogênio é considerado como um não poluidor, eficiente, e uma atrativa fonte de energia para o futuro. É portador de energia versátil e é produzido atualmente de uma variedade de fontes primárias tais como o gás natural, nafta, óleos pesados, metanol, biomassa, resíduos, carvão, etc (Pena et al., 1996; Armor, 1998; Trimm e Onsan, 2001). É um portador de energia limpa porque a energia química armazenada na ligação H-H é liberada quando combinada com o oxigênio, rendendo somente a água como o produto da reação, embora os óxidos de nitrogênio (NO_x) possam

igualmente ser formados durante a combustão em alta temperatura no ar. Assim, uma infra-estrutura futura de energia baseada no hidrogênio foi sugerida como uma solução ideal em longo prazo aos problemas ambientais relacionados a energia (Bockris, 2002; Ogden, 2003).

Compreende-se geralmente que os processos de geração de energia utilizando fontes renováveis para a produção do hidrogênio (decomposição fotoquímica e fotobiológica da água, eletrólise da água acoplada com pilhas fotovoltaicas ou turbinas de vento, etc.) seriam pouco susceptíveis de render reduções significativas nos custos do hidrogênio nos próximos anos. A indústria gera aproximadamente 48 milhões de toneladas de hidrogênio em todo o mundo todos os anos a partir de combustíveis fósseis. Quase a metade deste hidrogênio é usada para fazer amônia (Halmann e Steinfeld, 2006), o componente principal dos fertilizantes e um ingrediente familiar em produtos de limpeza. As refinarias usam a segunda maior quantidade de hidrogênio para processos químicos tais como: a remoção do enxofre da gasolina e a conversão de hidrocarbonetos pesados em gasolina ou combustível diesel. Os produtores de alimento usam uma porcentagem pequena do hidrogênio para adicionar alguns óleos comestíveis através de um processo de hidrogenação catalítica (Fernandez et al., 2007).

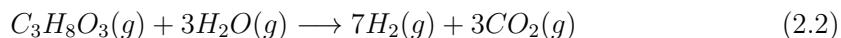
Todavia, mudar o hábito do combustível fóssil ser inteiramente a única maneira de deslocar o hidrogênio é um trabalho em longo prazo. Uma aproximação a este objetivo é aplicar o método da reforma a vapor dos materiais renováveis alternativos. Tais materiais são derivados das colheitas de planta, resíduos de agricultura, biomassa, etc. Não somente os esquemas da conversão dessa biomassa transformam materiais de baixo valor em um produto de importância, mas o dióxido de carbono liberado nos processos é reciclado lentamente pela plantação de colheitas novas para fornecer biomassa necessária, mesmo que as constantes de tempo do ciclo de carbono sejam diferentes (Navarro et al., 2007). A estratégia da biomassa para a geração do hidrogênio pode ser uma etapa intermediária útil entre o método corrente do combustível fóssil e o sonho da quebra eficiente da água. Ainda, todo o conteúdo realístico para a geração do hidrogênio deve suprir primeiramente a substituição do combustível fóssil para um processo mais barato e eficiente.

Soares et al. (2006) investigaram uma rota catalítica de baixa temperatura para converter o glicerol numa mistura de gás H_2/CO que são apropriadas para a combinação com o processo de *Fischer-Tropsch* e síntese do metanol. A conversão do glicerol em CO e H_2 ocorre de acordo com a Equação (2.1).



Os autores propuseram que a variação de entalpia da reação endotérmica (350 kJ/mol)

corresponde a aproximadamente 24% do poder calorífico do glicerol (-1480 kJ/mol). O calor gerado pelo processo de Fischer-Tropsch na conversão de CO e H₂ em alcanos líquidos tais como o octano (-412 kJ/mol) corresponde a aproximadamente 28% do valor calorífico do glicerol (Equação (2.2)).



Assim, combinando o resultados destas duas reações no processo exotérmico, com uma variação de entalpia (-63 kJ/mol) isto é aproximadamente 4% do valor calorífico do glicerol. As rotas do processo que podem gerar combustíveis líquidos e produtos químicos a partir do glicerol estão esboçadas na Figura (2.7). Soares et al., designaram Pt-Ru e Pt-Re como catalisadores que possuem propriedades catalíticas da Pt no que diz respeito a quebra seletiva das ligações C-C contra C-O, mas tem menos mudanças de entalpia exotérmicas para a adsorção de CO. Os resultados mostraram que o percentual de conversão do glicerol e as relações dos produtos gasosos permaneceram constantes no tempo mínimo de 72 h em baixas temperaturas. Os principais compostos orgânicos presentes na corrente efluente da reação eram glicerol não-convertido, quantidades menores de etileno glicol, metanol, hidroxipropanona e etanol.

Outro produto de grande importância é o dimetiléter (DME), considerado o combustível do século 21. Pode ser aplicado em caminhões diesel, em células combustíveis e em GLP igualmente como substituição ao gás de cozinha. Esta última aplicação é uma alternativa importante para países em vias de desenvolvimento, como China, Índia e Brasil que precisam do combustível portátil (engarrafado) para os povos que vivem longe das facilidades das cidades grandes (Lundsford, 2000; Sorenson, 2001). É igualmente conhecido que o DME seja um combustível limpo, porque é não-tóxico e se queima sem emissão de partículas.

O DME pode ser sintetizado do gás natural, carvão e também dos resíduos da agricultura. Dois processos têm sido reivindicados até agora; o primeiro usa a síntese tradicional do metanol seguida por uma etapa da desidratação. O segundo precisa de um catalisador ou uma mistura de catalisadores capazes de produzir o metanol e éter do gás de síntese no mesmo reator. A última aproximação é termodinamicamente mais favorável, sendo igualmente uma oportunidade para o desenvolvimento dos novos processos (Xu et al., 1997; Adachia et al., 2000).

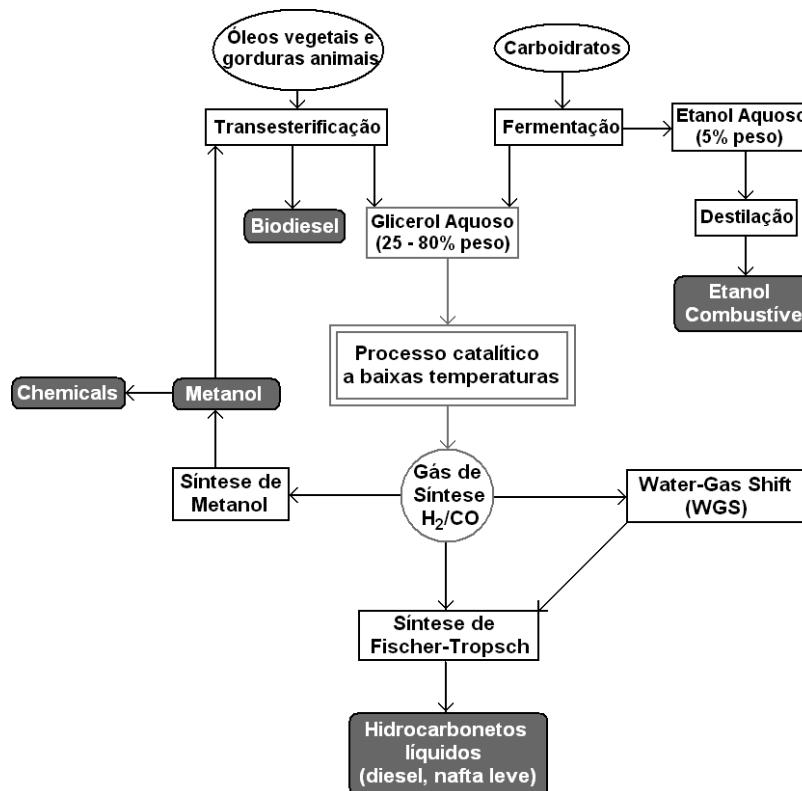


Figura 2.7: Diagrama esquemático da produção do combustível líquido e do produto químico através de processamento catalítico do glicerol (modificado de Soares et al., 2006).

2.3 Processo de Reforma a Vapor de Glicerol

Os carboidratos são moléculas que têm uma razão de C:O de 1:1, e estes compostos produzem CO e H_2 de acordo com a reação ((2.3)). Tais compostos oxigenados relevantes são: o metanol (CH_3OH), o etileno glicol ($C_2H_4(OH)_2$), o glicerol ($C_3H_5(OH)_3$) e o sorbitol ($C_6H_8(OH)_6$).



A Figura (2.8) mostra que a reforma a vapor destes compostos oxigenados para produzir CO e H_2 são termodinamicamente favoráveis em temperaturas significativamente mais baixas do que aquelas exigidas para alcanos com número similar de átomos de carbono. Dessa forma, a reforma de vapor dos compostos oxigenados que têm uma razão de C:O de 1:1 oferece uma rota de baixa temperatura para a formação de CO e de H_2 . A Figura também mostra que o valor de $\Delta G^\circ/RT$ para o processo de *water-gas shift* na conversão de CO para CO_2 e H_2 é mais favorável em temperaturas mais baixas. Conseqüentemente, é possível produzir H_2 e CO_2 da reforma a vapor dos compostos oxigenados que utilizam

um processo catalítico em apenas uma etapa, desde que a reação de *water-gas shift* seja favorável nas mesmas baixas temperaturas em que a reforma a vapor dos carboidratos é possível.

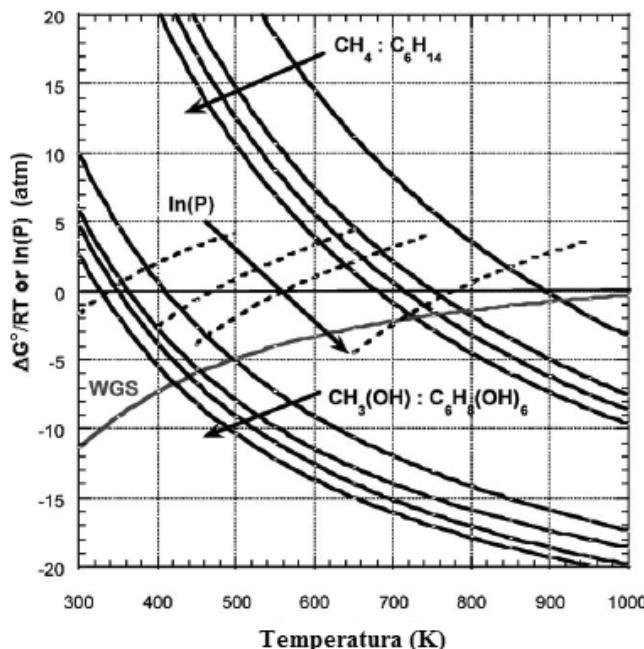


Figura 2.8: Valores de $\Delta G^\circ/RT$ em função da temperatura para a produção de CO e H_2 a partir da reforma da fase vapor do CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e do C_6H_{14} ; CH_3OH , $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ e $C_6H_8(OH)_6$; e reação de *water-gas shift*. As linhas pontilhadas mostram valores de $\ln(P)$ (atm) para as pressões de vapor em função da temperatura de CH_3OH , $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ e $C_6H_8(OH)_6$ (unidade de pressão em atm) (modificada de Davda et al., 2005).

A reforma a vapor dos hidrocarbonetos toma lugar tipicamente na fase de vapor. Entretanto, a reforma a vapor de compostos oxigenados na fase vapor em baixas temperaturas pode tornar-se limitada pelas pressões de vapor destes reagentes, ou seja, o tamanho da molécula do carboidrato indicará a possibilidade ou não de reformar esta em fase vapor. A Figura (2.8) mostra as curvas das pressões de vapor logarítmicas (em atm) de CH_3OH , $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ e $C_6H_8(OH)_6$ em função da temperatura. É visível que a reforma a fase vapor do metanol, do etíleno glicol e do glicerol possa ser realizada em temperaturas próximas de 550 K, desde que os valores de $\Delta G^\circ/RT$ sejam favoráveis e a pressão de vapor destes reagentes oxigenados sejam maiores que 1 atm nesta temperatura.

Estudos desenvolvidos por Cortright et al. (2002) e Davda et al. (2003) mostram que os caminhos de reação de compostos oxigenados (com uma estequiometria de C:O de 1:1) envolve desidrogenação e quebra de ligações C – C para formar H_2 e adsorver espécies de CO, que por sua vez reagem para formar H_2/CO_2 via reação de *water-gas shift* (WGS) ou

CH_4 via metanação. Também, estas moléculas podem submeter-se a quebra das ligações C – O seguida pela hidrogenação para formar alcanos e compostos oxigenados com razão C:O menores que 1, conhecidas como reações de hidrogenólise. Há também as reações de desidratação seguidas de hidrogenação. A Figura (2.9) mostra as diversas etapas.

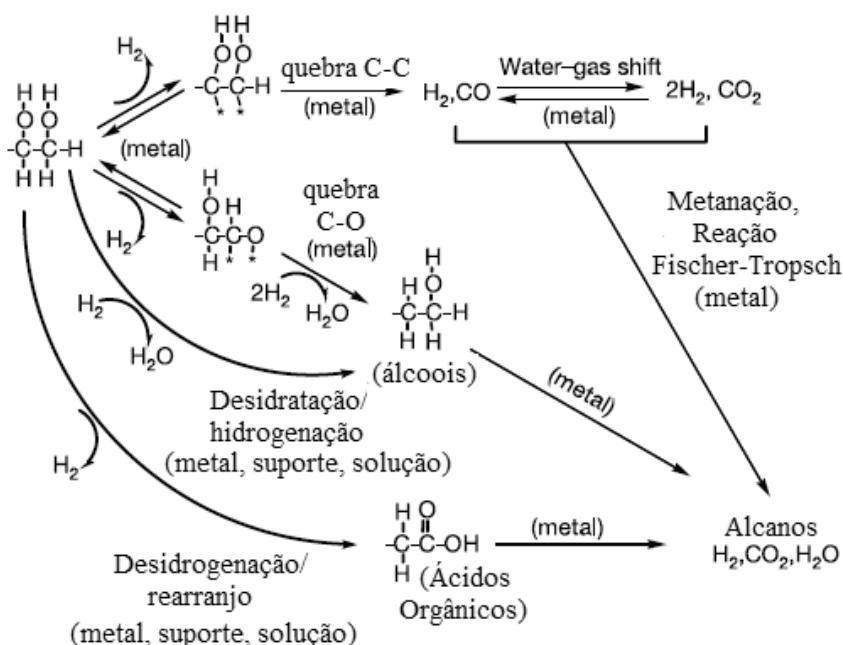


Figura 2.9: Rotas reacionais de produção de hidrogênio por reforma de compostos oxigenados (modificada de Cortright et al., 2002).

Kusunoki et al. (2005) estudaram a reação de hidrogenólise do glicerol utilizando catalisadores de Ru/C, Pt/C, Pd/C, Rh/C na temperatura de 453K e pressão de hidrogênio de 80 bar. A reação foi feita em um equipamento de autoclave com 20% em massa de glicerol na solução aquosa cujo tempo reacional foi de 10 horas. Os resultados do teste de hidrogenólise do glicerol sob catalisadores de metal nobre suportados em carbono ativado a 453K estão listados na Tabela (2.3). Os produtos da reação foram 1,2-propanodiol (propileno glicol, 1,2-PDO), 1,3-propanodiol (1,3-PDO), 1-propanol (1-PO), 2-propanol (2-PO). Além disso, os produtos obtidos pelas subreações de craqueamento também foram formados, e estes contém etileno glicol (EG), etanol, metanol e metano. O total destes subprodutos está descrito como “outros” na mesma Tabela. O consumo de hidrogênio foi medido pela redução da pressão depois da reação, que era quase consistente com o consumo estimado dos produtos analisados em todos os casos. O catalisador Ru/C obteve a maior conversão do que outros catalisadores metálicos, entretanto, os produtos principais foram obtidos de reações de craqueamento. Por outro lado, Pt/C e Pd/C mostraram alta seletividade à hidrogenólise, entretanto, a conversão de glicerol foi menor. Ambos conversão e seletividade do catalisador Rh/C foram baixos. A alta atividade do Ru/C

pode ser justificada pela alta dispersão.

Tabela 2.3: Resultados da hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de metal nobre a 453 K (modificada de Kusunoki et al., 2005).

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b				
		1,2-PDO	1,3-PDO	1-PO	2-PO	Outros
5%Ru/C	6,3	17,9	0,5	0,2	0,0	81,4
5%Pt/C	1,1	87,6	1,9	0,1	0,0	10,4
5%Pd/C	0,7	93,1	1,4	0,0	0,0	5,5
5%Rh/C	0,3	58,6	3,4	0,0	0,0	38,0

Condições de reação: 20% em massa de glicerol em solução aquosa de 20 mL, pressão de H_2 de 8 MPa, tempo de reação de 10h, massa de catalisador de 150 mg.

^b Seletividade baseada em carbonos.

A hidrogenólise seletiva do glicerol a propileno glicol requer a quebra de ligações C-O pelo H_2 sem atacar as ligações C-C na molécula de glicerol. Para este propósito, um número de catalisadores sólidos tem sido explorados, entre os que exibem melhores desempenhos estão os catalisadores contendo Cu (Dasari et al., 2005; Kusunoki et al., 2005).

Wang e Liu (2007) estudaram a reação de hidrogenólise do glicerol a propileno glicol utilizando catalisadores de Cu/Zn na faixa de temperatura de 453-513K e pressão de hidrogênio de 42 bar. Estes catalisadores possuem sítios ácidos e de hidrogenação necessários para o mecanismo de reação bifuncional do glicerol. A reação foi feita em um equipamento de autoclave com 20% em massa de glicerol na solução aquosa. A Figura (2.10) mostra um mecanismo que envolve a desidratação do glicerol a intermediários desidratados em sítios ácidos da superfície do ZnO, seguido pela hidrogenação dos intermediários na superfície do Cu. Os intermediários formados foram acetol (1-hidroxiacetona) e glicidol (3-hidroxi-1,2-epoxipropano). Ambos intermediários são instáveis e susceptíveis à decomposição para formar formaldeído e acetaldeído, que são os mais prováveis precursores dos subprodutos observados tais como metano, metanol, etanol e outros. Assim, a hidrogenação eficiente destes intermediários, uma vez que eles são formados, a propileno glicol na superfície do Cu é requerida para minimizar sua decomposição para garantir alta seletividade a propileno glicol.

A hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD e a 1,3-PD é sugerida ser feita através da desidratação do glicerol ao acetol e 3-hidroxipropanal pela catálise ácida seguida pela hidrogenação catalítica (Figura (2.11)), que foi confirmada pela observação do acetol entre os produtos da reação e sua hidrogenação seletiva a 1,2-PD (Dasari et al., 2005; Miyazama et al., 2006; Miyazama et al., 2007). Alternativamente, a desidrogenação do glicerol a glicerolaldeído seguido pela desidratação a 2-hidroxiacroleína e à hidrogenação para produzir 1,2-PD (Figura (2.12)) foi sugerida (Maris e Davis, 2007; Montassier et al., 1991). Estes

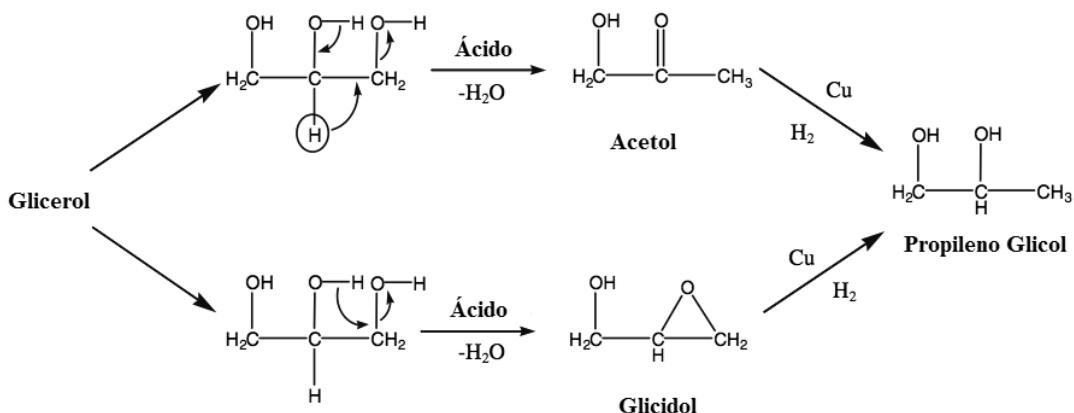


Figura 2.10: Mecanismo proposto da reação de hidrogenação bifuncional do glicerol (modificada de Wang e Liu, 2007).

mecanismos implicam que o ácido bifuncional na catálise da hidrogenação deve ser um curso eficaz que transforme a hidrogenólise do glicerol em um sistema de alto potencial.

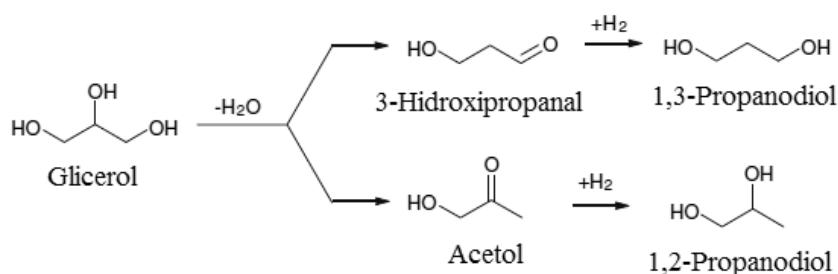


Figura 2.11: Hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD e 1,3-PD (adaptado de Alhanash et al., 2008).

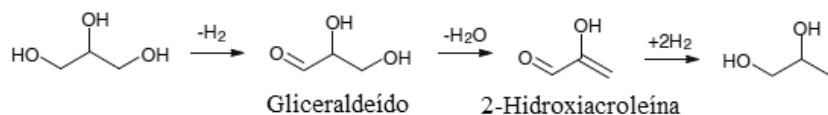


Figura 2.12: Hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD via gliceraldeído (adaptado de Alhanash et al., 2008).

Catalisadores multifuncionais são considerados uma importante direção futura na síntese de orgânicos sustentáveis para transformar uma reação de vários passos em sistemas de um único passo sem produtos intermediários (Bruggink et al., 2003). Recentemente, Miyazawa et al. (2006 e 2007) usaram uma mistura de 5% Ru/C como catalisador de hidrogenação e uma resina ácida “Amberlyst-15” como catalisador ácido para hidrogenólise do glicerol em um sistema em potencial. Entretanto, o desempenho catalítico se mostrou “pobre”, obtendo 55% de seletividade para 1,2-PD e 5% para 1,3-PD, com uma conversão de glicerol de 13%. Um sério inconveniente da “Amberlyst-15” foi a sua decom-

posição acima de 120°C (Miyazawa et al., 2006). Neste sistema, Rh/C exibiu igualmente alguma atividade catalítica, visto que Pd/C e Pt/C eram praticamente inativos.

Alhanash et al. (2008) estudaram a hidrogenólise do glicerol a propanodíois usando a catálise multifuncional dos polioxometalatos modificados com rutênio e ródio. O catalisador bifuncional de rutênio produziu 96% de seletividade a 1,2-PD com 21% de conversão de glicerol a uma temperatura de 150°C e uma baixa pressão de hidrogênio de 5 bar. O catalisador de ródio, 5%Rh/CsPW, no entanto, mostrou menor atividade, apresentando uma seletividade de 1,3-PD de 7,1%, com 1,2-PD como produto principal (65%). É importante enfatizar que o experimento foi feito num equipamento de autoclave com agitação magnética que apresenta certa desvantagem frente ao reator de fluxo contínuo (PFR) utilizado neste trabalho.

Suppes et al. (2008) estudaram a reação de hidrogenólise do glicerol em fase vapor a acetol utilizando um catalisador de Cu-Cr em um reator fluidizado de leito empacotado. Na presença de hidrogênio, a aproximação da reação em fase vapor permite que o glicerol seja convertido a propileno glicol em um único reator. Esta aproximação foi demonstrada em um processo contínuo para direcionar os interesses da escala e do reciclo de catalisador. A Tabela (2.4) mostra um exemplo de dados de conversão ilustrando o impacto benéfico da alimentação de hidrogênio juntamente com a alimentação da solução de glicerol no reator de leito empacotado. Um alto rendimento para acetol e propileno glicol foi observado com a alimentação de hidrogênio quando comparado com a falta de hidrogênio na alimentação. A desidratação do glicerol a acetol produz uma molécula de água para cada molécula de acetol que é formada. A água presente em excesso indica o excesso de desidratação e baixas seletividades. A razão da quantidade de água produzida pela quantidade estequiométrica que poderia ser gerada a 100% de seletividade para acetol (e propileno glicol) é um bom indicativo de formação de sub-produtos. Baseado nos dados da Tabela (2.4), a razão do conteúdo de água atual pelo teórico diminui de 1,47 a 1,05 em consequência do hidrogênio presente durante a reação de desidratação. Além disso, a razão de sub-produtos indesejados pelos produtos desejados (acetol e propileno glicol) diminuíram de 0,05 a 0,02 como resultado do hidrogênio presente durante a reação de desidratação.

Jiang et al. (2009) preparam uma série de catalisadores bimetálicos de Ru-Cu usando uma argila barata e abundante, bentonita, como suporte. A Bentonita foi modificada com um líquido iônico funcional de *1, 1, 3, 3-tetramethylguanidinium lactate* (TMGL) na tentativa de desenvolver catalisadores de alta eficiência. A hidrogenólise da solução aquosa de glicerol foi realizada com o catalisador imobilizado de Ru-Cu sob temperaturas 190-240°C e pressões de 25-100 bar. Uma série de catalisadores bimetálicos de Ru/Cu suportados em TMG-BEN (bentonita modificada) foram testados mudando a

Tabela 2.4: Comparação da reação em fase vapor com ou sem gás alimentado na formação de acetol e propileno glicol a partir do glicerol (modificada de Suppes et al., 2008).

Alimentação de Gás	Conversão de Glicerol (%)	Distribuição de Produtos (% em massa)				Total de Acetol e PG Rendimento (%)
		Acetol	PG	Água	Outros ^x	
Sem Gás *	22,1	13,7	1,1	6,5	0,8	18,3
Hidrogênio**	25,6	18,4	1,5	5,4	0,4	24,7
Nitrogênio **	20,7	11,2	0,5	6,9	2,1	14,6

^xSomatório de compostos não identificados.

* Todas as reações foram feitas em fase vapor com um catalisador de cobre-cromo de 50g a 230°C e 0,1 bar.

** Todas as reações foram feitas em fase vapor com um catalisador de cobre-cromo de 50g a 230°C, pressão atmosférica e alimentação de gás de 0,1 L/min.

razão molar do Ru e do Cu. Em todos os catalisadores, o conteúdo de Ru foi de 3% em massa. A Tabela (2.5) resumiu os resultados destes catalisadores na reação de hidrogenólise da solução de glicerol. Quando o catalisador de Ru/TMG-BEN foi usado (teste 1), a conversão do glicerol alcançou 90,7%. Mas obviamente a quebra de ligações C-C foram observadas e a seletividade para produtos líquidos foi somente de 27,4%. Uma grande quantidade de produto gasoso (CH_4 e CO_2) foi detectada. Além disso, o conteúdo de etileno glicol nos produtos líquidos foi maior que 30%, que é um valor elevado comparado com os resultados usando outros catalisadores na Tabela (2.5). O etileno glicol é formado pela quebra da ligação C-C, demonstrando que o Ru é ativo para a quebra de ligação C-C. Por outro lado, o Cu/TMG-BEN exibiu uma baixa conversão de glicerol (26,5%), mas uma alta seletividade aos produtos líquidos, especialmente ao 1,2-PDO (teste 8), indicando que catalisadores de Cu possuem uma pobre atividade para a quebra de ligações C-C e a boa atividade para a hidrogenação da ligação C-O. Os resultados da tabela também indicam que essa adição de Cu a Ru/TMG-BEN poderia restringir o catalisador quanto a quebra de ligações C-C e aumentar a seletividade a 1,2-PDO e outros produtos líquidos. Com a redução da razão molar do Ru em relação ao Cu, a conversão do glicerol diminuiu gradualmente e houve um máximo em ambos, seletividade ao produto líquido e o conteúdo de 1,2-PDO no produto líquido (testes 2-7). Quando a razão molar de Ru/Cu era 3/1, o catalisador Ru-Cu/TMG-BEN exibiu o melhor desempenho (teste 3).

Balahaju et al. (2009) estudaram a hidrogenólise do glicerol a propanodióis feita em um equipamento de autoclave com catalisadores de Ru/C usando diferentes sólidos ácidos como co-catalisadores. Sólidos ácidos como nióbia, ácido *12-tungstophosphoric* (TPA) suportado em zircônia, sal de célio de TPA e sal de célio de TPA suportado em zircônia foram usados. A acidez dos catalisadores sólidos ácidos foram medidas por dessorção a

Tabela 2.5: Efeito da razão molar de Ru/Cu no desempenho catalítico do Ru-Cu/TMG-BEN na hidrogenólise do glicerol (modificada de Jiang et al., 2009).

Teste	Razão Molar de Ru/Cu	Conversão de Glicerol (%)	Seletividade para Produtos Líquidos	Produtos Líquidos baseados em carbono (%)		
				1,2-PDO	EG	Outros ^a
1	3/0	90,7	27,4	62,3	32,7	5,0
2	3/0,5	71,9	34,4	57,6	37,3	5,1
3	3/1	70,9	46,1	71,7	23,6	4,7
4	3/2	66,1	40,4	70,3	24,8	4,9
5	3/3	64,4	30,6	69,5	28,6	1,9
6	3/4	41,7	23,4	72,7	23,7	3,6
7	3/9	27,0	22,0	79,4	17,9	2,7
8	0/3	26,5	59,1	83,1	11,6	5,3

Condições de reação: catalisador Ru-Cu/TMG-BEN (3% em massa de Ru); 100 bar a 195°C; tempo de reação de 18h; quantidade de catalisador de 0,6 mol% de Ru/Glicerol; 0,46g de glicerol; 1mL de água.

^a 1-Propanol, 2-Propanol, Metanol e Etanol.

temperatura programada da amônia. A conversão do glicerol dependeu do total de acidez dos catalisadores e existe uma correlação linear entre a conversão e acidez. A seletividade do 1,2-propanodiol e a conversão do glicerol varia com a variação na concentração de ambos os catalisadores Ru/C e sólidos ácidos, sugerindo um efeito energético da reação. Esta reação requer uma quantidade mínima de ambos os sítios ácidos e metálicos para obter uma atividade razoável. Diferentes parâmetros de reação foram estudados e as condições reacionais foram “otimizadas” e estabelecidas.

A hidrogenólise do glicerol requer um catalisador bifuncional contendo ambas as funcionalidades ácidas e metálicas. O efeito da massa do catalisador foi estudado pra ambos catalisadores ácido e metálico (Balahaju et al., 2009). Geralmente, a conversão do glicerol pode aumentar com o aumento da quantidade do catalisador. Primeiramente, o efeito da massa do catalisador ácido foi estudado enquanto manteve-se constante a massa do catalisador metálico; os resultados estão expostos na Figura (2.13) (a). Inicialmente a conversão aumenta com o aumento da massa do catalisador ácido até um pouco mais que 0,6 g e depois se mantém constante. Ao mesmo tempo, um aumento na seletividade do 1,2-PD e uma diminuição na seletividade do etileno glicol (EG) foi notado com o aumento na quantidade do catalisador ácido. É interessante notar que a seletividade a 1,2-PD é menor para reação que ocorrem com baixas quantidades de catalisador ácido. Deve-se esperar mais atividade da hidrogenação porque a quantidade de formação do acetol é comparativamente menor quando a quantidade do catalisador ácido é limitada. Uma alta seletividade a EG é observada. A alta seletividade a EG é também devido a degradação de 1,2-PD a EG pela quebra da ligação C-C em Ru/C. A quebra da ligação C-C pode ser maior, pois a quantidade de acetol é menor quando a hidrogenação com catalisador ácido é limitada. Dessa forma, a diminuição na seletividade do EG e o aumento na seletividade

do 1,2-PD com o aumento na quantidade de catalisador ácido confirmam a conclusão acima.

A mudança na atividade da hidrogenólise do glicerol ao variar a massa do catalisador de Ru/C em uma quantidade constante de catalisador ácido também foi estudada; os resultados são mostrados na Figura (2.13) (b). A conversão do glicerol aumentou com um aumento na quantidade do catalisador metálico até 0,6 g e permaneceu constante depois disso.

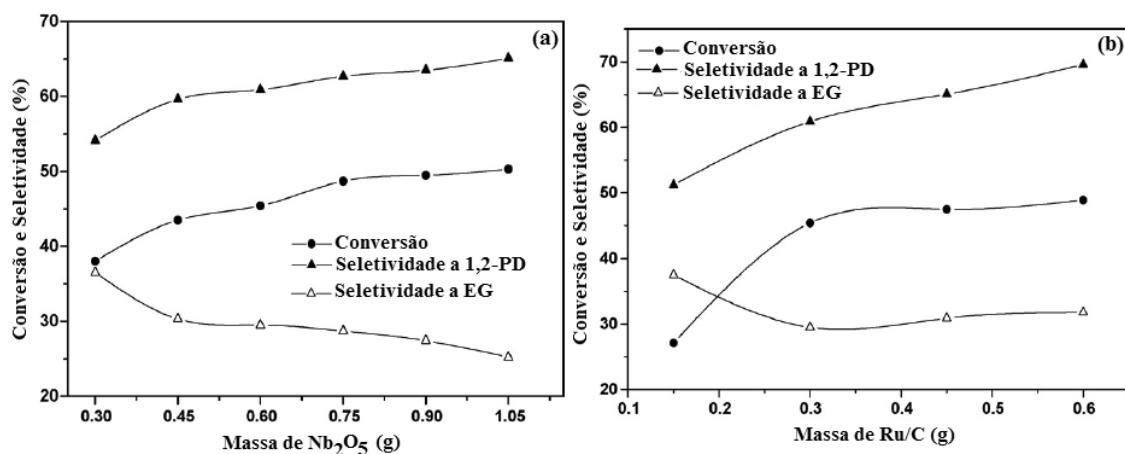


Figura 2.13: Efeito da quantidade do co-catalisador ácido e catalisador metálico na hidrogenólise do glicerol (modificada de Balahaju et al., 2009).

Como a quantidade ácida do catalisador é constante deve-se esperar a mesma conversão do glicerol. Entretanto, as seletividades variaram igualmente com a quantidade do catalisador metálico. A seletividade elevada a 1,2-PD com aumento na quantidade de Ru/C sugere a hidrogenação eficiente do acetol, porque o número de sítios disponíveis no metal são maiores. Estes resultados sugerem exigência de quantidades suficientes dos catalisadores ácido e metálico. O efeito da concentração do glicerol na reação de hidrogenólise também foi estudado por Balahaju et al., e os resultados são mostrados na Figura (2.14). Estudos mais recentes sugerem que a taxa de hidrogenólise seja elevada em baixas concentrações de glicerol. A conversão do glicerol diminui com o aumento da concentração de glicerol. Este comportamento era esperado porque o número disponível de sítios catalíticos é constante. É importante mencionar que a seletividade total não muda com a concentração do glicerol que sugere a natureza seletiva do catalisador.

A pressão do hidrogênio é um dos parâmetros importantes na hidrogenólise do glicerol, pois esta reação geralmente ocorre em pressões elevadas de H_2 . A influência da pressão de H_2 é estudada realizando a reação para várias pressões de 20 a 80 bars em temperatura (180°C) e tempo de reação constante (8h). A Figura (2.15) mostra o efeito da pressão do hidrogênio na conversão e na seletividade da hidrogenólise do glicerol. Como esperado a

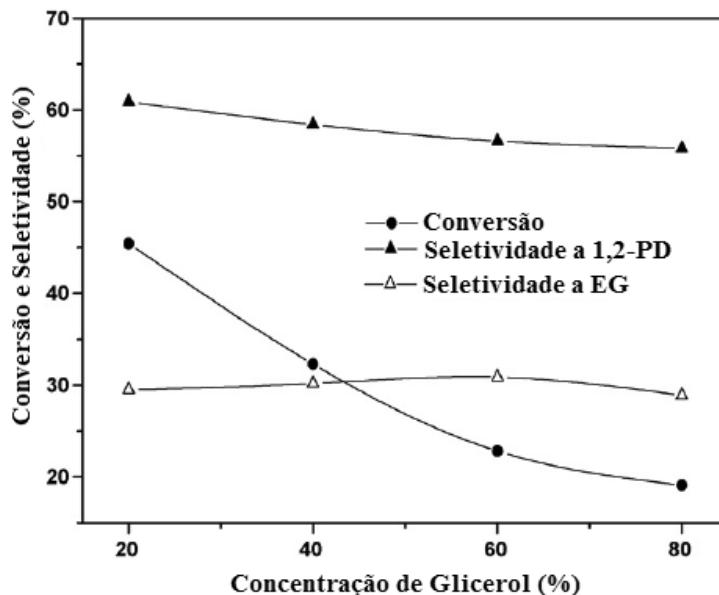


Figura 2.14: Efeito da concentração de glicerol na reação de hidrogenólise (modificada de Balahaju et al., 2009).

conversão aumentou gradualmente com aumento da pressão de H_2 . A atividade aumentada pode ser devido a um aumento na hidrogenação do acetol com o aumento na pressão de H_2 . A seletividade a 1,2-PD diminuiu relativamente pouco com o aumento da pressão de H_2 e ao mesmo tempo um aumento na seletividade do EG é observado. Isto pode ser devido à degradação de 1,2-PD a EG nas pressões elevadas de H_2 .

A maioria das reações abordadas até aqui sobre a reforma, envolveu a quebra de ligação C-O, muitas vezes em sistema bifásico (líquido-vapor). Reações de reforma com quebra de ligação C-C são normalmente favorecidas a altas temperaturas. Entretanto, para uma maior economia de energia, a reforma a vapor principalmente a temperatura mais baixas, principalmente favorecendo a quebra de ligações C-C, é altamente relevante.

Soares et al., 2006, foram um dos pioneiros no estudo do processo de reforma a vapor do glicerol a pressão atmosférica e a temperaturas inferiores a 400°C, avaliando o desempenho de alguns catalisadores e seu trabalho é considerado como importante referência para a idealização deste, já que ambos abordam o mesmo processo catalítico (reforma a vapor) aplicado ao mesmo reagente (glicerol) e utilizando alguns catalisadores em comum.

Com a Figura (2.16) a e b, Soares et al., 2006, mostram o desempenho do catalisador de Pt/C (5% em massa) sob duas pressões (1 e 20 bar) para 30% em massa de alimentação de glicerol e em duas concentrações de alimentação do glicerol (30 e 50% em massa) na pressão de 1 bar. O catalisador mostrou uma boa estabilidade no tempo mínimo de 48 h para ambos na concentração mais elevada de alimentação do glicerol (50% em massa) e

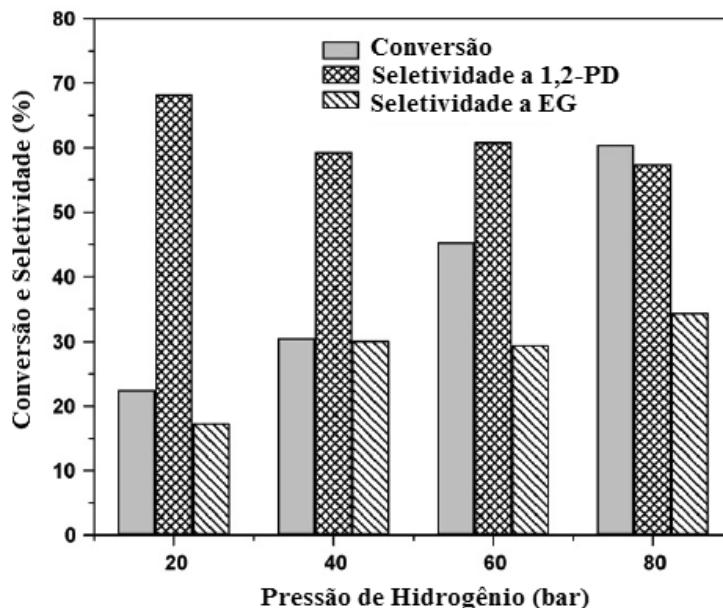


Figura 2.15: Efeito da pressão de hidrogênio na hidrogenólise do glicerol (modificada de Balahaju et al., 2009).

na pressão de reação mais elevada (20 bar). Igualmente mostrou a excelente estabilidade na conversão de 30% em massa de glicerol em gás de síntese a 20 bar, com uma razão H_2/CO de aproximadamente 2:1 que é apropriada para *Fischer-Tropsch* (Iglesia et al., 1993) ou para a síntese do metanol (Pokrovski et al., 2005).

Conseqüentemente, Soares et al., 2006, realizaram estudos da conversão do glicerol a gás de síntese na faixa de temperatura de 498-573K. A conversão catalítica dos polióis a H_2 , CO_2 e CO envolve a quebra preferencial de ligações C-C ao contrário das ligações C-O (Cortright et al., 2002; Alcalá et al., 2003), e catalisadores baseados em Pt são particularmente ativos e seletivos para este processo. Sob estas condições reacionais, a superfície é coberta primeiramente por espécies absorvidas de CO (Davda et al., 2005); consequentemente, uma estratégia para um catalisador que converta polióis em gás de síntese e que seja ativo em baixas temperaturas é facilitar a dessorção do CO, suprimindo desse modo a etapa subseqüente do WGS e melhorando o *turnover* (tempo de freqüência) do ciclo catalítico através da regeneração de sítios vazios na superfície. Conformemente exige-se que os materiais possuam propriedades catalíticas da Pt no que diz respeito à quebra seletiva das ligações C-C contra as ligações C-O, mas que tenham menos variação de entalpia exotérmica para a adsorção do CO; catalisadores da liga Pt-Ru e Pt-Re possuem esta descrição (Greely e Mavrikakis, 2004), ou seja, a adição de Re ou Ru diminui a força de ligação do CO com a Pt.

A Figura (2.16) c e d mostra que a conversão do glicerol e as relações dos produtos

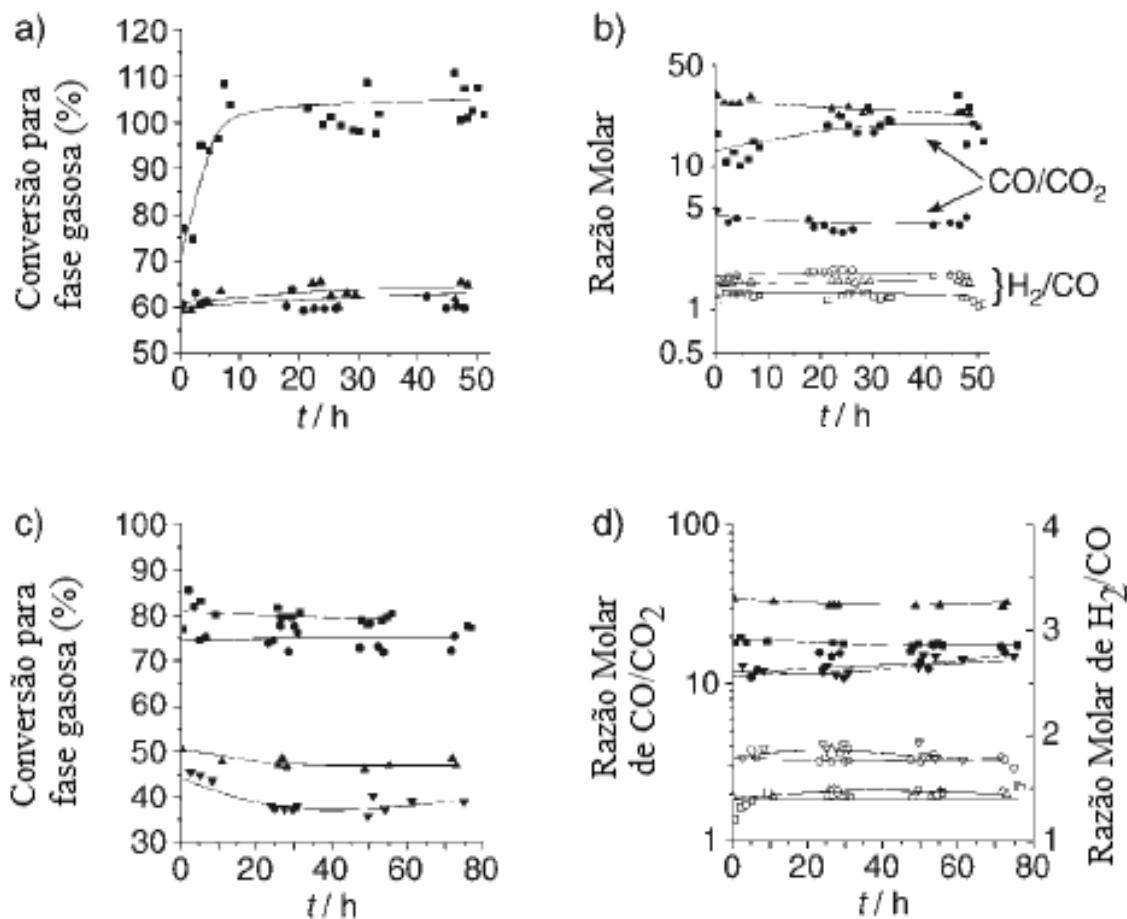


Figura 2.16: Desempenho dos catalisadores Pt/C e Pt-bimétálicos sob várias condições de processo. Variações com o tempo da: a) conversão do glicerol a produtos gasosos e b) Razão molar para conversão de 30% em massa de glicerol a 1 bar (■), 50% em massa e 1 bar (▲) e 30% em massa e 20 bar (●) sobre 0,09g de Pt/C a 623K. Variações com o tempo de: c) conversão do glicerol a produtos gasosos e d) Razão molar de CO/CO_2 (símbolos cheios) e H_2/CO (símbolos vazios) na conversão de 30% em massa de glicerol a 1 bar sobre PtRu/C a 548K (triângulos; 0,435g de catalisador) e 573K (quadrados; 0,513g de catalisador) e sobre PtRe/C a 498K (triângulos invertidos; 0,535g de catalisador) e 523K (círculos; 0,535g de catalisador). Utilizou-se uma vazão de alimentação de $0,16\text{cm}^3/\text{min}$ para a) e b) e $0,08\text{cm}^3/\text{min}$ para c) e d) (modificada de Soares et al., 2006).

gasosos permaneceram constantes nas 72 h de reação em baixas temperaturas sobre os catalisadores bimétálicos Pt-Ru/C e Pt-Re/C (1:1). Os principais compostos orgânicos condensáveis presentes nas correntes de saída eram glicerol não convertido, quantidades menores de etileno glicol, metanol, hidroxipropanona e de etanol. Estes resultados demonstram que a conversão do glicerol a gás de síntese pode, de fato, ser realizada em temperaturas bem dentro das escalas empregadas para as sínteses de *Fischer-Tropsch* e de metanol, permitindo assim uma combinação eficiente destes processos.

Simonetti et al. (2007), estudaram um processo integrado de produção de alcanos líquidos a partir do glicerol, envolvendo a conversão catalítica deste a uma mistura de gases H_2/CO (gás de síntese) combinada com a síntese de *Fischer-Tropsch*. O gás de síntese pode ser produzido em taxas elevadas e em seletividades apropriadas para a síntese de *Fischer-Tropsch* (H_2/CO entre 1,0 e 1,6) através de soluções concentradas de alimentação do glicerol em temperaturas mais baixas (548 K) e altas pressões (1-17 bar) sobre 10% em massa do catalisador Pt-Re/C (1:1). Os intermediários hidrocarbonetos oxigenados primários formados durante a conversão do glicerol a gás de síntese são etanol, acetona e acetol. A síntese de *Fischer-Tropsch* é operada tipicamente em pressões entre 5 e 20 bar (Bartholomew e Farrauto, 2006) e é vantajoso realizar a conversão do glicerol a gás de síntese nestas pressões mais elevadas reduzindo custos de compressão. Neste trabalho, os autores estudaram a produção de gás de síntese em uma pressão da 8,3 bar em 548 K sobre 10% em massa de Pt-Re/C (1:1) usando uma solução da alimentação que contem 30% em massa de glicerol na água. A Figura (2.17) mostra a conversão de produtos da fase gasosa e as relações molares de CO/CO_2 e de H_2/CO para condições do glicerol nesta pressão elevada.

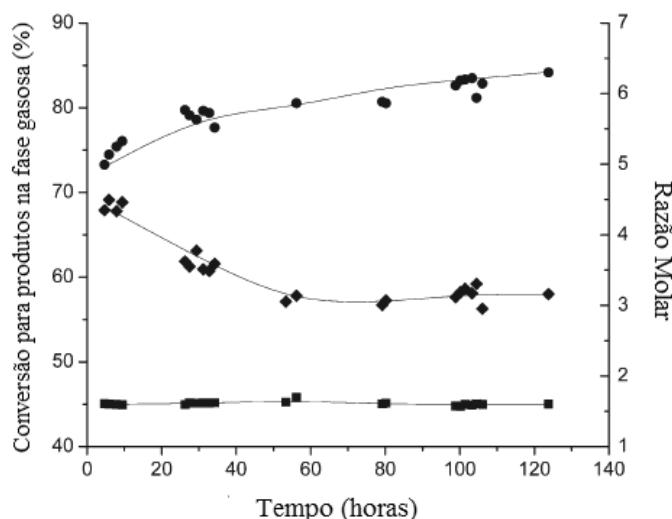


Figura 2.17: Conversão a produtos da fase gasosa (◆), razão molar de CO/CO_2 (●) e razão molar H_2/CO (■) para a conversão de 30% em massa de solução de glicerol alimentada a 548K e 8,3 bar. A reação foi feita usando uma vazão de alimentação da solução de $0,08\text{cm}^3/\text{min}$ sobre 520 mg de catalisador ($WHSV = 3,0\text{h}^{-1}$) (modificada de Simonetti et al., 2007).

Já a Figura (2.18) mostra a conversão aos produtos da fase gasosa e as relações molares H_2/CO e CO/CO_2 por um tempo de 48 h de reação. Baixas razões de CO/CO_2 são observadas nas pressões mais elevadas (quando comparado à conversão do glicerol em 5 bar), indicando um aumento da conversão de CO a CO_2 através da reação de *Water-Gas Shift*. Além disso, a conversão aos produtos da fase gasosa diminui (56% a 40%) quando

a pressão aumenta para 11 ou 17 bar. As distribuições de produto da fase líquida em 11 e 17 bar contiveram 25 e 29% em massa de hidrocarbonetos oxigenados (metanol, etanol, propanol, acetona, acetol e propanodíois), respectivamente.

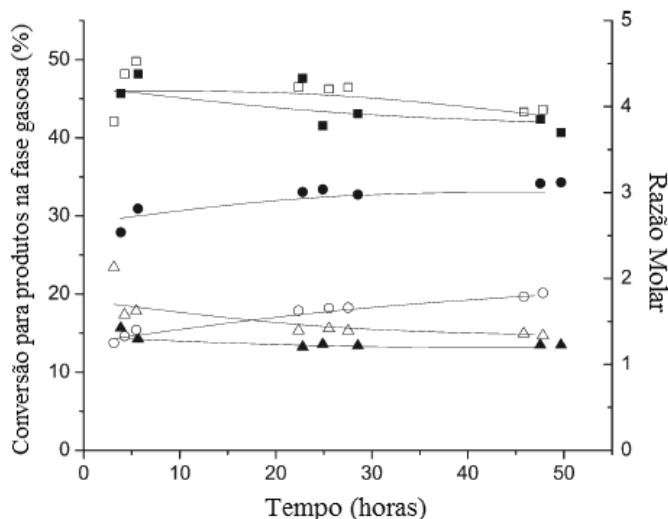


Figura 2.18: Conversão a produtos da fase gasosa (quadrado), razão molar de CO/CO_2 (círculo) e razão molar H_2/CO (triângulo) para a conversão de 80% em massa de solução de glicerol alimentada a 548K e 11 bar (símbolos fechados) e 17 bar (símbolos abertos) (modificada de Simonetti et al., 2007).

Kunkes et al. (2008) realizaram um estudo da conversão de soluções aquosas do glicerol (30 e 80% em massa) sobre catalisadores Pt e Pt-Re suportada em carbono em temperaturas de 483 a 523 K e pressões altas ou atmosféricas. Para investigar os efeitos da reação nestes catalisadores e para explicar mais o papel do Re, estudos da cinética de reação foram conduzidos em 548 K sob condições “limpas”, assim como estudos da cinética de reação do catalisador Pt-Re (1: 1)/C em 548 K sob condições de reação “áspera”. Os valores de freqüência de reação (TOF), das relações molares e as conversões de carbono são mostrados na Tabela (2.6). Um grama de catalisador foi usado para cada experiência que corresponde a uma velocidade espacial (WHSV) de $1,6 h^{-1}$ para condições “limpas” e de $2,3 h^{-1}$ para condições “ásperas”.

A adição de Re à Pt sob circunstâncias “limpas” de reação forneceu um aumento na freqüência de reação e assim a conversão para as espécies da fase gasosa. As freqüências de reação (TOF) para a produção de H_2 e de CO aumentam por um fator de 2 com a adição de Re a Pt em uma razão de 10:1 (Pt-Re) e uma quantidade equimolar de Re e Pt. A adição de duas vezes a quantidade de Re em relação a Pt aumenta em um fator de 8 no TOF de H_2 e em um fator de 2 no TOF de CO. As freqüências de reação para a produção do CO_2 são similares para os catalisadores Pt monometálica e Pt-Re (10:1), entretanto, o aumento na adição de Re mostra um aumento significativo na produção de

Tabela 2.6: Resultados cinéticos da reação com catalisadores Pt e Pt-Re suportados em carbono sob condições de reação “limpa” e “áspera” (modificado de Kunkes et al., 2008).

Catalisador	Condição ^a	TOF (min ⁻¹)				Razão Molar		Carbono (%)	
		H ₂	CO	CO ₂	Alcanos ^b	$\frac{H_2}{CO}$	$\frac{CO}{CO_2}$	Fase Gasosa	Fase Liquida ^c
Pt	Limpa	3,1	2,8	0,019	0,32	1,1	147	54	46
Pt-Re (10:1)	Limpa	5,6	5,2	0,031	0,48	1,1	165	81	19
Pt-Re (1:1)	Limpa	7,4	4,1	1,3	0,31	1,8	3,2	99,5	0,5
Pt-Re (1:2)	Limpa	20	4,6	7,2	0,78	4,3	0,65	99	1,1
Pt-Re (1:1)	Áspera	2,3	1,9	0,63	0,48	1,2	3,0	44	56

^aAs condições de reação limpa são 548K, pressão atmosférica, 0,08ml/min de 30% em massa de glicerol e 1g de catalisador (WHSV=1,6h⁻¹). As condições de reação áspera são 548K, 10,7 bar, 0,04 ml/min de 80% em massa de glicerol e 1g de catalisador (WHSV=2,3h⁻¹).

^b Metano, Etano e Propano.

^c Metanol, Etanol, Acetona, Acetol, Propanodióis e Glicerol.

CO₂ (duas ordens de grandeza). A taxa de produção de alcanos é similar para a Pt, Pt-Re (10:1) e Pt-Re (1:1), mas aumenta por um fator de 2 para Pt-Re (1:2). Um aumento na quantidade de Re sob condições de reação “limpas” conduz a um aumento na razão molar H₂/CO e a uma diminuição na razão molar CO/CO₂. A razão H₂/CO é a mesma para a Pt e Pt-Re (10:1), mas aumenta por um fator de 2 para Pt-Re (1:1) e um fator de 4 para Pt-Re (1:2). Similarmente, a relação CO/CO₂ é a mesma para os catalisadores Pt e Pt-Re (10:1), mas diminuem por um valor de 2 para Pt-Re (1:1) e por um valor de 3 para Pt-Re (1:2).

Kunkes el al. (2009) estudaram as atividades catalíticas da conversão aquosa da solução de glicerol a produtos em fase gasosa contendo carbono sob catalisadores Pt/C e bimetaálicos de platina como mostra a Figura (2.19) (A).

Para o catalisador Pt/C, a conversão para produtos em fase gasosa diminuem de 63% em 623K para 4% em 548K. A adição de outros metais como Re, Ru e Os, teve um efeito prejudicial ou neutro na atividade catalítica em todas as temperaturas de reação. As atividades de PtFe/C a 573K e 548K, e a atividade de PtSn/C foram baixos para ser quantificados. Deve-se notar que uma operação a baixa temperatura é desejável para a integração dos processos de produção de gás de síntese endotérmico com um processo exotérmico como o *Water-Gas Shift* (WGS). Nesse aspecto, a adição de Os, Ru ou Re na Pt aumenta a produção de produtos na fase gasosa sob a mais baixa temperatura estudada (548K) por um fator de 2, 4 e 6, respectivamente, quando comparado a Pt/C.

A Figura (2.19) (B) mostra a atividade de vários catalisadores através da freqüência de reação (TOF). Esta quantidade é a razão molar da produção de carbono nos produtos em fase gasosa normalizados pelo número de sítios da adsorção de CO medido a 300K.

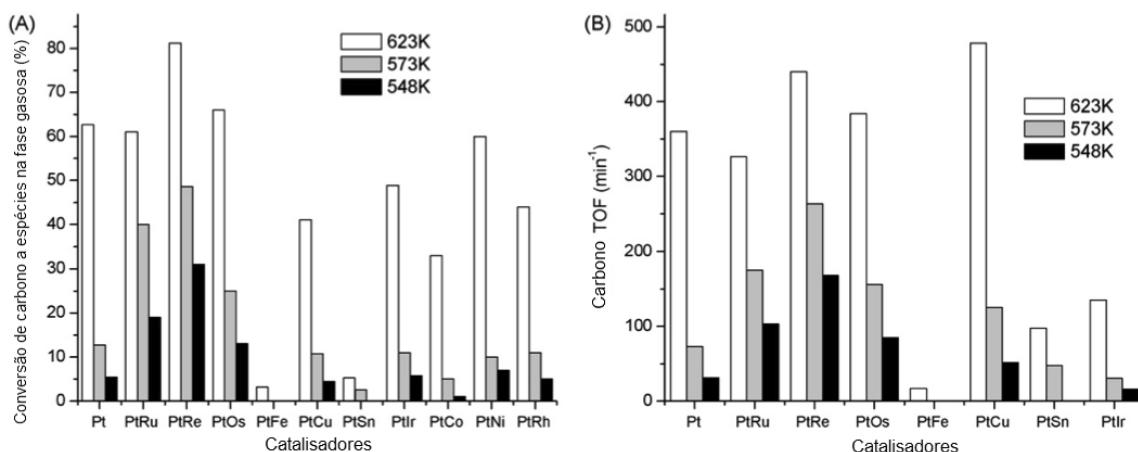


Figura 2.19: (A) Conversão do glicerol para fase gasosa sob catalisadores bimetálicos e (B) TOF de carbono para os catalisadores selecionados (30% em massa de glicerol a 0,32 cm³/min) (modificada de Kunkes et al., 2009).

A 548K, os catalisadores PtRu/C, PtRe/C e PtOs/C são 3, 5 e 3 vezes mais ativos que Pt/C, respectivamente. O catalisador PtCu/C mostra uma maior atividade normalizada (TOF) a 673K, indicando um possível efeito promocional do Cu. Entretanto, este efeito promocional aparentemente é muito menor sob menores temperaturas de reação. A adição de Ir e Rh não reduziu significativamente a atividade com respeito a conversão, considerando que um efeito negativo da adição de Ir no TOF foi observada. Este efeito pode ser causado pelo envenenamento dos sítios de Ir por CO, devido à energia obrigatória elevada do CO no Ir (-2,12 eV) como comparado a Pt (-1,8 eV).

A Figura (2.20) (A) mostra a razão H₂/CO para vários catalisadores a diferentes temperaturas. O valor dessa razão varia de 1,2 a 1,3 para todos os catalisadores, exceto para PtFe a PtSn, PtCu, PtCo e PtNi a 573 e 548K, e PtRe a 623K. Esta faixa de valores está em conformidade com a razão CO/H₂ de 1,33 resultante da estequiometria de conversão do glicerol em CO e H₂. A alta razão H₂/CO observada para PtRe, PtFe e PtSn resulta da taxa da reação de deslocamento (WGS) nestes catalisadores, em conformidade com trabalhos apresentados que Re, óxidos de Fe e Sn funcionam como promotores de WGS para a Pt.

Para catalisadores PtCu, PtCo e PtNi, a razão H₂/CO parece diminuir com o aumento da temperatura de reação. Este comportamento pode resultar da desidrogenação do glicerol a baixas temperaturas para render produtos carbonil tais como acetol, dihidroxiacetona e gliceraldeído. Esta desidrogenação não é acompanhada pela quebra de ligação C-C e consequentemente rende H₂ sem liberar CO ou CO₂. A alta temperatura, a taxa de quebra de C-C aumenta e a razão H₂/CO aproxima-se da razão estequiométrica de 1,33.

34.2.4. Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol

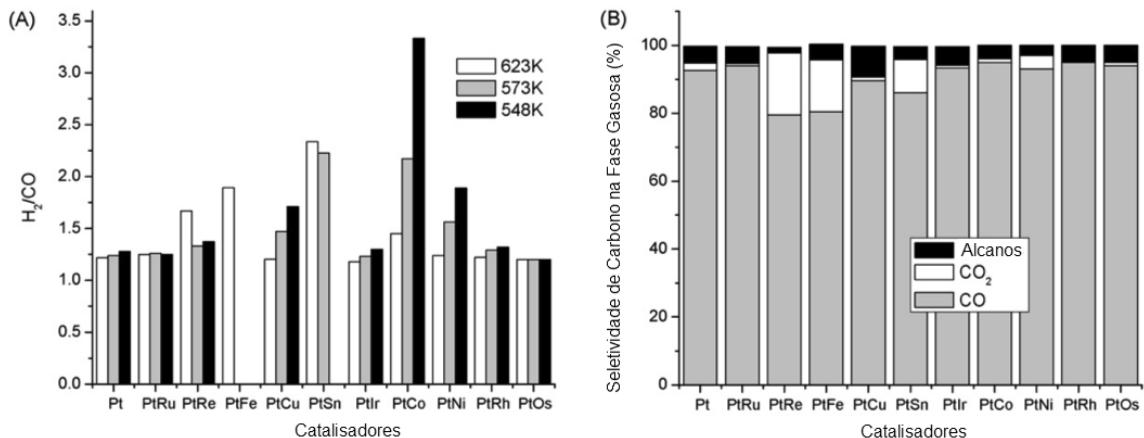


Figura 2.20: (A) Razão H_2/CO na fase gassosa e (B) Distribuições de carbono na fase gasosa para a reforma do glicerol (30% em massa de glicerol a $0,32\text{ cm}^3/\text{min}$ a 623K) (modificada de Kunkes et al., 2009).

2.4 Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol

Adhikari et al. (2007) estudaram a produção de hidrogênio e de outros compostos com variação de variáveis do processo de reforma da glicerina (temperatura, pressão e razão de alimentação água/glicerina). As concentrações de equilíbrio de diferentes compostos foram calculadas pela minimização da energia de Gibbs, G. A análise foi feita para o processo de reforma a vapor da glicerina sob as seguintes faixas: pressão de 1 a 5 atm, temperatura de 600-1000K e razão de alimentação água/glicerina de 1:1 a 9:1. Eles consideraram os possíveis produtos da reforma a vapor da glicerina tais como hidrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e glicerol não reagidos e carbono, além de pequenos traços de etileno, etano ou outros alcanos.

Os compostos oxigenados CO e CO_2 são considerados impurezas porque eles não competem a favor de H_2 . A Figura (2.21) mostra o número de moles de CO e CO_2 a diferentes temperaturas sob razões de água/glicerol baseadas na análise termodinâmica. O número de moles de CO aumenta com o aumento da temperatura, mas diminui com o aumento da razão água/glicerol. Entretanto, o número de moles de CO_2 aumenta com um aumento de temperatura, alcançando um máximo aproximadamente a 850K, e então diminui a maiores temperaturas.

O metano compete de encontro com o hidrogênio, e obviamente, CH_4 não é um produto desejável se o objetivo final é a produção de H_2 . A Figura (2.22) mostra os moles de metano como uma função da temperatura. A produção de metano diminui quando a temperatura e a razão água/glicerol aumentam. Entretanto, as altas pressões favorecem a

2.4. Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol 35

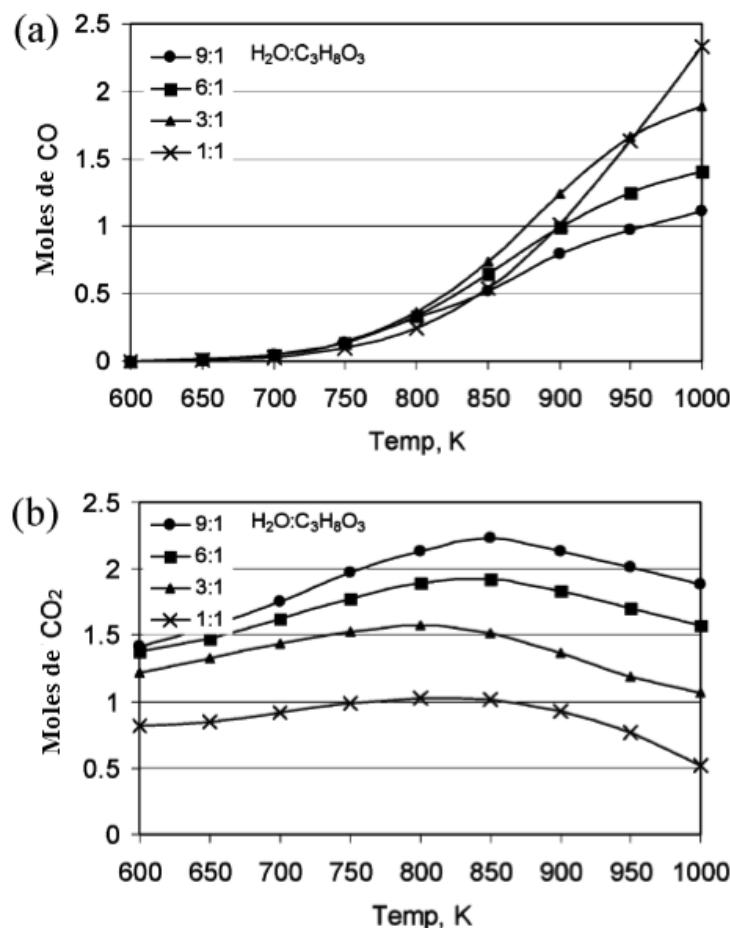


Figura 2.21: (a) Moles de CO em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar e (b) Moles de CO_2 em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar (modificada de Adhikari et al., 2007).

formação de metano. Termodinamicamente, altas razões água/glicerol, isto é, 9:1 e 6:1, e a altas temperaturas (maiores que 950K), a formação de CH_4 é quase inibido. À medida que a temperatura aumenta, moles de água e CH_4 diminuem com o aumento de CO , CO_2 e H_2 . Isto pode ser atribuído pela reação do metano para produzir CO ou CO_2 e H_2 .

A Figura (2.23) descreve o número de moles de H_2 a diferentes temperaturas e razão água/glicerol. Observa-se um aumento do número de moles com o aumento da temperatura. Um comportamento similar foi observado sob o catalisador Ni/MgO. O número de moles de H_2 aumentou de 3,1 a 4 enquanto a temperatura aumentava de 823 a 923K a uma razão molar glicerina/água de 1:6. A diferença significante entre os resultados experimentais e os da análise termodinâmica é primeiramente devido ao efeito do catalisador. É óbvio através dos resultados experimentais que o catalisador preparado no laboratório não é ativo bastante para conseguir o equilíbrio termodinâmico. Similarmente, o número de moles de hidrogênio aumenta com aumento da razão água/glicerol e diminuição da

36 2.4. Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol

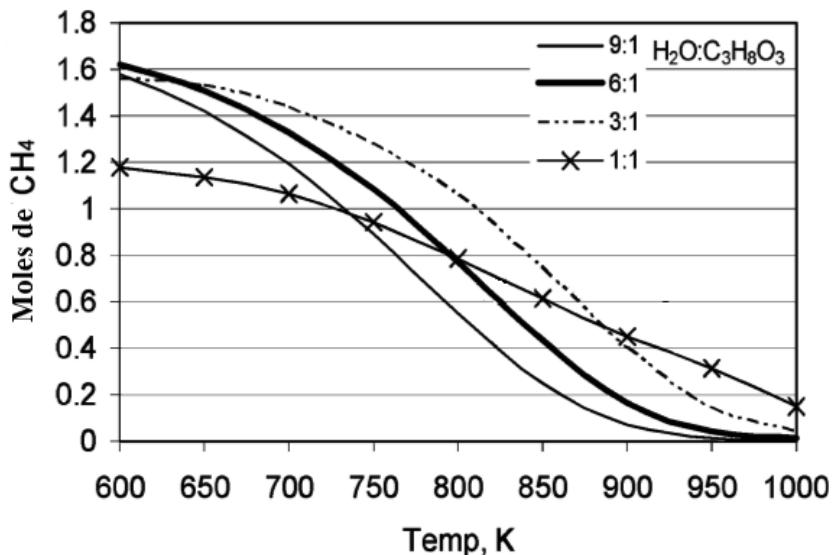


Figura 2.22: Moles de CH_4 em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar (modificada de Adhikari et al., 2007).

pressão.

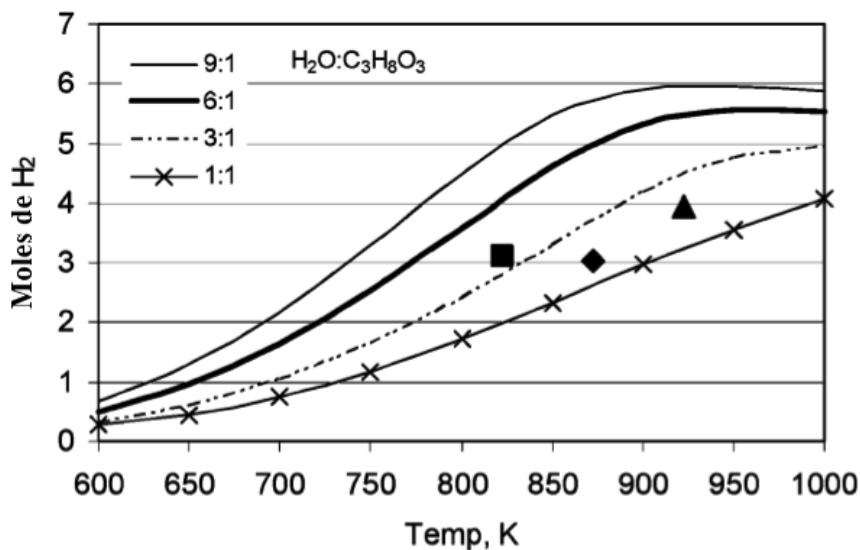


Figura 2.23: Moles de H_2 em função da temperatura a diferentes razões água/glicerol a $P=1$ bar; análises experimentais: (■) moles de H_2 a 823 K, (◆) moles de H_2 a 873 K, e (▲) moles de H_2 a 923 K. (modificada de Adhikari et al., 2007).

Wang et al. (2008) realizaram uma análise termodinâmica da reforma de vapor da glicerina para a produção do hidrogênio em baixas pressões (1, 3 e 5 bar), assim como para a produção de gás de síntese em pressões entre 20 e 50 bar. O método da minimização da energia livre de Gibbs foi empregado e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong foi usada para calcular o coeficiente de fugacidade de cada componente na mistura de gases.

2.4. Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor da Glicerina 37

Os resultados do cálculo tentam ilustrar os efeitos das variáveis de processo (pressão, temperatura e relação da água/glicerina (WGR) na reforma de vapor da glicerina e as melhores condições para a produção de hidrogênio e do gás de síntese.

A Figura (2.24) mostra a produção de hidrogênio a diferentes temperaturas e pressões. O número de moles de hidrogênio aumenta com uma diminuição na pressão para uma mesma temperatura de reação. Isto pode ser atribuído à reação total de reforma a vapor da glicerina, onde o número de moles de hidrogênio aumenta durante o processo. Aparentemente, a baixa pressão favorece a reação, e a alta pressão pode reduzir significativamente a capacidade de produção do hidrogênio.

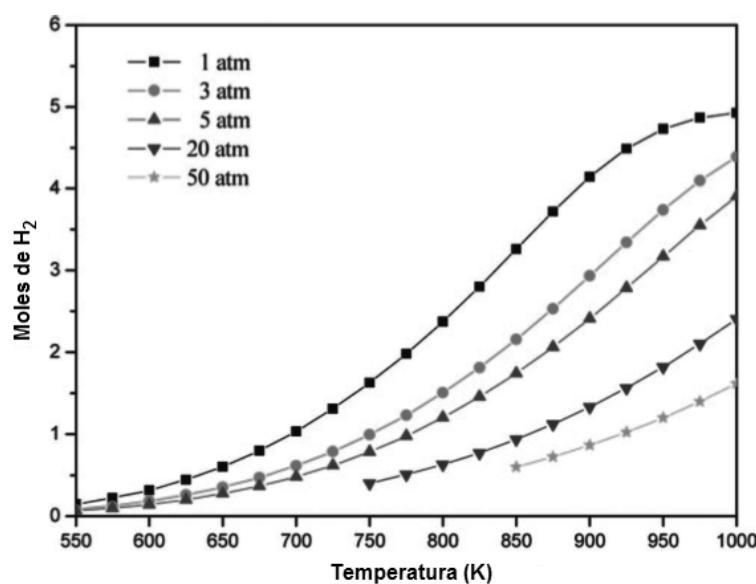


Figura 2.24: Moles de hidrogênio produzido a pressões selecionadas e a um WGR=3 (modificada de Wang et al., 2008).

A Figura (2.25) (a) descreve o número de moles do gás de síntese (soma de H_2 e de CO) em 20 bar em função de WGR e de temperatura. A produção de gás de síntese aumenta com o aumento da temperatura e WGR, mas esta tendência de aumento não é significativa em altas temperaturas. O número de moles de gás de síntese se mantém ao redor de 6,9 quando a temperatura e o WGR são altos. Percebe-se também reduções da relação de H_2/CO com a redução do WGR e com um aumento na temperatura (Figura (2.25) (b)). Gás de síntese com a relação de H_2/CO de aproximadamente 2 pode somente ser produzida sobre 1030K e um WGR menor que 3. Com uma relação de H_2/CO de 2 pode diretamente ser usado na síntese do metanol, com que o biodiesel pode ser produzido dos materiais renováveis. Gás de síntese com uma relação de H_2/CO de aproximadamente 2,15, acoplada com os catalisadores à base de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch, pode ser produzido sobre 1016K e um WGR menor que 3, e para catalisadores à base de ferro,

38.2.4. Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol

a relação deve ser aproximadamente 1,7 com a temperatura mais elevada (1069K) e um WGR entre 0 e 2.

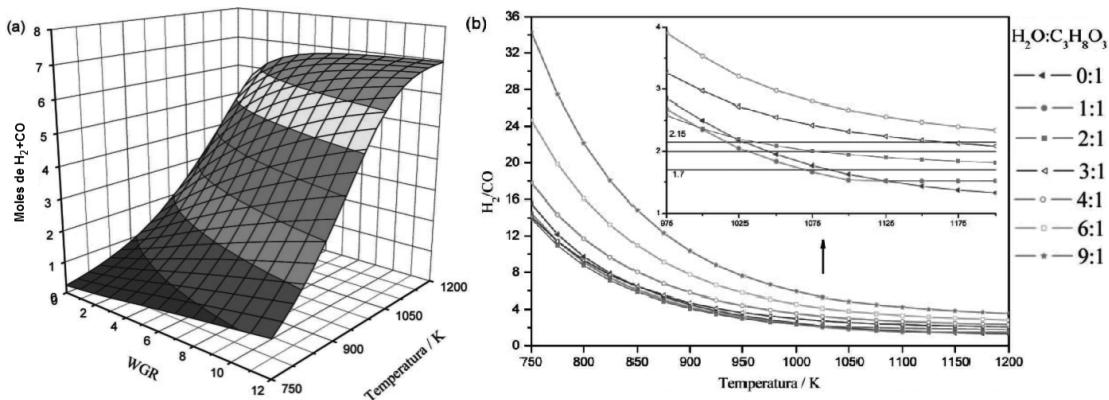


Figura 2.25: (a) Moles de gás de síntese em função de WGR e temperatura a 20 bar. (b) Razão de H_2/CO a diferentes temperaturas e WGRs a 20 bar (modificada de Wang et al., 2008).

Wang et al. (2009) estudaram a possibilidade de reforma seca do glicerol para produção de hidrogênio e gás de síntese, avaliando os efeitos da termodinâmica das variáveis de processo (pressão, temperatura e razão $CO_2/glicerol(CGR)$). Uma das importantes vantagens da reforma seca do glicerol é que o CO_2 pode ser convertido em gás de síntese ou seqüestrado e removido do ciclo de carbono da biosfera. Conseqüentemente, a conversão de CO_2 precisa ser considerada e discutida. A Figura (2.26) mostra o número de moles de CO_2 em função da temperatura a diferentes CGRs. Os moles de CO_2 no equilíbrio apresentam um máximo entre 750K e 825K em qualquer dos CGRs. Isto pode ser devido a reforma de CO_2 com CH_4 . Altas temperaturas favorecem a conversão de CO_2 . Para CGRs de 1-5, a conversão de CO_2 rende 30-39% sob 950K. Mas para outros CGRs considerados neste trabalho, os moles de CO_2 no equilíbrio são maiores que as quantidades iniciais de entrada.

A Figura (2.27) descreve a produção de hidrogênio e gás de síntese a diferentes temperaturas e pressões. Momentaneamente, a quantidade de hidrogênio e gás de síntese produzida diminuem com o aumento na pressão. Conseqüentemente, selecionou-se a pressão atmosférica (o melhor no que diz respeito a produção de hidrogênio e gás de síntese) para todas as seguintes discussões. Como pode ser visto na Figura (2.28), os moles de hidrogênio aumentam como o aumento da temperatura de todas as maneiras quando CGR é menor que 1, considerando que, com CGR maior que 1, o número de moles de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura, passa por um máximo entre 925-975K, e então diminui a temperaturas maiores. Moles de hidrogênio diminuem juntamente com o CO_2 sob as temperaturas que maximizam a produção de hidrogênio, enquanto moles de água e CO aumentam. Isto provavelmente pode ser explicado pela

2.4. Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol 39

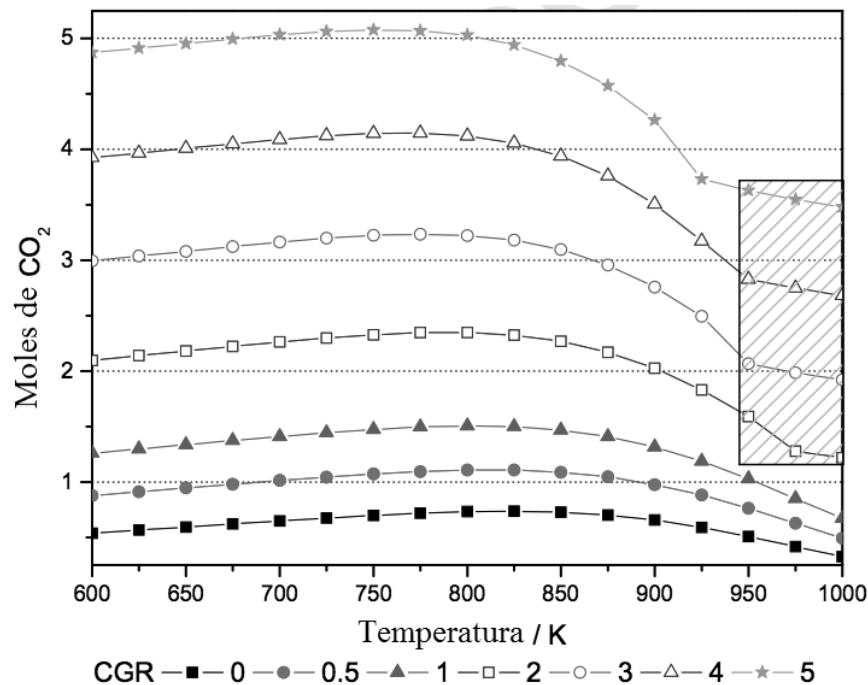


Figura 2.26: Moles de CO_2 em função da CGR e temperatura a $P=1$ bar e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).

equação: $CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$.

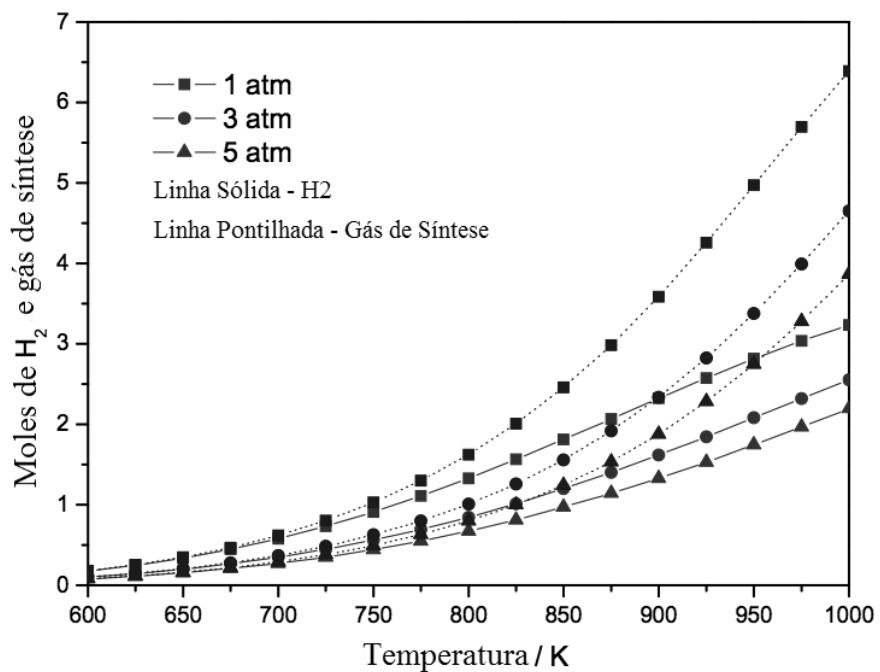


Figura 2.27: Moles de H_2 e gás de síntese em função da pressão e temperatura sob CGR=1 e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).

40 2.4. Análise Termodinâmica do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol

O efeito de CGR na produção de hidrogênio não é significante quando ele é menor que 2, mas altas CGRs reduzem a capacidade de produção de hidrogênio quando a temperatura é maior que 925K. Mais que 3 moles de hidrogênio (teoricamente são 4 moles) pode ser gerado a CGRs entre 0 e 1 sob 975K. A quantidade de hidrogênio produzido na reforma seca do glicerol é menor do que aquelas relatadas em outros trabalhos. A reação reversível ($CO_2 + CH_4 \rightarrow 2H_2 + 2CO$) é possível abaixo de 800K e então limitada pelo equilíbrio. As reações $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$, $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$, $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ e $C + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + CO_2$ são afetadas pelas limitações do equilíbrio quando a temperatura é maior que 700K. As reações ($CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ e $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$) são limitadas em toda a faixa de temperatura investigada.

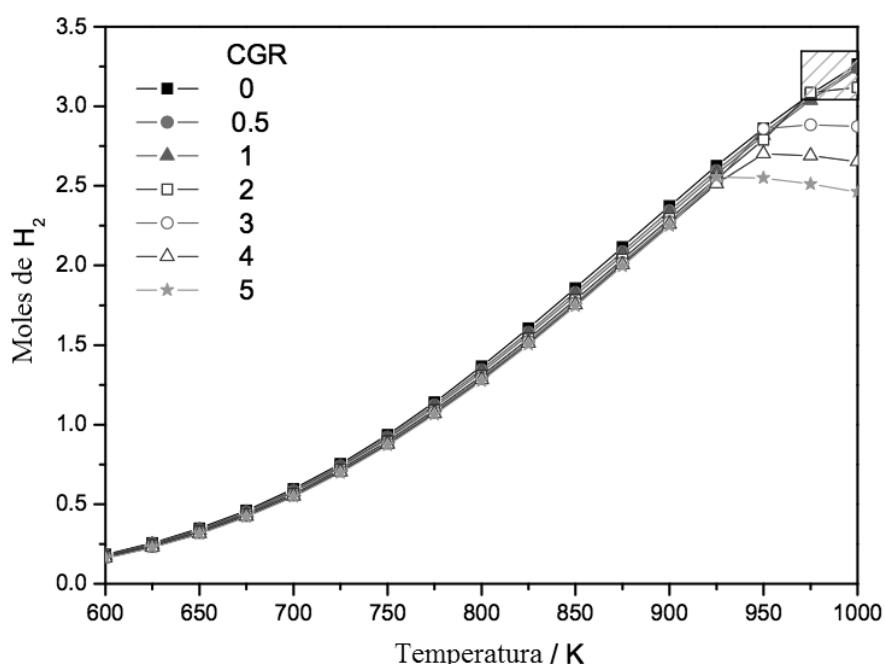


Figura 2.28: Moles de H_2 em função da CGR e temperatura a $P=1$ bar e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).

A Figura (2.29) mostra os moles de CO como função de CGR e temperatura sob pressão ambiente. Alta CGR e temperatura favorecem a produção de CO. Alta concentração de CO no equilíbrio não é possível para a aplicação de hidrogênio em células combustíveis. Mas isso provém uma boa oportunidade para a produção de gás de síntese.

As propriedades exigidas do gás de síntese variam com diferentes reações sintéticas. Para a síntese do metanol, a composição desejável do gás de síntese é uma razão H_2/CO de aproximadamente 2. As relações iguais a 1,7 e a 2,15 são apropriadas para a síntese de *Fischer-Tropsch*. Além disso, uma relação H_2/CO de 1 é desejável para o uso direto como uma alimentação para que a SFT produza combustíveis líquidos.

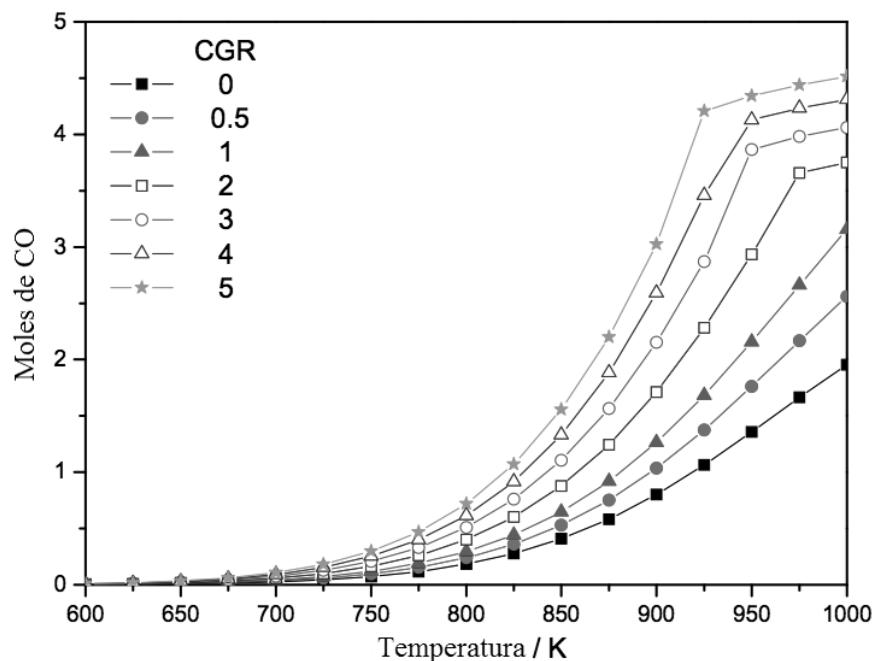


Figura 2.29: Moles de CO em função da CGR e temperatura a $P=1$ bar e 1 mol de glicerol (modificada de Wang et al., 2009).

2.5 Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

2.5.1 Catalisadores usados na Reforma

Neste trabalho optou-se por estudar o efeito dos catalisadores de platina, rutênio e alguns bimetálicos Pt-Ru durante a reforma a vapor do glicerol.

Normalmente, os catalisadores são classificados de acordo com o procedimento de preparação em: catalisadores mássicos e impregnados. Nos catalisadores mássicos o próprio material já é a fase ativa, tais como: catalisadores metálicos, constituídos exclusivamente por metais em pó, carbetas e nitretos mono ou multimetálicos de elementos de transição. Nos catalisadores impregnados, a fase ativa é introduzida, ou fixada, em um sólido já desenvolvido por um processo específico. Por exemplo, um catalisador metálico suportado é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido.

Metais de transição (e especialmente do grupo da platina) são catalisadores eficazes para o craqueamento de hidrocarbonetos (Anderson, 1973). A ruptura de ligações C-C e de C-H durante a pirólise de compostos orgânicos é promovido principalmente por defeitos

42 2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

na superfície do catalisador (Somorjai e Blakely, 1975). Como a força das ligações $Me - C$ (onde Me é o metal ou semi-metal) são freqüentemente mais baixas do que as ligações $C - C$, sua ruptura por metais do grupo platina é igualmente provável.

Os metais do grupo da platina (MGP) compreendem seis elementos químicos: platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru), ósmio (Os) e irídio (Ir), os quais apresentam características químicas semelhantes (metais duros de alto ponto de fusão e ebulição, conduzindo bem o calor e a eletricidade; podem formar ligas entre si; apresentam estados de oxidação muito variados; é freqüente que formem compostos de coordenação com diferentes índices de coordenação; o número de elétrons nos subníveis d é variável; a maioria tem potenciais negativos, motivo pelo qual se dissolvem em ácidos, ainda que muitos se tornem positivos, recobrindo-se de uma capa protetora, e não se dissolvem) e ocorrem associadamente na natureza. Igualmente como o ouro e a prata são conhecidos como metais preciosos ou nobres, bem como, por possuírem extraordinárias propriedades: são refratários e possuem excelente atividade catalítica. Nos compostos químicos, os MGP estão combinados com oxigênio, enxofre, arsênico, bismuto, telúrio, estanho e chumbo, entre outros. Na platina em particular, outros elementos comumente associados são: cloro, carbono e nitrogênio (Volynsky, 2000).

O rutênio é particularmente ativo para a hidrogenação de soluções aquosas de açúcar a polióis (por exemplo, glicose ao sorbitol) e mantém sua atividade durante um longo período. Ele é mais eficaz a baixas pressões e temperaturas do que o níquel (Arena, 1992). As ligas do catalisador de Pt com vários metais de transição foram empregadas para melhorar a atividade catalítica e para reduzir o custo. A dispersão e a homogeneidade da composição dos conjuntos da liga são fatores importantes para obter uma boa atividade eletrocatalítica.

A estrutura do cristal de Pt puro é cúbica de face centrada (fcc), enquanto que a do Ru é hexagonal (hcp). Para frações de átomos de Ru até aproximadamente 0,7, Pt e Ru formam uma solução sólida com átomos de Ru substituindo átomos de Pt nos pontos laterais da estrutura fcc. A estrutura diminui de 3,923 (Pt pura) para 3,83 Å a fração atômica do Ru de 0,675. Acima de 0,7 de Ru, outra solução sólida é formada com átomos de Pt substituindo o Ru em uma estrutura hexagonal (Antolini, 2009).

2.5.2 Caracterização dos Catalisadores

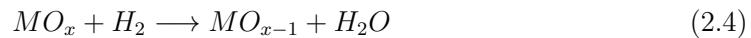
Redução à Temperatura Programada (RTP)

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.

2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol 43

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 (2.4):



Zhang et al. (2004) estudaram a RTP de uma série de catalisadores Pt-Ru como mostra a Figura (2.30). Pode ser visto que somente um pico aparece em 388 K para o catalisador de platina (Figura (2.30) a). O consumo de hidrogênio corresponde a redução do metal precursor de Pt^{+4} a Pt^0 . Por outro lado, o catalisador rutênio monometálico mostra dois picos de redução a 403 K e 488 K. 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 temperatura maiores que o $RuCl_3$ disperso-suportado.

Os catalisadores Pt-Ru principalmente aqueles com diferentes raios atômicos mostram picos de consumo de hidrogênio a 423 K com um “ombro” a 473 K (Figura (2.30) b-d). 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 (2.30) a). 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 temperaturas maiores 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 CH_4 .

Chary et al. (2009) estudaram pela primeira vez o catalisador de Ru/Nb_2O_5 para a hidrodeclorinação de 1,2,4-triclorobenzene e usou várias técnicas de caracterização, dentre elas a redução a temperatura programada, para analisar a redutibilidade do Ru suportado em nióbia pura. O catalisador foi preparado por impregnação úmida com uma solução de cloreto de rutênio ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$). O experimento foi realizado com uma mistura de 5% H_2/Ar com uma vazão de 50 ml/min e uma taxa de aquecimento de 10K/min da temperatura ambiente até 873K.

44 2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

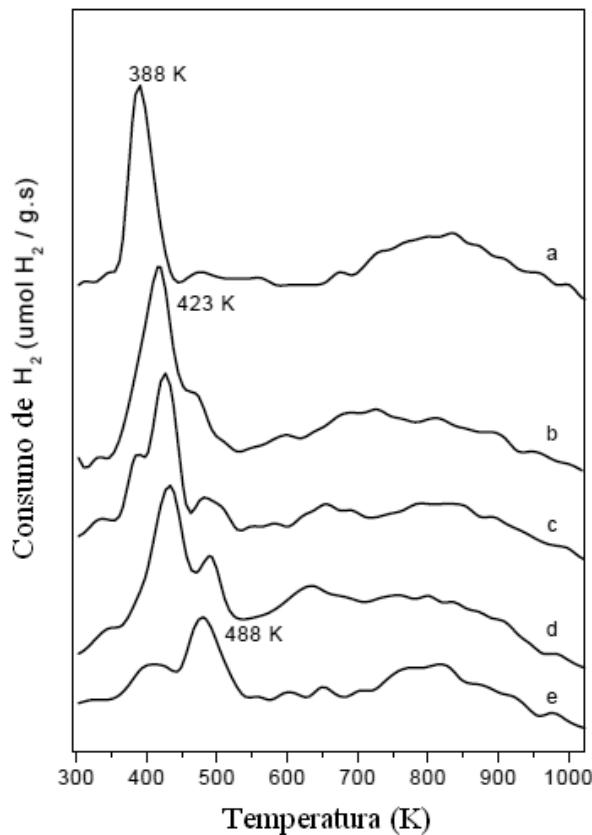


Figura 2.30: Perfis de redução de diferentes catalisadores Pt-Ru suportados em carbono: (a) 2% em massa de Pt/XC72R; (b) 2% em massa de Pt-0,52% em massa de Ru/XC72R; (c) 2% em massa de Pt-1,03% em massa de Ru/XC72R; (d) 2% em massa de Pt-2,03% em massa de Ru/XC72R; (e) 2% em massa de Ru/XC72R (modificada de Zhang et al., 2004).

Através dos perfis do RTP (Figura (2.31)) está claro que a nióbia pura não mostra nenhum sinal de redução até 873K. Entretanto, as amostras do catalisador Ru/Nb_2O_5 mostram um considerável pico de redução entre 466 e 498K.

RuO_2 tem apenas um pico de redução, isto é, Ru em RuO_2 muda diretamente de Ru^{+4} para Ru^0 sem formar estados de valência intermediários tais como Ru^{+3} ou Ru^{+2} . Como o rutênio indica somente um pico no gráfico situado em aproximadamente 490K, pode-se assumir que o pico observado é devido a redução do RuO_2 . A temperatura máxima da amostra 0,5% Ru/Nb_2O_5 aparece em baixa temperatura (466K) comparado aos outros catalisadores. Isto é também devido ao pequeno tamanho do cristal de RuO_2 (4 nm ou menos) na menor proporção (% em massa de catalisador). Na Figura (2.31) pode-se observar que a intensidade do pico de redução aumenta com a quantidade de rutênio. A quantidade de hidrogênio requerido para a redução foi calculado com base no consumo de hidrogênio teórico.

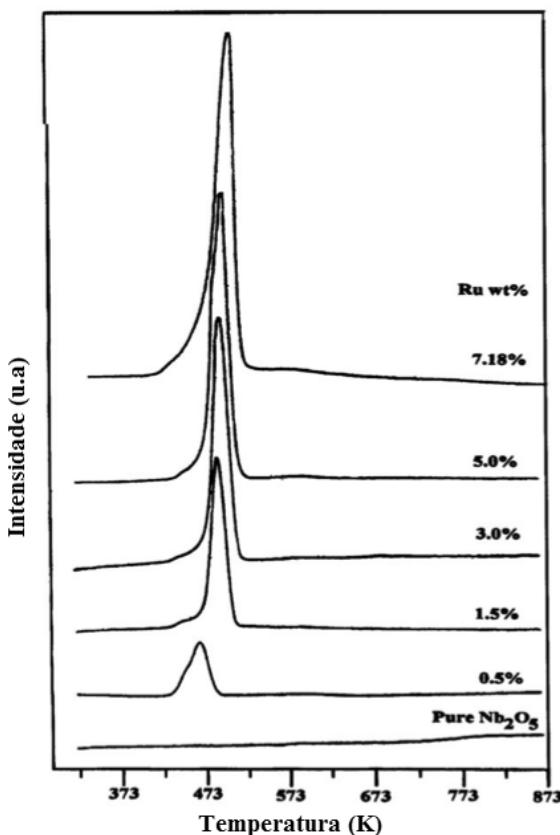


Figura 2.31: Perfis de redução de diferentes teores do catalisador Ru/Nb_2O_5 e do suporte Nb_2O_5 (modificada de Chary et al., 2009).

Bi et al. (2007) investigaram a reação de reforma oxidativa do etanol utilizando metais do grupo platina (Pt, Ru e Pt-Ru) suportados em zircônia. A preparação destes catalisadores foi feita através de impregnação, utilizando H_2PtCl_6 e $RuCl_3$ como precursores. A quantidade de ambos os catalisadores Pt/ZrO_2 e Ru/ZrO_2 foi 3% em massa e para o bimetalílico $Pt - Ru/ZrO_2$ foi de 1,5% em massa para cada componente. As propriedades redox dos catalisadores foram estudados através do RTP e apresentado na Figura (2.32).

Todas as amostras frescas são preferencialmente reduzidas a 200°C por 3h para eliminar a interferência do íon cloreto. Depois, as amostras reduzidas são re-oxidadas a diferentes temperaturas. A figura mostra as caracterizações do RTP dos catalisadores $PtRu/ZrO_2$, Pt/ZrO_2 e Ru/ZrO_2 que re-oxidam a 25°C e do suporte ZrO_2 . Não há traço de redução para o suporte Ru/ZrO_2 na faixa de temperatura de 80°C a 180°C como mostrado. O RTP do catalisador Ru/ZrO_2 exibe dois picos, um a temperatura de redução de 84°C e outro a 112°C. Estes picos sugerem que o pico a menor temperatura está atribuído à espécie do Ru bem dispersa e a maior temperatura está atribuído à boa cristalinidade do RuO_2 .

46 2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

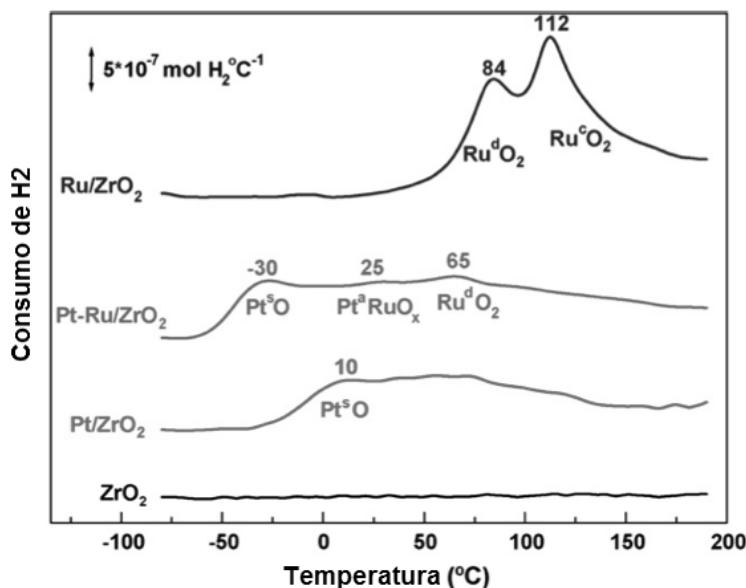


Figura 2.32: Perfis de redução dos catalisadores Ru/ZnO_2 , Pt/ZnO_2 , $\text{Pt} - \text{Ru}/\text{ZnO}_2$ e do suporte ZnO_2 (modificada de Bi et al., 2007).

As duas espécies associadas com as temperaturas de redução estão identificadas na figura como Ru^dO_2 (RuO_2 bem disperso) e Ru^cO_2 (RuO_2 bem cristalizado), respectivamente. Ambos os catalisadores PtRu/ZrO_2 , Pt/ZrO_2 mostram largos picos na faixa de temperatura de 50 a 100°C. Os resultados mostram que o perfil da amostra Pt/ZrO_2 pode ser atribuído à redução de Pt^sO ($T_r = 10^\circ\text{C}$) e da superfície mista de $\text{Pt}^{+2}\text{-Zr}^{+4}$ (que é difícil de reduzir com $T_r = 20 - 100^\circ\text{C}$). O perfil da amostra PtRu/ZrO_2 é atribuído à redução de Pt^sO ($T_r = 30^\circ\text{C}$), de Pt^aRuO_x (definido como o óxido da liga rica em Pt, $T = 25^\circ\text{C}$) e de Ru^dO_2 ($T_r = 65^\circ\text{C}$). Uma comparação dos perfis de RTP revela que a T_r de PtRu/ZrO_2 é mais baixo do que aqueles de Pt/ZrO_2 e de Ru/ZrO_2 , talvez porque a formação da liga PtRu desloca as temperaturas de redução.

Guo et al. (2007) para esclarecer os estados químicos da Pt e Ru na síntese de polióis através de catalisadores PtRu, experimentos de RTP foram realizados (sob 10% em volume de H_2/Ar e uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 25°C a 850°C) e os perfis de RTP são mostrados na Figura (2.33). Os catalisadores foram preparados com razão de 1:1 de Pt:Ru utilizando como precursores $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e RuCl_3 . Utilizou-se o carbono Vulcan XC-72 (Cabot Corp. $S_{BET} = 236,8\text{m}^2/\text{g}$) oxidado por H_2O_2 concentrado.

Os picos ao redor de 310 e 510°C são atribuídos à redução de RuO_x ao Ru, e de PtO_y à Pt, respectivamente. Os óxidos carboxílicos na superfície do Vulcan XC-72 começam a ser reduzidos a aproximadamente 420°C. Os picos negativos formados entre 80 e 320°C podem ser atribuídos à dessorção de hidrogênio adsorvido na superfície da Pt. Comparados com as áreas de dessorção de hidrogênio (HDA) do comercial PtRu black (2 5 5) e PtRu/C (3

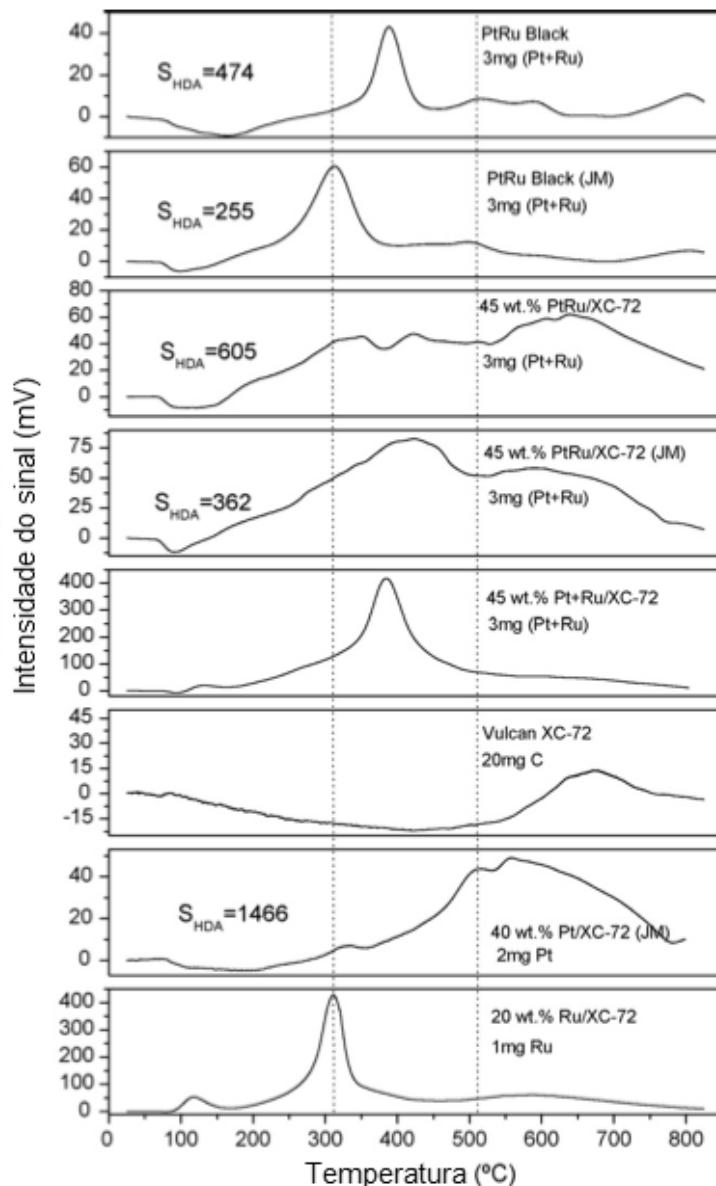


Figura 2.33: Perfil de redução de diversos catalisadores de Pt e Ru (modificada de Guo et al., 2007).

6 2), estes PtRu black (4 7 4) sintetizados e PtRu/C (6 0 5) são relativamente maiores, mas as áreas de dessorção de hidrogênio ainda são muito menores que 40% em massa de Pt/XC-72 (Johnson Matthey Corp. - JM) (1 4 6 6). Este resultado indica que quando Pt e ru formam uma liga, a concentração de átomos de H ao redor de RuO_x localizado na superfície de PtRu pode ser maior que ao redor de RuO_x isolado da Pt. Então a redução de RuO_x na superfície da liga PtRu pode se tornar fácil, e a temperatura do ínicio da redução do RuO_x pode ser reduzida.

48 2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

Quando o grau da liga diminui, o espaço entre Pt e Ru aumenta, e o papel do hidrogênio adsorvido na Pt para reduzir a temperatura do início da redução de RuO_x se torna fraco. Assim, a área de dessorção do catalisador pode caracterizar a quantidade de Pt não-ligada com Ru. As menores representam o elevado grau da liga, enquanto as maiores representam um baixo grau da liga. Além disso, quando Pt e Ru formam uma liga, há somente um pico de redução entre 310 e 510°C para o comercial PtRu black e o PtRu/C. Entretanto, nos perfis de RTP do PtRu black sintetizado e PtRu/C, os picos em torno de 310 e 510°C ainda existem, que indica que algumas partes de Ru e Pt não tem ligação. Dos perfis de RTP de 20% em massa de Ru/XC-72 e 45% em massa de Pt+Ru/XC-72, o Ru sintetizado está num estado oxidado, que é usualmente amorfo, e este resultado pode explicar porque a estrutura do Ru aparece amorfo pelo XRD. Quando o catalisador PtRu sintetizado por co-redução dos sais metálicos, o pico de redução do Ru reduz drásticamente, que indica Ru no estado metal quando Ru entra na estrutura da Pt, enquanto o Ru não-ligado e o Ru ligado exposto na superfície estão na forma de estado oxidado.

Dessorção de CO à Temperatura Programada (DTP-CO)

As reações catalíticas ocorrem sobre os sítios ativos da superfície de um catalisador que permitem que estas transcorram por um mecanismo alternativo, diferente da reação não catalisada, freqüentemente com uma energia de ativação menor e/ou com um maior fator pré-exponencial. Esses sítios podem consistir de uma grande variedade de espécies, como superfícies metálicas, óxidos, sítios ácidos ou básicos, etc. Então, para uma melhor compreensão dos catalisadores e para poder conhecer com detalhes os caminhos da reação, a quantidade e a natureza dos sítios, é essencial dispor de técnicas que permitam sua detecção e determinação.

Uma maneira comum de explorar a influência do comportamento da fase do adsorbato na cinética dos processos de superfície é usar uma técnica chamada dessorção a temperatura programada (DTP). Basicamente, um gás ou uma mistura de gases é absorvida em um único cristal frio. O cristal é então aquecido de uma maneira tal que a temperatura do cristal varie linearmente com o tempo. Muitas vezes se inicia a temperaturas baixa o bastante para evitar uma reação significante. Nestes casos, a reação ocorre somente quando o cristal aquece. Tipicamente, alguns dos produtos de reação dessorvem da superfície. No experimento de DTP um espectômetro de massa é usado para monitorar a dessorção de produtos.

Miyazawa et al. (2007) mostram os comportamentos dos DTPs de CO e CO_2 em vários suportes de carbono (Figura (2.34)). Nestes fica claro que a desorção de CO e CO_2 no

carbono C(I) foi muito menor que em outros suportes. A dessorção de CO_2 e CO é devido à decomposição de grupos funcionais de superfície tais como grupos carbonil e carboxil. Este resultado indica também que C(I) tem menos grupos funcionais de superfície do que outros suportes de carbono. A ordem da quantidade total de CO e CO_2 desorvidos ($C(IV) \gg C(III) > C(II) \gg C(I)$) pode ser relatada para a ordem de atividade catalítica na reação do glicerol ($Ru/C(I) \gg Ru/C(II) > Ru/C(III) > Ru/C(IV)$). Isto sugere que a superfície do carbono com menos grupos funcionais que contém oxigênio, tais como grupos carbonil e carboxil, é mais apropriado como suporte para partículas metálicas de Ru.

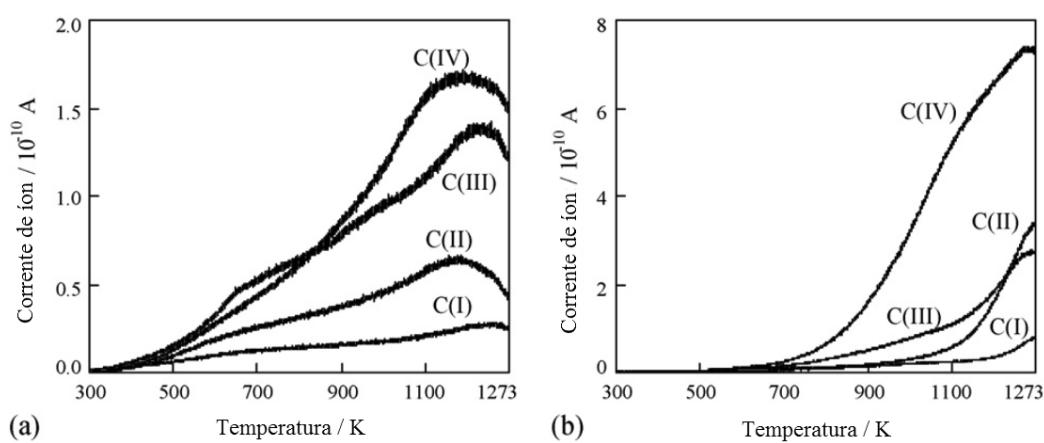


Figura 2.34: Perfis de DTP de vários suportes de carbono. (a) Dessorção de CO_2 ; (b) Dessorção de CO; C(I) - Vulcan-XC72; C(II) - Shirasagi DO-2; C(III) - Shirasagi M; C(IV) - Carboraffin. Peso da amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 K/min. Todas as amostras foram usadas sem pré-tratamento (Miyazawa et al., 2007).

Kahlich, Gasteiger e Behm (1997) estudaram o comportamento do catalisador 0,5%Pt/ Al_2O_3 . Este catalisador foi caracterizado primeiramente por DTP-CO (Figura (2.35)), obtido após saturação com CO a 25°C, com uma rampa de temperatura linear de 3°C/min. Observa-se três picos/ombros marcados de A a C distintos nas temperaturas de 120, 215 e 260°C, respectivamente. Esses resultados podem ser comparados com resultados da literatura ou do modelo de superfícies planares. Como a rampa de temperatura neste estudo foi lenta, resistências de transporte são negligenciáveis.

Kunkes et al. (2008) estudaram perfis de dessorção a temperatura programada de CO para os catalisadores de 5%Pt/C e 5%PtRe (1:1)/C que estão mostrados na Figura (2.36). Estes perfis apresentam um máximo a 403 e 470K, respectivamente, e contêm um ombro largo estendido até 800K. O perfil de dessorção do catalisador 5%Re/C contém dois máximos: um a 378K e outro a 480K. A emissão de CO depois de 750K resulta da decomposição de grupos funcionais encontrados na superfície do carbono, devido a emissão de CO nesta região é observado no carbono black não tratado e catalisadores que

50 2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

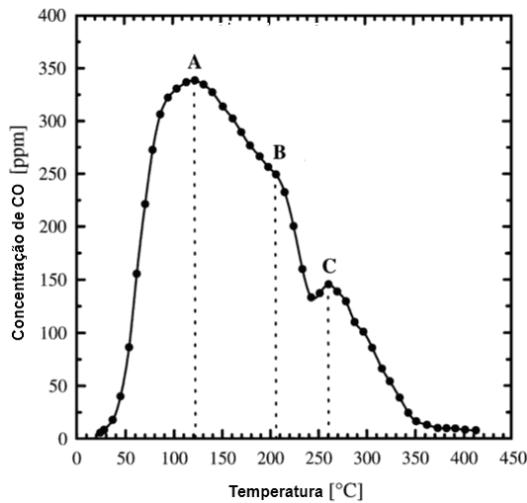


Figura 2.35: Perfil de DTP do catalisador 0,5% Pt/Al_2O_3 utilizando 2 g de amostra (modificada de Kahlich, Gasteiger e Behm, 1997).

não tenham sido expostos ao CO antes da rampa de temperatura.

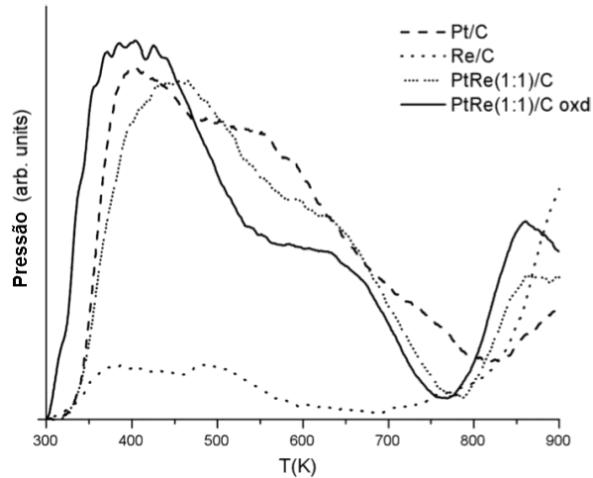


Figura 2.36: Perfil de DTP dos catalisadores Pt/C, Re/C e Pt-Re (1:1)/C utilizando 0,1 g de amostra (modificada de Kunkes et al., 2008).

A quantidade de CO dessorvida pelos catalisadores Pt/C, Re/C e PtRe (1:1)/C é consistente com a medida de CO obtida pela quimissorção estática a 300K. Os largos picos nos perfis de dessorção da Pt/C e PtRe/C indica que a energia de ativação para a dessorção de CO varia como uma função da cobertura de CO na superfície, que é normalmente vista para a Pt dispersa. O deslocamento do pico máximo para temperaturas maiores após a adição de rênio indica a formação de sítios de adsorção com alta energia de ligação de CO.

Quimissorção de CO para catalisadores à base de Ru

A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Os valores das entalpias de quimissorção equivalem ao de uma reação química (10 a 100 Kcal/mol) e ocorrem em temperaturas maiores que o ponto de ebulição do gás adsorvido. Dependendo do tipo de gás e do tipo de metal a quimissorção pode ser: dissociativa, associativa ou corrosiva.

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 conhecidos, 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 m^2 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 H_2 , CO e O_2 (Barrichello e Faro, 1995).

A adsorção de H_2 e CO têm 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 medidas 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 fisiadorado. Por subtração obtém-se a quantidade dos mesmos quimicamente adsorvida para cada valor de pressão. Para o cálculo da área metálica, foi utilizada a média destes valores e feita a consideração de que a estequiometria de quimissorção de CO é conhecida.

Zhang et al. (2004) a partir dos resultados de RTP encontraram que a redução a 573 K é suficiente para completar a transformação de precursores metálicos para o estado de valência zero para ambos os metais Pt e Ru. Dessa forma, essa temperatura (573 K) foi escolhida como temperatura de redução padrão para as amostras. A Tabela (2.7) apresenta a dispersão metálica, o tamanho de partícula médio determinado pela quimissorção de CO para as amostras monometálicas e por microscopia eletrônica para catalisadores de Pt-Ru.

52 2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

Tabela 2.7: Dispersão metálica e tamanho médio de partícula dos catalisadores de Pt-Ru (modificado de Zhang et al., 2004).

Catalisadores (razão de Pt/Ru)	Quimissorção de CO			TEM, d (nm)
	N_{ads} ($\mu\text{mol/g}$)	D (%)	d (nm)	
2 % Pt/XC72R	43,0	42	2,7	-
2 % Pt-0,52 % Ru/XC72R (2:1)	43,1	28	-	2,3
2 % Pt-1,03 % Ru/XC72R (1:1)	44,0	22	-	2,0
2 % Pt-2,03 % Ru/XC72R (1:2)	68,0	23	-	2,7
2wt% Ru/XC72R	63,5	32	3,9	-

Os autores admitiram que uma molécula de CO era quimissorvida em um átomo da superfície do metal. O valor médio do tamanho de partícula, d, foram calculados através das equações: $d (\text{nm}) = 1,03/D$ para a Pt e $d (\text{nm}) = 1,32/D$ para o Ru. Como observado na Tabela (2.7), a capacidade de CO adsorvido não mostra uma correlação progressiva com a quantidade de metal. Ao mesmo tempo, os catalisadores bimetálicos com razões Pt/Ru de 2:1 e 1:1 não modificam a quantidade de CO em comparação com o exemplo da Pt monometálica e o catalisador bimetálico com uma razão Pt/Ru de 1:2 mostrando um aumento moderado na capacidade de adsorção. Os tamanhos de partícula calculados para os catalisadores monometálicos através das medidas de adsorção indicam uma média de partícula metálica de 2nm para o catalisador de platina e uma média perto de 4nm para a amostra de Ru. Para determinar o tamanho de partícula metálica nos catalisadores bimetálicos, a microscopia de transmissão eletrônica (TEM) provou ser uma ferramenta muito útil.

Os três catalisadores com relações atômicas de Pt/Ru de 2:1, 1:1 e 1:2 apresentam uma dispersão uniforme elevada do tamanho das partículas e a morfologia com um diâmetro médio que varia de 2,0 a 2,7 nm. É importante notar que a evolução das quantidades de CO sobre os catalisadores bimetálicos não concide com o tamanho das partículas metálicas determinadas por TEM. Estes efeitos podem ser atribuídos à formação de uma liga Pt-Ru onde a estequiometria de adsorção de CO/M é diferente do valor 1 assumido para os catalisadores monometálicos.

Miyazawa et al. (2007) mediram a área da superfície de catalisadores suportados usando o método de Brunauer Emmett e Teller -BET (adsorção de N_2) com um instrumento Gemini (Micromeritics). O tamanho de partícula do metal e a dispersão do catalisador de Ru suportado em carbono foram estimados através das medidas de absorção irreversível do CO executadas na temperatura ambiente. A pressão do gás na adsorção de equilíbrio foi de aproximadamente 1,1 kPa e o peso da amostra era de aproximadamente 0,2 g. O volume morto do instrumento era de aproximadamente 60 cm^3 . Os resultados da caracterização dos catalisadores metálicos frescos são dados na Tabela (2.8). Antes da

2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol 53

adsorção do CO, o catalisador foi tratado sob fluxo de Argônio a temperatura de 473-773 K por 2 h, e reduzido sob o fluxo de hidrogênio a 393 K por 1h.

Tabela 2.8: Propriedades de vários catalisadores de Ru suportados em carbono ativo (modificado de Miyazawa et al., 2007).

Catalisadores	Área Superficial (m ² /g)	Temperatura de Pré-Tratamento	Dispersão
Ru5/C(I) ^a	254	573K, Ar	0,60
Ru5/C(II) ^a	521	573K, Ar	0,88
Ru5/C(III) ^a	629	573K, Ar	0,90
Ru5/C(IV) ^a	1046	573K, Ar	0,70
Ru5/C(V)	485	Nenhum	0,41

^a Ru foi empregnado do $RuNO(NO_3)_3$ e a quantidade carregada de Ru foi de 5%. C(I) corresponde ao Carbono Vulcum-XC72; C(II) ao Shirasagi DO-2; C(III) ao Shirasagi M; C(IV) ao Carboraffin; Ru/C (V) ao Wako.

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. Os catalisadores suportados em carbono, foram confeccionados na proporção 1:1 de Pt:M (M=Ru, Re, Os, Fe, Cu, Sn, Ir, Co, Ni e Rh). A quimissorção de CO e dispersões para Pt/C e catalisadores bimetálicos são mostrados na Tabela (2.9).

Tabela 2.9: Quimissorção de CO de catalisadores selecionados (Kunkes et al., 2009).

Catalisadores	Sítios ($\mu mol/g$)	CO/M	CO/Pt
Pt	107	0,42	0,42
PtRe	107	0,26	0,53
PtRu	90	0,13	0,27
PtOs	82	0,16	0,32
PtFe	50	0,10	0,20
PtCu	50	0,10	0,20
PtSn	58	0,11	0,23
PtIr	213	0,42	0,83

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 sugere que a adição de Re ou Os pode aumentar ligeiramente a média do tamanho de partícula da fase metálica.

Ni e Co absorvem CO a temperatura ambiente, mas tem sido observado que eles possuem baixas dispersões quando suportados em carbono, e isto é como se esses metais bloqueassem os sítios de adição de CO da mesma maneira que o Cu, Fe e Sn. Diante

54 2.5. Catalisadores e Caracterização destes usados na Reforma do Glicerol

destes fatos, além dos testes de desempenho e estabilidade, os autores consideraram os catalisadores PtRu/C, PtRe/C e PtOs/C bons candidatos para a integração do processo de reforma a vapor do glicerol com a reação de deslocamento (*water-gas shift*).

CAPÍTULO 3

Análise Termodinâmica do Processo de Reforma do Glicerol

Métodos para calcular a composição de equilíbrio para sistemas ideais e não-ideais envolvendo reações são classificados como estequiométricos e não-estequiométricos. Todos eles proporcionam uma solução para problemas industriais com algumas limitações. O método da Minimização da energia de Gibbs pode ser citado como um exemplo de um método não-estequiométrico (Lwin et al., 2000).

Este capítulo se concentra no cálculo da composição de equilíbrio dos componentes da reação de reforma em fase gasosa do glicerol. A análise foi feita considerando um sistema real e assumindo a equação de Peng-Robinson (Smith et al., 2000) para representar o comportamento da fase gasosa. Em consequência, diversos produtos intermediários e finais são considerados nas simulações, pois foram observados nos testes catalíticos, apesar de que em cada caso se observa o comportamento de um grupo de componentes. Além disso, o rendimento destes produtos depende de variáveis de processo tais como pressão do sistema, temperatura e composição dos reagentes. Dessa forma, a análise termodinâmica do equilíbrio foi feita para compreender os efeitos de tais variáveis na produção de compostos advindos da reforma do glicerol.

3.1 Aspectos Fundamentais e Modelagem Matemática

Existem dois métodos de modelagem do equilíbrio termodinâmico: o método estequiométrico que requer o mecanismo de reação claramente definido incorporando todas as reações químicas e espécies envolvidas. Enquanto, no método não-estequiométrico, o mecanismo ou espécies não são envolvidos, apenas temperatura, pressão e composição de alimentação do sistema são necessárias (Lwin et al., 2000).

O método não-estequiométrico é satisfatório para mecanismos de reações não tão claras como as de biomassa onde composições químicas precisas não são conhecidas.

A energia livre de Gibbs de um sistema, com temperatura e pressão fixas, pode ser expressa como uma combinação linear do potencial químico de cada componente no sistema com N componentes como mostra a Equação (3.1) (Smith et al., 2000):

$$G = \sum_{i=1}^N (\mu_i n_i) \quad (3.1)$$

Os elementos carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H) estão presentes em todos os produtos considerados neste estudo e consequentemente, somente C, H and O são usados no balanço material. O balanço material de cada elemento químico é descrito como:

$$\sum_{i=1}^N a_{ik} n_i = b_k, k = 1, \dots, M \quad (3.2)$$

onde: a_{ik} representa o número de moles do elemento k no componente i , e b_k representa o número de moles totais do elemento k nos reagentes iniciais.

A minimização da energia de Gibbs de um sistema, com temperatura e pressão fixas, é um problema de otimização com restrições. As restrições podem ser removidas com o método dos Multiplicadores de Lagrange (Vanderplaats, 1999). Por este motivo, escreve-se o Lagrangeano L como mostra a Equação (3.3):

$$L(n, \lambda) = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i + \sum_{k=1}^M \lambda_k b_k - \sum_{i=1}^N \lambda_k a_{ki} n_i \quad (3.3)$$

onde λ é um vetor não conhecido de M Multiplicadores de Lagrange, $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M)^T$.

Fazendo a derivada parcial do Lagrangeano em relação a n temos um conjunto de incógnitas desconhecidas $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M)^T$, cuja solução é representada pela Equação (3.4) e envolve a definição de potencial químico:

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = 0 = \mu_i + \sum_{k=1}^N a_{ik} \lambda_k \quad (3.4)$$

Dessa forma, acrescentando a definição do potencial químico à Equação (3.4), tem-se finalmente, a equação utilizada para encontrar a fração molar de cada componente (y_i) que os mantêm no equilíbrio termodinâmico:

$$\Delta G_{f_i}^0 + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i \frac{P}{P^0}) + \sum_{k=1}^N a_{ik} \lambda_k = 0 \quad (3.5)$$

onde: $G_{f_i}^0$ representa a energia de Gibbs padrão de formação, R a constante universal dos gases, y_i a fração molar de cada componente, $\hat{\phi}_i$ representa o coeficiente de fugacidade de cada componente e P^0 a pressão no estado padrão (1 atm).

$$\Delta G_{f_i}^0 = \Delta H_{f_0}^0 - T \Delta S_{f_0}^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (3.6)$$

onde: $\Delta H_{f_0}^0$ representa a variação de entalpia padrão de formação a temperatura de referência T_0 , $\Delta S_{f_0}^0$ representa a variação de entropia padrão de formação a temperatura de referência T_0 , ΔC_p^0 representa a variação da capacidade calorífica padrão de cada espécie a temperatura de referência T_0 .

As propriedades termodinâmicas utilizadas nas equações da modelagem termodinâmica foram obtidas de Reid et al., 1988 e Smith et al., 2000 e estas estão reunidas no Apêndice A.

Supondo que a fase gasosa é uma solução real, $\hat{\phi}_i$ é uma função de y'_i s e pode-se estimar uma equação que represente o coeficiente de fugacidade de cada componente (reagentes e produtos) presente na reação de reforma a vapor de glicerol. O modelo empregado para a estimação do coeficiente de fugacidade foi a equação de Peng Robinson (Smith et al., 2000), pois é ideal para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor bem como para sistemas de hidrocarbonetos e compostos polares, características estas que compõem o conjunto de moléculas a serem analisadas. Para componentes puros, a equação de Peng Robinson possui a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (3.7)$$

onde: v representa o volume específico, b e a representam parâmetros de repulsão e atração, respectivamente, em função da temperatura.

O parâmetro de repulsão b é expresso como:

$$b_i = \left(\frac{0,0778RT_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (3.8)$$

O parâmetro de atração a é:

$$a_i = a(Tc) \left(1 + fw_i \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right)^2 \quad (3.9)$$

onde:

$$a(Tc) = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.10)$$

fw é uma correlação que envolve o fator acêntrico ω para cada espécie i :

$$fw_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (3.11)$$

Para estender a equação de estado para uma mistura, a clássica regra de mistura de Van der Waals foi aplicada:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (3.12)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (3.13)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^2 (1 - k_{ij}) \quad (3.14)$$

onde k_{ij} é um parâmetro de interação binário, usualmente é obtido de dados experimentais, mas aqui é estimado com uma regra de mistura como recomendado por Prausnitz e Chueh (1968):

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci}V_{cj})^{0,5}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (3.15)$$

Introduzindo o fator de compressibilidade Z , a equação de estado de Peng Robinson pode ser reescrita como um polinômio de ordem três com Z aparecendo como variável independente. Dessa forma, temos:

$$Z^3 - (1 - B^*)Z^2 + (A^* - 2B^* - 3B^{*2})Z - (A^*B^* - B^{*2} - B^{*3}) = 0 \quad (3.16)$$

onde:

$$A^* = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (3.17)$$

$$B^* = \frac{b_m P}{RT} \quad (3.18)$$

Baseado na regra de mistura e no fator de compressibilidade Z , o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura pode ser apresentada como:

$$\hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B^*) - \frac{A^*}{2B^*\sqrt{2}} \left(\frac{2 \sum_i y_i a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \times \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B^*}{Z + (1 - \sqrt{2})B^*} \right) \quad (3.19)$$

onde: Z representa o fator de compressibilidade, T_c , P_c e V_c representam a temperatura, pressão e volume críticos, respectivamente e ω_i representa o fator acêntrico de cada espécie.

3.1.1 Descrição do Método de Solução

O método apresentado aqui é uma melhoria do método conhecido como Multiplicadores de Lagrange para resolver o problema da minimização da energia de Gibbs. Foi nomeado *Método de Substituição* e tem a vantagem das linearidades envolvidas no problema de Lagrange, visto que a programação não-linear apresenta complicações numéricas devido ao ajuste das estimativas iniciais ao problema da minimização ou ao fato das soluções não representarem um ótimo global.

Embora haja uma grande variedade de softwares para executar a minimização da energia de Gibbs (*Matlab*[®], *AspenPlus*[®], *AspenHysys*[®], *GAMS*[®], etc.), em alguns casos é impossível ter acesso total e irrestrito ao conjunto de equações do problema. Este trabalho apresenta uma adaptação do método de Lagrange para resolver um conjunto de equações não lineares ((3.5)).

De acordo com a equação (3.5), o último termo da equação, $\sum_{i=1}^N a_{ik} \lambda_k$ que será expandido, é o termo que envolve os multiplicadores de Lagrange, que são variáveis extras introduzidas no problema da minimização a fim de remover as restrições do problema de

otimização. Conseqüentemente, depois de ser expandido, teremos combinações lineares de a_{ik} , que representa o número de moles do elemento k no componente i com o termo λ_k , que são os Multiplicadores de Lagrange.

O Método de Substituição pode reduzir a ordem do problema removendo os multiplicadores de Lagrange através de substituições sucessivas. Além da redução de ordem, o problema se torna mais fácil de resolver porque as variáveis restantes no problema são fração mássica e o número total de moles, retirando então os multiplicadores de Lagrange, que podem assumir valores distantes da faixa entre 0 e 1. Entretanto, com softwares comerciais, onde todas as relações termodinâmicas envolvidas são incorporadas, aqui elas podem ser calculados para cada componente. As vantagens deste método sobre o método tradicional dos Multiplicadores de Lagrange são a exclusão dos Multiplicadores de Lagrange, a redução da ordem e a melhoria da solução do problema em que todas as variáveis são normalizadas para a mesma ordem de grandeza (entre 0 e 1).

A seção seguinte aplica as idéias apresentadas nesta seção a um problema simples de cinco componentes e mostra a idéia principal do Método de Substituição e como os Multiplicadores de Lagrange podem ser removidos, para facilitar a resolução de todo o problema da minimização da energia de Gibbs.

Exemplo de Aplicação do Método de Substituição

O objetivo neste exemplo é determinar a composição de cinco componentes (1-glicerol, 2-água, 3-monóxido de carbono, 4-dióxido de carbono, 5-hidrogênio) usando como reagentes glicerol e água em fase gasosa. O problema começa expandindo a Equação (3.5) para os cinco componentes como mostrado abaixo:

$$\begin{aligned}g_1 &= G_1 + RT \ln(y_1 \hat{\phi}_1 P) + 3y_6 + 8y_7 + 3y_8 \\g_2 &= G_2 + RT \ln(y_2 \hat{\phi}_2 P) + 2y_6 + y_8 \\g_3 &= G_3 + RT \ln(y_3 \hat{\phi}_3 P) + y_6 + y_8 \\g_4 &= G_4 + RT \ln(y_4 \hat{\phi}_4 P) + y_6 + 2y_8 \\g_5 &= RT \ln(y_5 \hat{\phi}_5 P) + 2y_7\end{aligned}$$

O problema é formado pela equação de balanço de massa para o carbono, hidrogênio e oxigênio. Isto é descrito pela Equação (3.2) usando o número de moles. As variáveis nas equações abaixo são frações e é uma transformação da Equação (3.2) apenas dividindo toda a equação pelo número total de moles.

$$g_6 = 3y_1 + y_3 + y_4 - (A_C/y_9)$$

$$g_7 = 8y_1 + 2y_2 + 2y_5 - (A_H/y_9)$$

$$g_8 = 3y_1 + y_2 + y_3 + 2y_4 - (A_O/y_9)$$

$$g_9 = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 - 1$$

A última equação é o balanço mássico total para todos os componentes envolvidos. Isto significa que a soma das frações mássicas de todos os componentes envolvidos é igual a um.

Como discutido anteriormente, a idéia principal é eliminar as variáveis que possuem os valores iniciais totalmente desconhecidos, isto é, os multiplicadores de Lagrange. Sabe-se que y_1 a y_5 são as frações molares dos componentes, enquanto y_6 a y_8 representam os Multiplicadores de Lagrange e y_9 o número de moles totais. As variáveis que correspondem às frações molares não podem ser isoladas devido ao logarítmico (operador não linear). Conseqüentemente, a única maneira é isolar as variáveis correspondentes aos Multiplicadores de Lagrange. A substituição começa isolando a variável y_7 na função g_5 , e depois substitui o valor de y_7 nas demais equações que contêm esta variável. Assim, a função g_5 e a variável y_7 são eliminadas do conjunto de equações original. Mantendo o mesmo raciocínio para as demais substituições, o sistema reduz-se a seis equações e seis incógnitas. A Figura (3.1) descreve o procedimento do método de substituição quando a Equação (3.5) é usada.

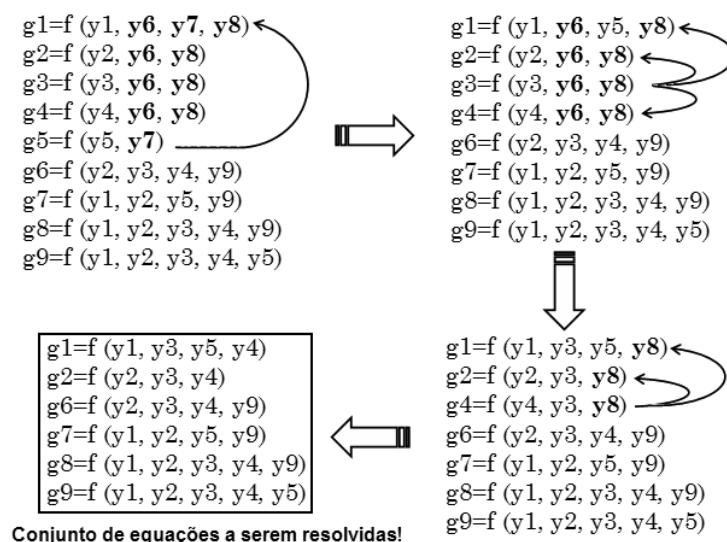


Figura 3.1: Exemplo do método de substituição aplicado para cinco componentes.

A resolução simultânea das equações foi executada usando a função fsolve (para en-

contrar os zeros de um sistema de n funções não-lineares de n variáveis através da modificação do método híbrido de Powell) do software *Scilab* com a tolerância de 1.10^{-10} . Após resolver o principal problema da exclusão dos Multiplicadores de Lagrange, faz-se a determinação dos mesmos. Com substituições simples nas equações originais encontra-se os Multiplicadores de Lagrange e calcula-se o valor mínimo para a energia de Gibbs.

3.1.2 Condições Operacionais e Cálculos no Equilíbrio

A metodologia foi aplicada considerando o processo de reforma a vapor da solução de glicerol. As condições iniciais tais como temperatura, pressão e composição dos reagentes foram definidas na primeira parte da implementação do código. As simulações foram feitas variando a pressão de 1 a 20 bar, a temperatura de 200 a 350°C e a composição mássica do glicerol foi fixada em 30%.

Os componentes usados na simulação foram: glicerol, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, etano, eteno, propeno, propano, acetaldeído, etanol, metanol, acetol, acroleína, acetona, propanodiol (1,2- e 1,3-), etíleno glicol, éter isopropílico e 1-propanol.

Um mecanismo mostrando as diversas reações do glicerol na obtenção de certos produtos de interesse comercial está exibido na Figura (3.2).

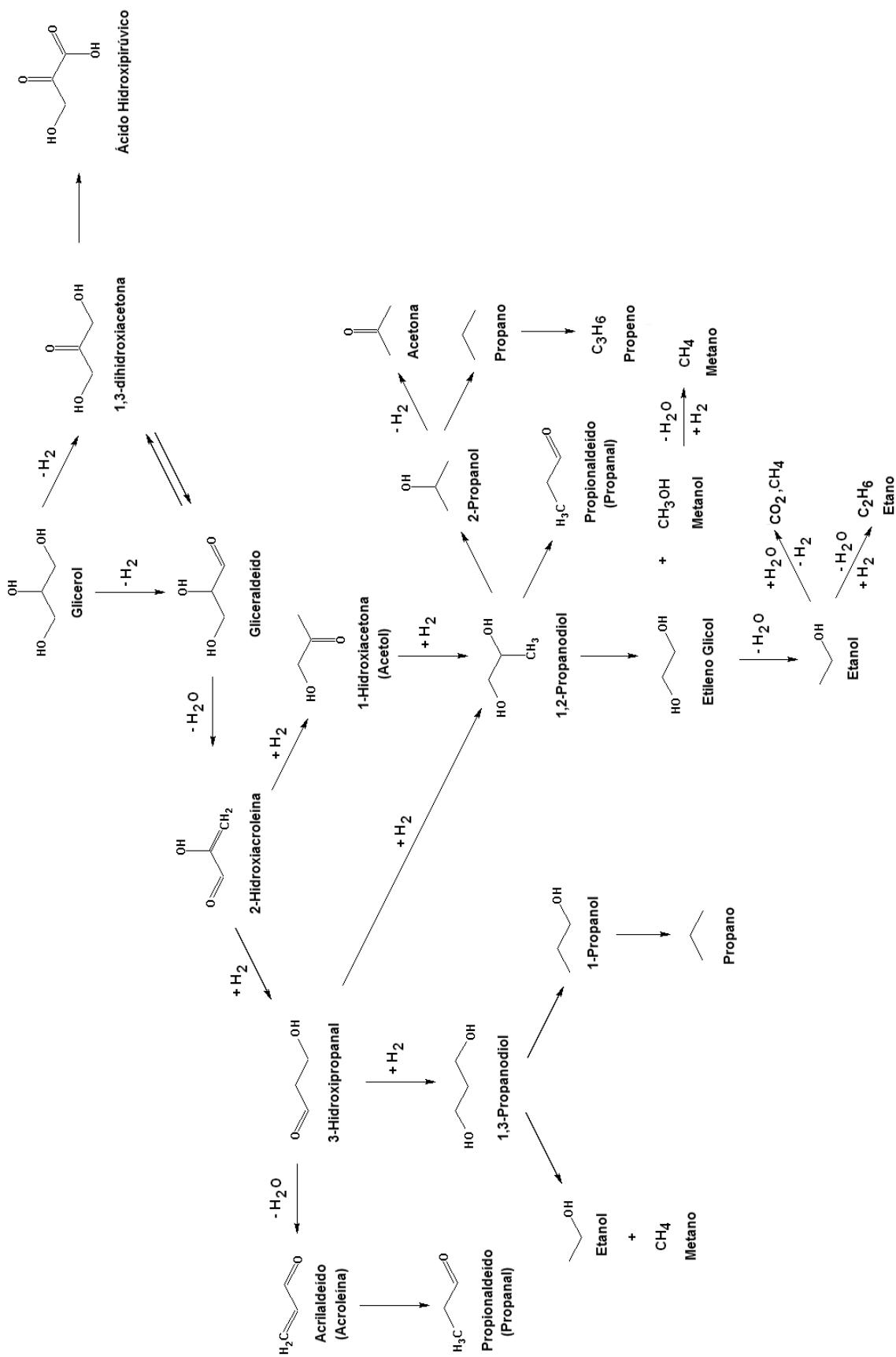


Figura 3.2: Possíveis reações químicas a partir do glicerol e obtenção de produtos de interesse comercial.

Quatro diferentes casos são apresentados no intuito de se avaliar em quais condições, no equilíbrio químico (T , P e composição de reagente), os produtos que são possivelmente obtidos pela reação e também aqueles de maior interesse comercial (mostrados no mecanismo de reação) são obtidos.

Para avaliar a importância de cada componente na composição do equilíbrio de uma possível reação de reforma de glicerol na fase gasosa, foram usadas as Equações (3.20) a (3.22) para calcular a conversão do glicerol e o rendimento dos outros produtos.

O cálculo do rendimento ou seletividade de cada componente i com carbono em sua composição foi feito pela Equação (3.20):

$$Y_i(\%) = \frac{nc_i N_i}{3N_{G0}} \cdot 100 \quad (3.20)$$

onde: nc_i representa o número de átomos de carbono em cada componente i . N_i representa o número de moles de cada componente i no equilíbrio químico. N_{G0} representa o número de moles de glicerol alimentado no sistema reacional.

O cálculo da conversão de glicerol foi feito através da Equação (3.21):

$$X_G(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N nc_i N_i}{3N_{G0}} \cdot 100 \quad (3.21)$$

O cálculo do rendimento ou seletividade de hidrogênio foi feito através da Equação (3.22):

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{N_{H_2}}{4N_{G0} + N_{A0}} \cdot 100 \quad (3.22)$$

onde: N_{H_2} representa o número de moles de hidrogênio que contém a mistura no equilíbrio termodinâmico. N_{A0} representa o número de moles de água alimentados ao sistema reacional.

3.2 Resultados e Discussões

A simulação do processo de reforma a vapor do glicerol foi feita através da solução numérica do modelo formado pelas Equações (3.1) a (3.16) utilizando o Método de Substituição proposto para minimizar a energia de Gibbs. A simulação completa considera 21 componentes que têm importância significativa como possíveis produtos do processo de reforma a vapor do glicerol. Para estas simulações, as composições são determinadas ao

mesmo tempo em que a energia de Gibbs é minimizada.

O método proposto permite uma melhoria na definição dos problemas que envolvem a minimização da energia de Gibbs devido à exclusão dos Multiplicadores de Lagrange. Além disso, o problema foi reduzido quanto ao número de equações e de incógnitas, o que é uma vantagem para as estimativas iniciais e para a convergência do método.

Embora os interesses se concentrem no comportamento das condições de reação no equilíbrio químico, foram dedicados iguais estudos com relação ao método de resolução para a minimização da energia de Gibbs. Assim, as influências da pressão e da temperatura na composição foram avaliadas e os resultados mais importantes estão apresentados nos **casos de 1 a 4**. Em todas as condições de entrada avaliadas (temperatura, pressão e composição molar) e em todos os casos, **a conversão do equilíbrio para o glicerol foi de 100%**.

Em todos os casos, considerando mudanças na pressão e mantendo a composição do glicerol como 30% em massa, os valores escolhidos de temperatura para a simulação obedeceram ao limite do estado de transição da fase gasosa para a fase líquida (ponto de bolha), a fim de garantir que todos os produtos estivessem necessariamente na fase gasosa.

Caso 1: Análise dos produtos contendo três, dois e um carbono:

No intuito de analisar a influência dos produtos possivelmente presentes na reação e dos principais produtos comerciais, os seguintes componentes foram adotados: glicerol, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, etano, eteno, propeno, propano, acetaldeído, etanol, metanol, acetol, acroleína, acetona, etileno glicol, propanodiol (1,2- e 1,3-), éter isopropílico e 1-propanol.

Através das simulações percebe-se que em todas as situações de variação de temperatura e pressão **na presença de hidrogênio como reagente** na razão glicerol/hidrogênio igual a 1, obtém-se um resultado de **100% de rendimento a metano**. No entanto, nas situações de reação do glicerol **sem a presença de hidrogênio como reagente**, observa-se grande presença de **dióxido de carbono e metano**. Ainda considerando a ausência de hidrogênio como reagente, observa-se também pequenas quantidades de **monóxido de carbono**, somente nas simulações com temperaturas altas (350°C) e pressões baixas (1 bar) para a composição mássica de glicerol alimentada de 30%, como mostrado pelas Figuras (3.3) a (3.6).

Através da Figura (3.3) observa-se que temperaturas maiores próximas a 350°C e pressão baixa como 1 bar favorece o rendimento de dióxido de carbono, na concentração

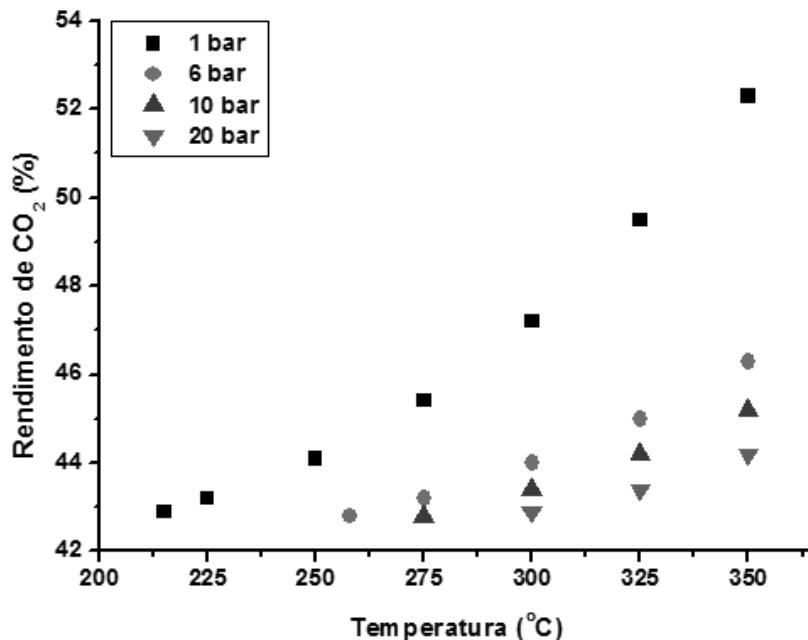


Figura 3.3: Rendimento de dióxido de carbono a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

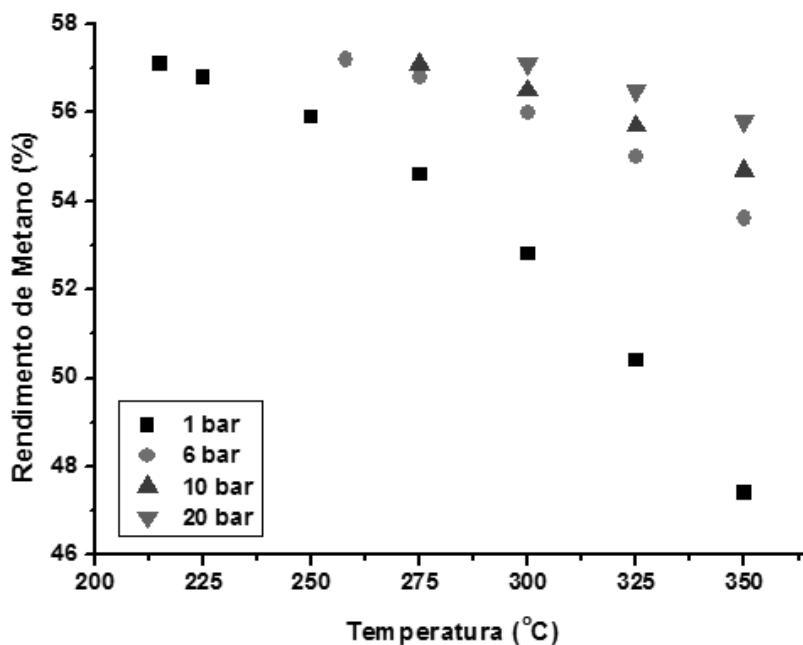


Figura 3.4: Rendimento de metano a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

mássica de glicerol de 30%. Com relação à Figura (3.4) observa-se um comportamento contrário, em que o rendimento de metano é favorecido em temperaturas baixas próximas de 200°C e pressões maiores para a composição mássica do glicerol de 30%. O rendimento

do metano igualmente diminui com o aumento na temperatura, entretanto, uma pressão mais elevada favorece a sua formação. Enquanto a temperatura aumenta, a quantidade de água e de CH_4 diminuem com aumento do CO , do CO_2 e do H_2 . Isto pode ser atribuído à reação do vapor do metano para produzir o CO ou o CO_2 e o H_2 como dado pelas Equações (3.23) e (3.24):

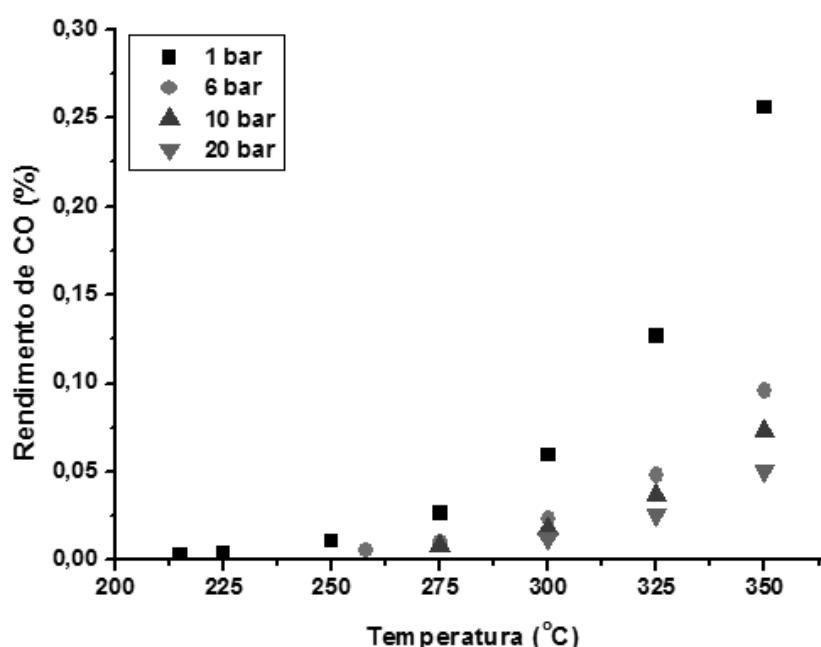
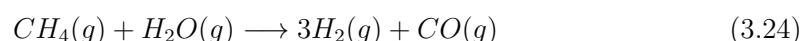
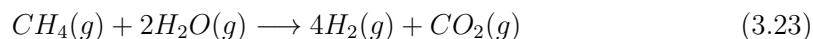


Figura 3.5: Rendimento de monóxido de carbono a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

Observa-se também a presença de monóxido de carbono (Figura (3.5)) em temperaturas maiores próximas a 350°C e pressão baixa como 1bar, na concentração mássica de glicerol de 30%. Apesar dos baixos valores de rendimento de monóxido de carbono, observa-se que o perfil aumenta com o aumento da temperatura e com a redução da pressão. Com relação ao rendimento de hidrogênio (Figura (3.6)) observa-se o mesmo comportamento, em que o rendimento é favorecido em temperaturas altas próximas de 350°C e pressão de 1 bar para a composição mássica do glicerol de 30%.

O monóxido de carbono também pode reagir com a água - reação de *water gas shift* (Equação (3.25)) produzindo dióxido de carbono e hidrogênio e, também pode reagir com

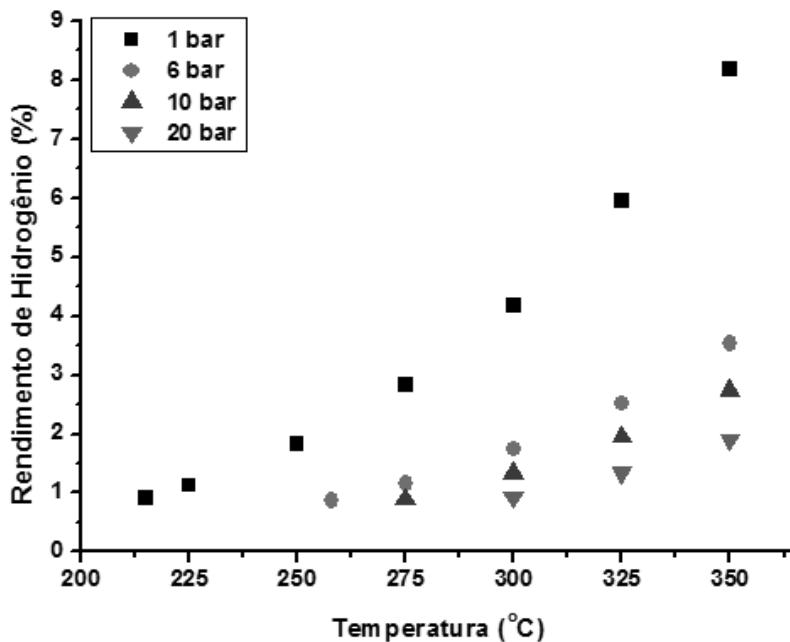
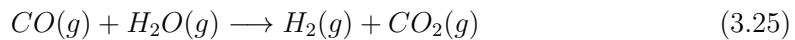


Figura 3.6: Rendimento de hidrogênio a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

o hidrogênio produzido - reação de metanação (Equação (3.26)) para formar metano e água.



Caso 2: Análise de todos os compostos sem a presença dos produtos contendo um carbono:

No intuito de analisar a influência dos produtos CO , CO_2 e CH_4 devido à forte presença demonstrada pelos mesmos no caso 1 e as condições favoráveis à formação de outros produtos de maior valor, simulações foram realizadas com os seguintes componentes: glicerol, água, hidrogênio, etano, eteno, propeno, propano, acetaldeído, etanol, metanol, acetol, acroleína, acetona, propanodiol (1,2- e 1,3-), etileno glicol, éter isopropílico e 1-propanol.

Através das simulações percebe-se que em todas as situações de variação de temperatura e pressão **na presença de hidrogênio como reagente** na razão glicerol/hidrogênio igual a 1, o resultado mostra aproximadamente **100% de rendimento a etano**. No en-

tanto, nos casos de reação do glicerol com **ausência de hidrogênio**, observa-se grande presença de **acroleína e acetol**. A acroleína foi observada em maior quantidade nos casos temperaturas altas (aproximadamente 350°C) e em pressões baixas como 1 bar na composição mássica de glicerol de 30%. O acetol, no entanto, foi observado em maior quantidade em temperaturas próximas de 300°C e pressões maiores como 20 bar, como mostra as Figuras (3.7) e (3.8).

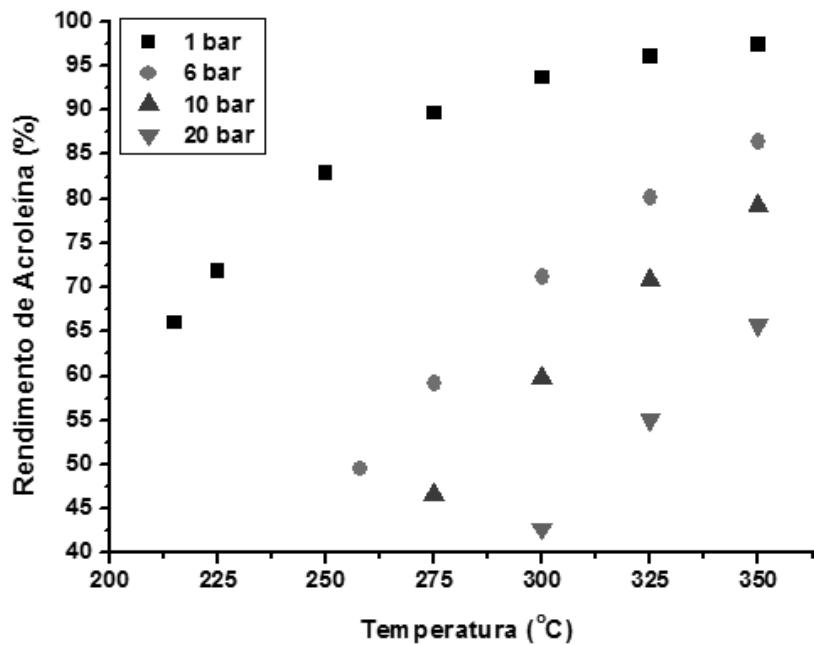


Figura 3.7: Rendimento de acroleína a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

Observa-se na Figura (3.7) que o rendimento de acroleína aumenta com o aumento da temperatura e com a redução da pressão.

Observa-se na Figura (3.8) que o rendimento de acetol diminui com o aumento da temperatura, mas aumenta com o aumento da pressão.

Caso 3: Análise de todos os compostos sem a presença dos produtos contendo dois e um carbono:

No intuito de analisar a influência dos produtos acroleína e acetol devido à forte presença demonstrada pelos mesmos no caso 2, simulações foram realizadas com os seguintes componentes: glicerol, água, hidrogênio, propeno, propano, acroleína, acetona, propanodiol (1,2- e 1,3-), éter isopropílico e 1-propanol.

Através das simulações percebe-se que em todas as situações de variação de tempera-

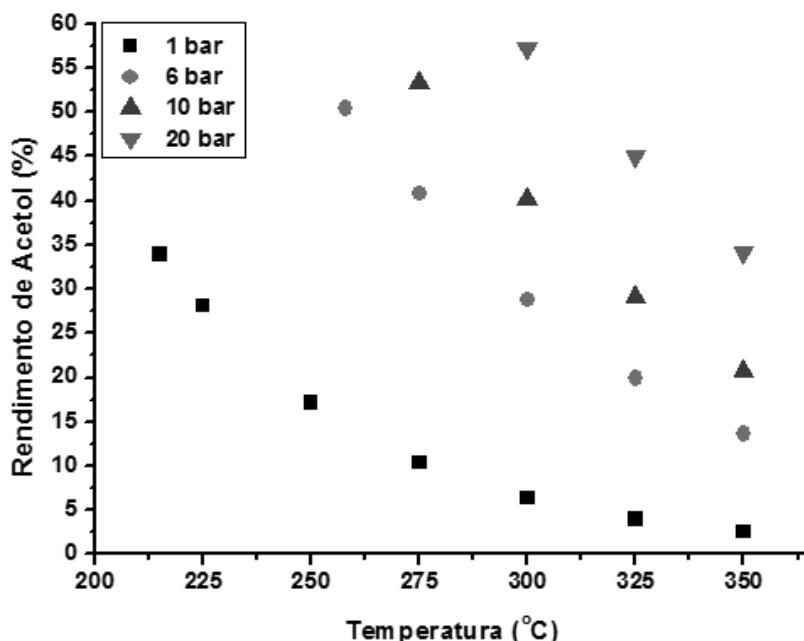


Figura 3.8: Rendimento de acetol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

tura e pressão **na presença de hidrogênio como reagente** na razão glicerol/hidrogênio igual a 1, o resultado mostra aproximadamente **100% de rendimento a propano**. No entanto, nos casos de reação do glicerol **na ausência de hidrogênio como reagente**, observa-se grande presença de **acroleína e acetol**, como mostra as Figuras (3.9) e (3.10).

O rendimento de acroleína foi observado em maiores quantidades nas simulações com temperaturas altas (aproximadamente 350°C) e em baixas pressões (1 bar) na composição mássica de glicerol alimentada de 30% (Figura (3.9)). No entanto, o rendimento de acetol mostrado na Figura (3.10) apresenta maiores quantidades nas condições de altas pressões como 20 bar e também altas temperaturas.

A desidratação da glicerina pode ocorrer de dois modos. A desidratação da hidroxila central do glicerol leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. A desidratação da hidroxila terminal leva à hidroxiacetona, também conhecida como acetol (Figura (3.11)).

No intuito de comprovar o comportamento dos resultados termodinâmicos, Corma et al., 2008, obtiveram acroleína através de uma reação em fase gasosa da mistura de glicerol e água com catalisadores de zeólita, obtendo seletividades de acroleína em torno de 60% em diferentes condições de temperatura, percentagem mássica de glicerol, vazão de alimentação da solução reacional, dentre outros. Observa-se que quando se mantêm uma percentagem mássica de glicerol de 50% na alimentação e aumenta-se a temperatura

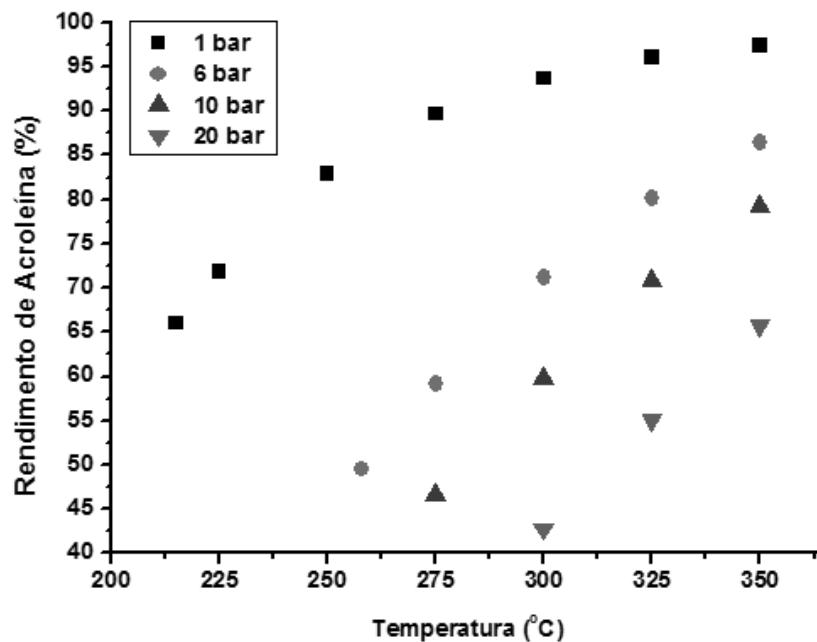


Figura 3.9: Rendimento de acroleína a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

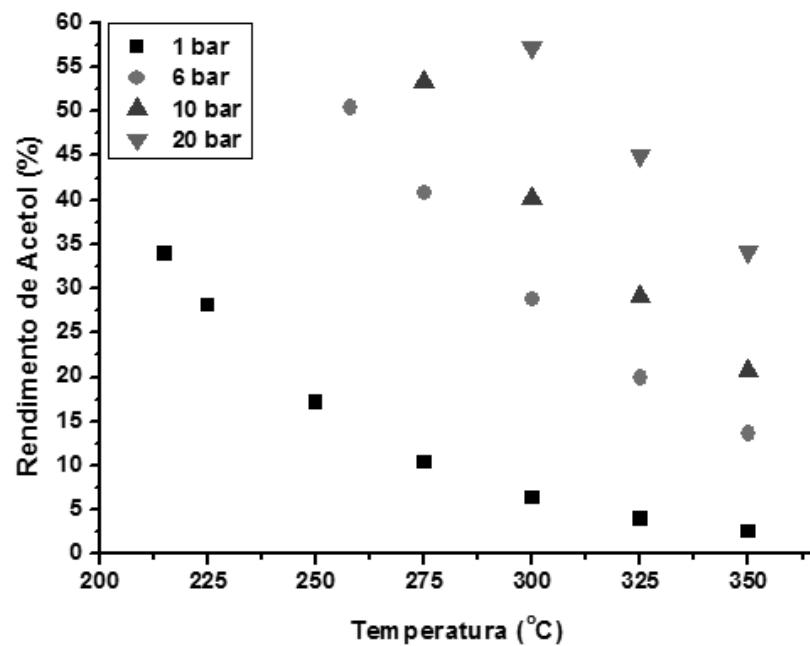


Figura 3.10: Rendimento de acetol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30%, com variações na pressão e temperatura.

de 290 a 350°C, a seletividade de acroleína aumenta tal como a termodinâmica prevê independente do tipo de reação empregado.

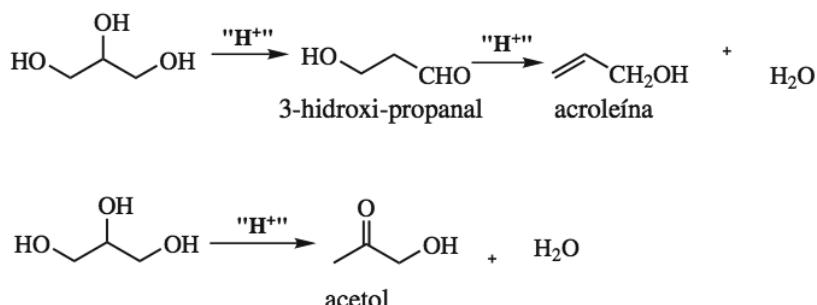


Figura 3.11: Desidratação da glicerina (Mota et al., 2009).

Existem diversas patentes sobre a desidratação do glicerol em fase gasosa (Zhou et al., 2000). Schwenk et al., 1933 relataram um rendimento da acroleína de mais de 80% em mol usando fosfato de Cu ou Li como catalisadores em temperatura de 573-873 K. Uma patente mais recente da Degussa (Haas et al., 1994) reivindicou que a reação possa ser conduzida em 513-623 K na presença de um catalisador ácido.

Zhou et al. (2007) mostram um esquema com diferentes caminhos de hidrogenólise do glicerol (Figura (3.12)). A hidrogenólise dos dois grupos hidroxila primários rendem 1,2-propileno glicol, depois 2-propanol, e eventualmente propano. O 1,3-propileno glicol poderia ser formado primeiro, e então, a remoção consecutiva do 1-propanol e propano. Se o grupo hidroxila primário e secundário é mais facilmente reduzido tudo depende dos diferentes sistemas de catalisadores e condições reacionais. A quebra catalítica de -OH com metais nobres sob condições redutíveis usualmente favorece a redução de grupos hidroxila primários do que grupos secundários. As hidroxilas terciárias são quebradas mais rápido do que as secundárias, mas muito provável devido aos diferentes mecanismos (ou seja, a substituição nucleofílica unimolecular). A redução de hidroxilas alternadas primária-secundária-primária é obviamente pouco susceptível de ocorrer.

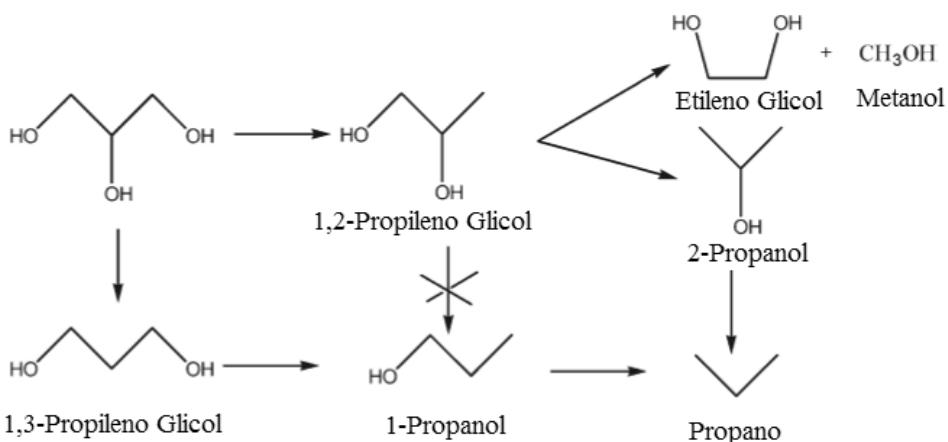


Figura 3.12: Rotas teóricas para a hidrogenólise do glicerol (Zhou et al., 2007).

Os resultados termodinâmicos mostram que no equilíbrio a reação de hidrogenação do glicerol fornece alto rendimento a propano em todas as condições de temperatura e pressão propostas, certamente advindo do 1-propanol e do 1,3-propileno glicol formados anteriormente e também presentes na simulação.

Caso 4: Análise dos principais produtos de interesse comercial:

Para mostrar quais são as condições operacionais favoráveis para se obter apenas produtos de interesse comercial a partir das diversas reações do glicerol, foram feitas simulações apenas com os componentes: glicerol, água, hidrogênio, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, acroleína, etileno glicol, metanol, éter isopropílico e etanol.

Como há uma carência de dados termodinâmicos na literatura de compostos tais como diglycerol, triglycerol e outros monômeros precursores à formação de polímeros, fez-se a escolha de um produto como o éter isopropílico, usado para representar tais moléculas que são indicadores da reação de dimerização do glicerol levando à produção de produtos formadores de coque.

Através das simulações percebe-se que em todos os casos de **ausência de hidrogênio como reagente** (todas as temperaturas e pressões) o resultado fornece **100% de rendimento a acroleína**. No entanto, **nos casos de reação de hidrogenação do glicerol com razão glicerol/hidrogênio igual a 1**, observa-se **etanol com valores maiores que 99,6%** em quase toda a faixa de temperatura e pressão testadas (Figura (3.13)) na composição mássica de glicerol de 30%.

O rendimento de etanol apresenta um máximo em 200°C e 1 bar na composição mássica de glicerol alimentado de 30%. Para as temperaturas testadas, observa-se a influência da pressão no rendimento somente nos valores de temperatura altos e somente para a pressão de 1 bar. Uma redução do rendimento é observada à medida que a temperatura e a pressão diminuem.

Miyazawa et al. (2006) demonstraram que quando o Ru ativo, suportado em carbono é usado em combinação com uma resina tal como a Amberlyst 15, ele pode exibir alta atividade na hidrogenólise do glicerol sob condições de reação média (393K e 4MPa ou 8MPa de H_2) do que outros sistemas de catalisadores bifuncionais metal-acido tal como zeólitas, zircônia sulfonada, H_2WO_4 e H_2SO_4 líquido. O catalisador de Ru/C mostrou maior conversão do que Rh/C, Pd/C e Pt/C. Entretanto, a seletividade de produtos de quebra foi maior sob Ru/C, com a desidratação do glicerol a hidroxiacetona sendo catalisada por catalisadores ácidos. A subsequente hidrogenação de hidroxiacetona no catalisador metálico leva a 1,2-propileno glicol. No entanto, o grupo OH com Ru/C pode

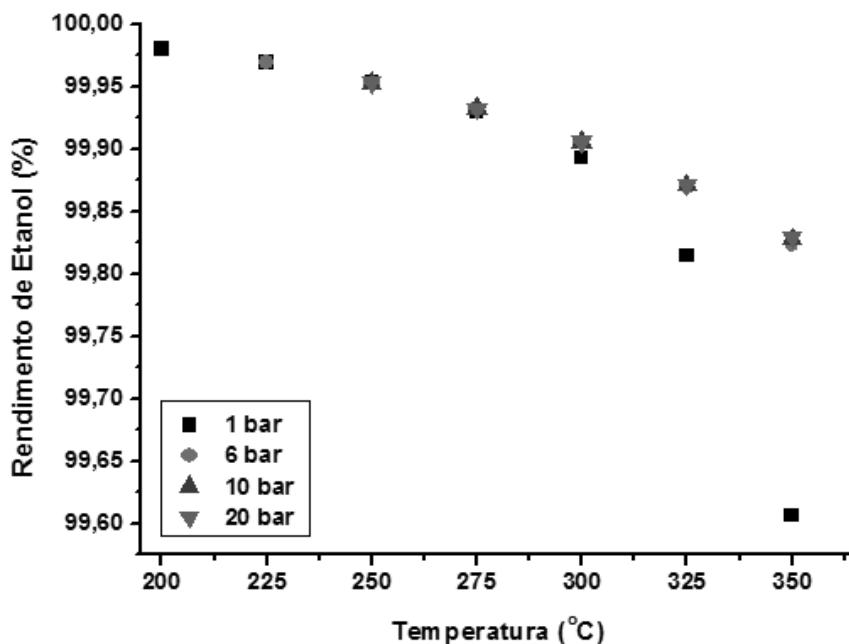


Figura 3.13: Rendimento de etanol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30% e razão $H_2/glycerol$ igual a 1, com variações na pressão e temperatura.

também catalisar a desidratação do glicerol a hidroxipropionaldeído, que pode ser convertido em 1,3-propileno glicol e outros produtos de degradação através de subsequentes hidrogenações, tais como etanol, 1-propanol e metano (Figura (3.14)).

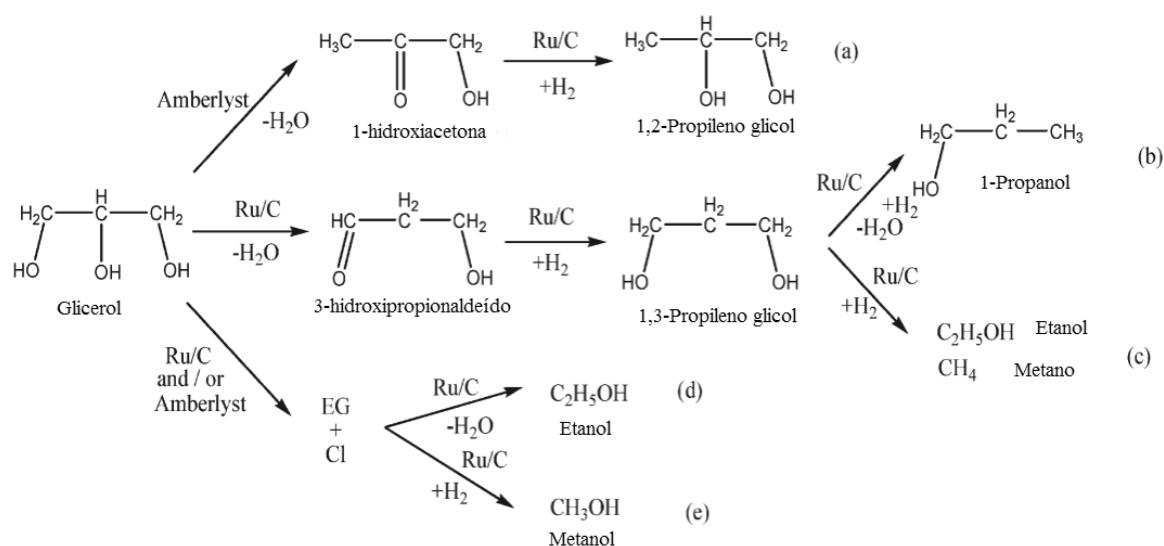


Figura 3.14: Esquema das reações de hidrogenólise e degradação do glicerol (Miyazawa et al., 2006).

Quando aumentou-se a quantidade de alimentação de H_2 para uma **razão glice-**

rol/hidrogênio igual a 2, o equilíbrio químico dos compostos analisados alterou-se, passando a apresentar uma grande produção de éter **isopropílico** e uma pequena quantidade de etanol (Figuras (3.15) e (3.16)).

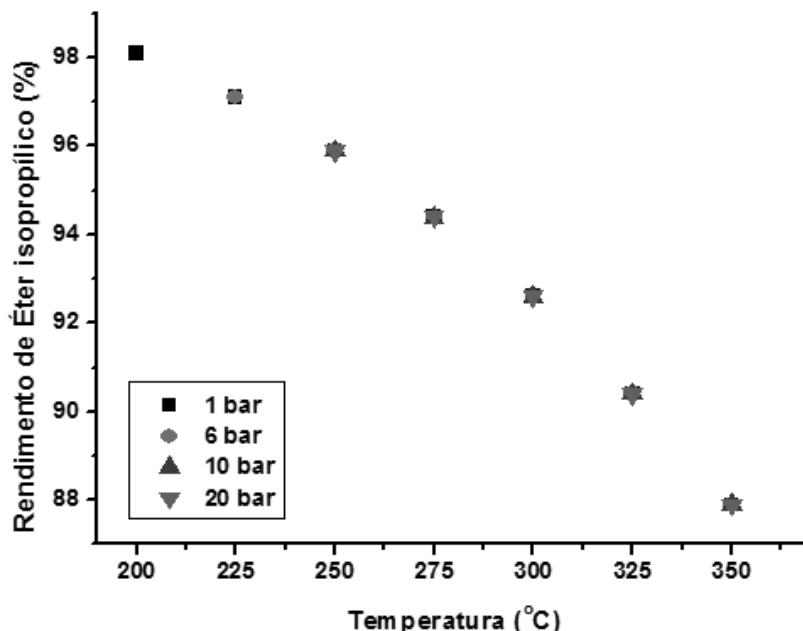


Figura 3.15: Rendimento de éter isopropílico a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30% e razão $H_2/glycerol$ igual a 2, com variações na pressão e temperatura.

Observa-se que o rendimento do éter isopropílico diminui com o aumento da temperatura e não houve influência da pressão. Um comportamento contrário é observado no rendimento do etanol que aumenta com o aumento da temperatura e também não houve nenhuma influência da pressão do sistema sobre o perfil.

Mota et al. (2009) diz que a oligomerização do glicerol leva a éteres com potencial aplicação como surfactantes não iônicos de ampla aplicação em cosmética e na indústria alimentícia. O tratamento do glicerol com catalisadores básicos em temperaturas da ordem de 200°C leva a misturas de diglicerol, triglicerol e outros oligômeros. Em geral, a hidroxila primária é mais reativa e, normalmente, o dímero advindo da reação entre elas é o produto principal. Entretanto, também ocorre formação dos éteres advindos da condensação entre hidroxilas primária-secundária, secundária-secundária e até mesmo éteres cíclicos (Figura (3.17)). Em geral, catalisadores homogêneos, como hidróxidos e carbonatos de sódio e potássio, apresentam melhores rendimentos nos poliglicerois, mas o emprego de catalisadores heterogêneos básicos, tais como resinas de troca iônica, zeólitas trocadas com cátions alcalinos e sílica mesoporosa, tem crescido nos últimos tempos. O uso de catalisadores heterogêneos pode alterar a seletividade dos poliglicerois formados,

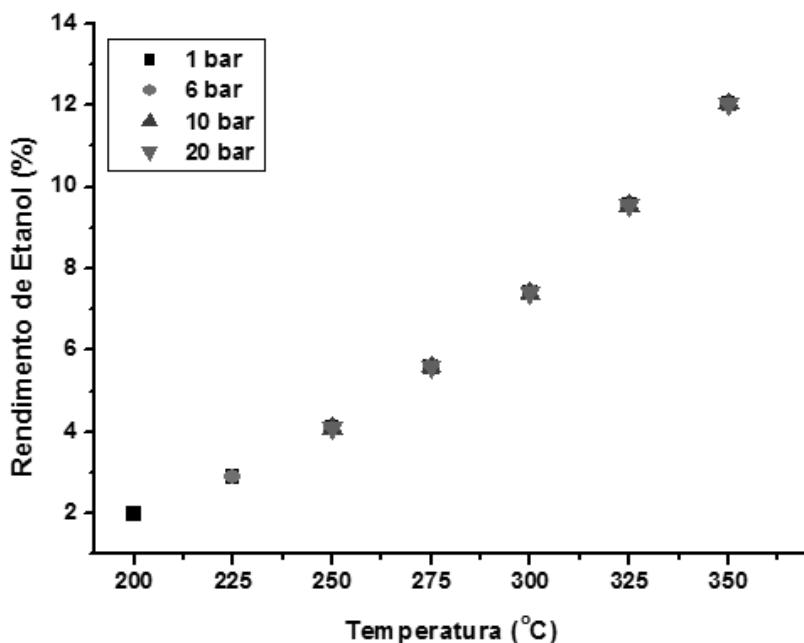


Figura 3.16: Rendimento de etanol a uma composição mássica de glicerol constante na alimentação e igual a 30% e razão $H_2/glycerol$ igual a 2, com variações na pressão e temperatura.

levando à maior seletividade no éter advindo da condensação com a hidroxila secundária do glicerol.

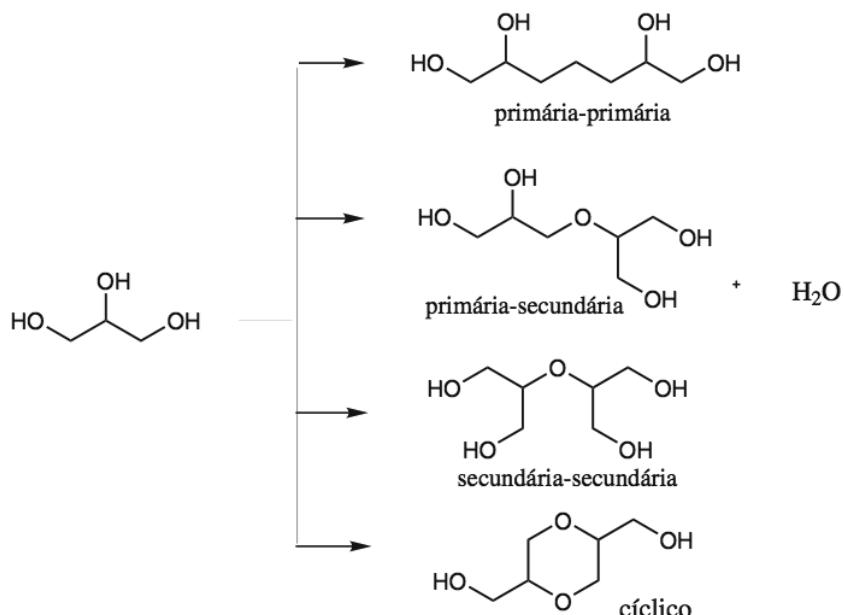


Figura 3.17: Possíveis produtos de dimerização do glicerol (Mota et al., 2009).

O glicerol tem um papel tradicional na produção de diversos tipos de polímeros, alguns

dos quais são comercialmente disponíveis. As reações de eterificação podem converter glicerol em poliglycerol (PG) e poliglycerol éster, cujo uso tem sido sugerido em surfactantes biodegradáveis, lubrificantes, cosméticos, aditivos de alimentos, etc. Os poliglyceróis e éster de poliglycerol são obtidos da oligomerização do glicerol e a esterificação ou transesterificação de oligômeros com ácidos gordurosos ou ésteres metílicos. De acordo com Zhou et al. (2007), normalmente, as reações são feitas na presença de catalisadores homogêneos tal que uma mistura de poliglyceróis, bem como uma mistura de ésteres possam ser sintetizadas (Figura (3.18)). Além dos poliglyceróis lineares, os polióis ramificados assim como os compostos heterocíclicos oxigenados podem ser obtidos das reações da ciclização do glicerol e acroleína pela desidratação do glicerol.

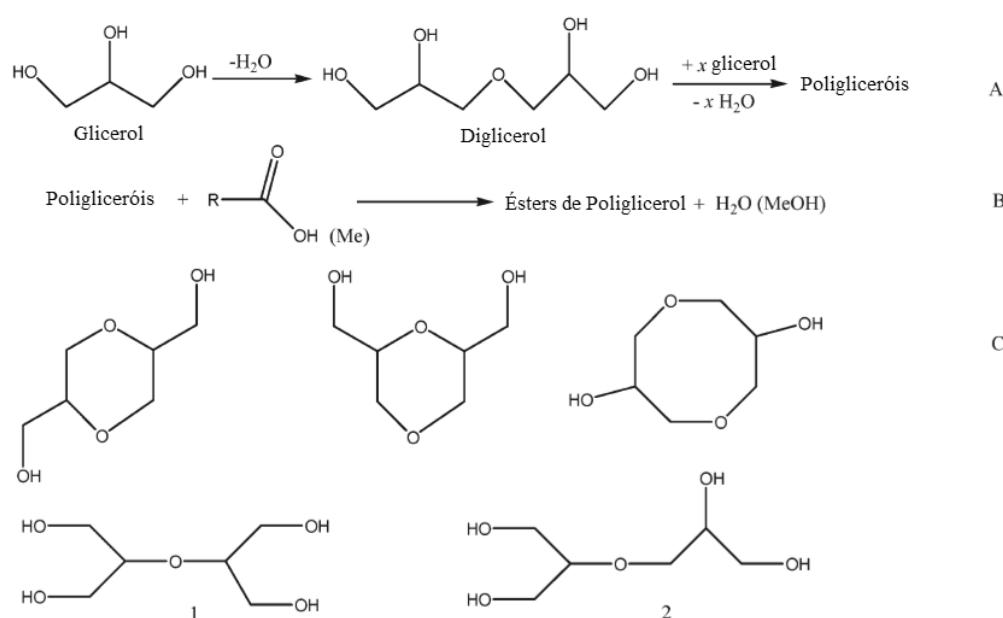


Figura 3.18: (A) Oligomerização do glicerol, (B) Esterificação do poliglycerol, (C) Alguns exemplos dos isômeros di- e triglycerol (1 e 2 são isômeros lineares do diglycerol) (Zhou et al., 2007).

As substâncias acetol e acroleína estão ligadas a precursores de moléculas de polimerização (como mostra os mecanismos da revisão bibliográfica). Sem a presença de hidrogênio há uma tendência à formação de moléculas que possuem carbonila tal como o acetol e tais como as moléculas precursoras da formação de coque e de poliglycerol. Portanto devem-se evitar as condições que podem propiciar essa formação, para isso, deve-se utilizar o hidrogênio como reagente, para que não haja desativação dos catalisadores a serem usados.

Diante disso, usar pressões altas favorece reações de polimerização, o que se deve evitar. Portanto, recomenda-se usar pressões relativamente baixas para evitar muita quebra de ligação, pois o intuito é obter no máximo moléculas de três carbonos, evitando

reações de polimerização e principalmente a formação de coque.

Cataliticamente, no mecanismo de condensação aldólica, não há sítios para decompor o hidrogênio, às vezes é um sítio ácido ou uma adsorção direta. Já numa hidrogenólise, que é a reação que leva a acetol, a propileno glicol e posteriormente ao metanol, necessita-se destes sítios de hidrogênio, e como se tem muito hidrogênio, não haverá a quebra de hidrogênio, favorecendo outras reações. Em nenhum momento as reações que geram o poliglicerol envolvem hidrogenação ou desidrogenação, então, a princípio o hidrogênio alimentado vai influenciar as outras reações (favorecendo a condensação) e não as de polimerização. Isso também pode ser justificado pelo fato de que no início da reação, ainda não se tem nenhum hidrogênio, no entanto, quando a reação se inicia e forma muito hidrogênio, tem-se uma concentração alta de hidrogênio. E essa concentração inicial de H_2 provavelmente começa com uma atividade alta, formando muito H_2 e ele começa a inibir as reações de quebra, favorecendo a condensação aldólica. É como se em determinado momento, houvesse o preenchimento do próximo sítio ou a seqüência da reação com uma grande concentração de hidrogênio.

Dessa forma, deve-se atentar às condições reacionais, pois se o intuito é uma reação que irá produzir hidrogênio, mas sabe-se que se aumentar a atmosfera de hidrogênio, prejudica-se as reações de hidrogenólise e favorece as de condensação com a formação do éter. Sabe-se que para obter o éter deve-se desidratar e hidrogenar, ao contrário de moléculas como o diglycerol que basta desidratar e não se precisa de hidrogênio. Para obter o éter isopropílico, primeiro há a formação do diglycerol, onde há vários -OH que se desidrata e hidrogena. Talvez se fosse possível simular o diglycerol, não seria preciso a adição de muito hidrogênio para a sua formação, mais ainda porque a água de certa forma atrapalha na obtenção do éter, porque tem que desidratar e depois hidrogenar. Assim, necessita-se de muita água e menos hidrogênio para evitar a produção do éter.

CAPÍTULO 4

Testes Catalíticos do Processo de Reforma a Vapor do Glicerol

Estudos teóricos e experimentais tem demonstrado que o calor de adsorção de CO em catalisadores a base de platina pode diminuir pela formação de ligas metálicas. Entretanto, as ligas podem também alterar as características das quebras de ligações C-C e C-O, resultando em uma menor atividade de reforma e/ou seletividade (Kunkes et al. (2009)).

Após o estudo de Soares et al. (2006) e Kunkes et al. (2009) sobre a reação de reforma do glicerol usando catalisadores tanto mono quanto bimetálicos a base de platina, suportados em carbono, neste trabalho foram escolhidos para o estudo da mesma reação de reforma do glicerol, os catalisadores de Ru/C, Pt/C e PtRu/C, no intuito de observar o comportamento dos mesmos diante a atividade da reação e a seletividade a determinados produtos de maior valor no mercado, usando temperaturas de reação baixas comparado à reações de reforma tradicionais; pressões relativamente baixas (6 bar) e altas (20 bar), dependendo do que se pretende avaliar e uma quantidade mássica de solução de glicerol de 30% (definida mediante a intenção de ter uma continuidade com relação ao trabalho de Soares et al., 2006).

De acordo com o que foi estudado através da análise termodinâmica (Capítulo 3), fez-se alguns testes preliminares com catalisadores comerciais tais como 5%Pt/C e 10%Ru/C (tanto mono e bimetálicos) no intuito de verificar o comportamento destes diante das condições experimentais obtidas através da termodinâmica e da literatura. Após estes

testes, seguiram-se para a análise de catalisadores próprios tais como Pt/C, Ru/C e os bimetálicos com uma quantidade de metal menor, tanto para a platina quanto para o rutênio, pois são metais muito caros. Através de um estudo fundamental destes catalisadores, verificou-se que seria melhor trabalhar com uma pressão um pouco acima da atmosférica e com alimentação de hidrogênio como reagente para que não houvesse somente formação de CO e hidrogênio e também porque se observou uma desativação do catalisador de Ru/C sem hidrogênio como reagente. Na avaliação do tamanho de partícula optou-se trabalhar com pressões mais baixas (6 bar), no intuito de reduzir a conversão do glicerol (X_G^{T2}) e ter uma maior sensibilidade à seletividade com a variação do tamanho de partícula metálica.

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Reagentes Utilizados na Preparação dos Catalisadores

Nos testes catalíticos foram utilizados catalisadores comerciais (5%Pt/C; 10%Ru/C e 5% $PtRu/C(2 : 1)$) e também catalisadores preparados no laboratório (2%Pt/C; 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2% $PtRu/C(1:1)$; 2% $PtRu/C(2:1)$ e 2% $PtRu/C(1:2)$). Para a preparação destes foram necessários os seguintes reagentes:

- Solução de ácido hexacloroplatínico IV hexa-hidratado ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) fornecido pela Vetec contendo 37,5% de Pt;
- Solução de nitrosil nitrato de rutênio III ($RuNO(NO_3)_3$) fornecido pela Strem Chemicals contendo 31,5% de Ru;
- Carbono Black Vulcan XC-72R (suporte) com área superficial específica de $254\ m^2/g$ e tamanho de partícula de 30nm, fornecido pela Cabot Corp.

4.1.2 Gases e Reagentes Utilizados no Teste Catalítico e nas Técnicas de Caracterização Catalítica

Os materiais utilizados durante o procedimento experimental foram:

- Glicerol fornecido pela Aldrich (pureza de 99,5%);
- Água destilada e deionizada (pH aproximadamente neutro);

- Hidrogênio fornecido pela White Martins (pureza 99,9%);
- Argônio fornecido pela White Martins (pureza 99,9%);
- Hélio fornecido pela White Martins (pureza 99,99%);
- Ar sintético fornecido pela White Martins (pureza 99,9%);
- Mistura 2% H_2 /Ar fornecido pela White Martins (pureza 99,9%).

4.1.3 Equipamentos Utilizados no Sistema Reacional

A primeira etapa na elaboração do projeto de reforma a vapor do glicerol sob pressão consistiu da construção da unidade experimental no Laboratório de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como mostra a Figura (4.1).

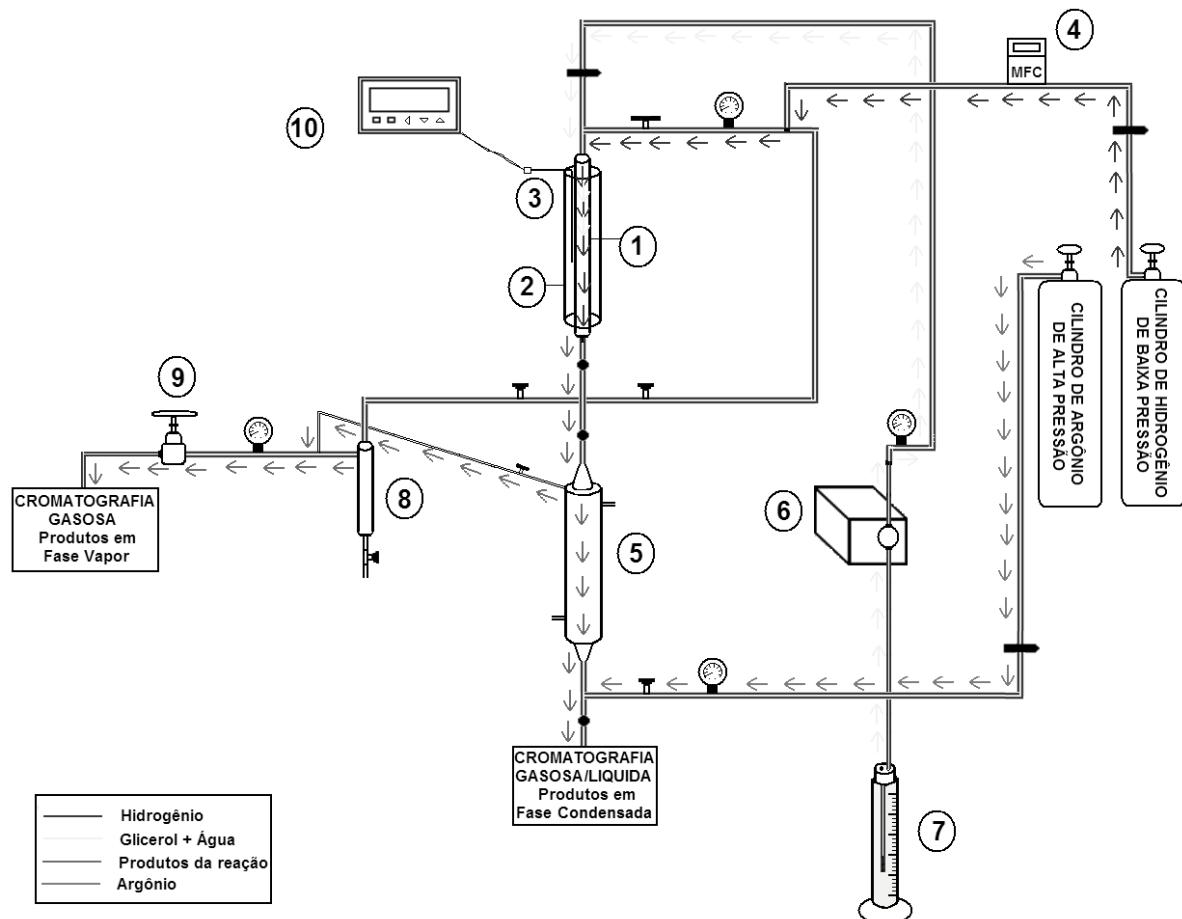


Figura 4.1: Representação esquemática da unidade de testes catalíticos.

De acordo com a Figura 4.1, os componentes pertencentes à unidade de testes catalíticos são:

1. Reator de leito empacotado de aço inoxidável (diâmetro de 1,27 cm, comprimento de 30 cm e espessura da parede de 0,1 cm);
 2. Forno de vidro pirex em formato tubular, envolto por uma resistência elétrica e isolatado termicamente por camadas de lã de vidro;
 3. Termopar tipo K;
 4. Controlador eletrônico de fluxo mássico de gás (*Mass Flow Control*) (Aalborg modelo GFC17) (0-200 mL/min);
 5. Condensador de aço inoxidável (diâmetro de 6,5 cm e comprimento de 30 cm);
 6. Bomba HPLC Alltech Modelo 426 (faixa de vazão 0-10 mL/min);
 7. Proveta graduada com solução reacional;
 8. Trap (diâmetro de 12,5 cm e comprimento de 19 cm);
 9. Válvula reguladora da pressão do sistema (*Back Pressure Valve*);
 10. Controlador da temperatura do forno (Therma modelo TH 2131P);
- Agulha de aço inox para fornecimento de líquido ao reator (comprimento de 12 cm);
 - Manômetros tipo Bourdon (máximo de 100 bar);
 - Lã de vidro Alltech;
 - Esferas de vidro;
 - Cromatógrafo Shimadzu modelo GC17A ATF versão 3, com uma coluna empacotada Hayesep D para identificação da fase gasosa (as especificações da coluna cromatográfica, as condições utilizadas durante as análises, bem como os cromatogramas de ambos os detectores (TCD e FID) de uma amostra, estão reunidos no Apêndice B);
 - Equipamento HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), com uma coluna supelcogel C610-H para identificação da fase condensada (as especificações da coluna cromatográfica, as condições utilizadas durante as análises, bem como o cromatograma do detector (RID) de uma amostra, estão reunidos no Apêndice B);
 - Equipamento Micromerites ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*) para a determinação do tamanho e da dispersão dos catalisadores.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 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 cadinho de porcelana e a solução de ácido hexacloroplatínico IV ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) e/ou a de nitrosil nitrato de rutênio III ($RuNO(NO_3)_{3-x}OH_x$) foi gotejada lentamente sobre o suporte. Para garantir uma distribuição homogênea da solução sobre o suporte, a mistura foi mantida sob vigorosa agitação manual (masceração) até que fosse atingido o ponto de lama. Em seguida, os catalisadores foram secos em estufa a 100°C por 24 horas.

4.2.2 Procedimento para os Testes Catalíticos

Carrega-se o reator tubular de aço inoxidável com uma determinada massa de catalisador na faixa de 0,4 a 0,52g (Pt/C, Pt-Ru/C e Ru/C) situada entre duas camadas de lã de vidro (3,0 cm cada) de modo a sustentar o catalisador numa determinada posição. Foram colocadas também esferas de vidro na parte superior do leito para uma melhor vaporização e distribuição da corrente de líquido alimentada através de uma agulha que tem a mesma finalidade das esferas. Na parte inferior do reator colocou-se um pequeno cilindro de aço no intuito de eliminar o volume morto do leito. Todo esse procedimento de montagem do reator pode ser observado na Figura (4.2) a seguir:

Com o reator fixo no sistema experimental, parte-se para o teste de pressão no intuito de verificar a presença de vazamentos em alguma conexão. Primeiro abre-se a válvula de passagem de argônio; fecham-se todas as válvulas de saída (*back pressure*, saída do reator e do condensador, saída do trap) e espera-se o sistema atingir certa pressão (aproximadamente 10 bar acima da pressão que se pretende realizar a reação) observando através do manômetro localizado ao lado da válvula *back pressure*. Após a pressurização, fecha-se a válvula de passagem do argônio e verifica se a pressão é mantida, indicando se há ou não vazamento. Se a pressão se mantiver constante, abre-se a válvula de saída do condensador até que seja expelido todo o gás injetado no sistema. Após o teste de pressão, coloca-se o forno e o termopar, programa-se uma “rampa” de temperatura que se inicia à temperatura ambiente (25°C) e em 10 horas alcança a temperatura de 350°C, permanecendo



Figura 4.2: Representação esquemática da montagem do leito catalítico.

nesta por mais duas horas (processo de redução).

Antes de começar o procedimento de ativação/redução do catalisador (antes de ligar o controlador de temperatura), deve-se ajustar a vazão de hidrogênio a ser utilizado na redução em 30 mL/min. Para isto, abre-se a válvula back pressure, fecha-se as válvulas de entrada e saída do reator, abre-se a válvula de passagem de hidrogênio, ajustar a vazão de hidrogênio através do *Mass Flow Control* e medida através de um bolhômetro, verificando se o valor da vazão permanece o mesmo passando tanto através do reator quanto através do *by-pass*.

Para iniciar a redução do catalisador, abrem-se todas as válvulas (inclusive a *back pressure*) e fecha-se apenas a válvula de *by-pass*, da saída do condensador e do trap (possíveis saídas do sistema). Abre-se a válvula de passagem do hidrogênio ao reator, liga-se o forno na tomada e inicia-se a programação. Após a redução deve-se pressurizar o sistema reacional, fechando a válvula reguladora de pressão (conhecida como *back pressure*) aos poucos e aumentando a vazão de hidrogênio no controlador de fluxo mássico *mass flow control* até que se alcance a pressão que se deseja trabalhar. Após a estabilização da pressão, ajusta-se a vazão de hidrogênio através do controlador (confirmada através de um bolhômetro) no caso de se trabalhar com reações de hidrogenação onde o hidrogênio passa a ser o reagente além da solução de glicerol.

Uma vez que a temperatura de reação, pelo menos a inicial, é igual à da ativação, segue-se a etapa de reação, igualando as pressões do sistema com a tubulação da bomba, iniciando-se o bombeamento da solução reacional (solução de glicerol) e permitindo a passagem do líquido ao reator através da abertura da válvula localizada acima do reator e fechando a válvula de passagem de hidrogênio ao mesmo tempo (apenas no caso de não se ter reação de hidrogenação). Após uma hora do início da reação, iniciam-se injeções

do produto gasoso no cromatógrafo Shimadzu, com dois detectores em série: Detector de Condutividade Térmica (TCD) seguido pelo Detector de Ionização de Chama (FID), para obter-se as áreas cromatográficas necessárias para o cálculo de conversão e seletividade de produtos gasosos (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e C_2-C_3). A fase condensada é colhida em intervalos de tempo (antes que a capacidade máxima do condensador seja atingida, aproximadamente a cada 80 mL) e posteriormente injetada em cromatógrafo líquido de alta resolução da Shimadzu (HPLC), equipado com dois detectores RID (de índice de refração) e PDA (de ultravioleta) e de um sistema manual de injeção de cada amostra dos drenos coletados, no intuito de se obter as áreas cromatográficas do mesmo modo que a fase gasosa para o cálculo da conversão de glicerol e seletividade de outros produtos encontrados somente na fase condensada.

4.3 Análise dos Produtos da Reação

Como mencionado nas seções anteriores, fez-se uso de um cromatógrafo a gás (CG) da Shimadzu composto de dois detectores, um de ionização de chama (FID) e outro de condutividade térmica (TCD) e de um cromatógrafo líquido de alta resolução da Shimadzu (HPLC) composto de dois detectores, um de índice de refração (RID) e outro de ultravioleta (PAD) que nos permite obter as áreas cromatográficas de cada composto e, dessa forma, encontrar a fração dos mesmos como resultado da reação. No entanto, para se obter as áreas cromatográficas dos compostos do efluente reacional, deve-se calibrar o cromatógrafo para os possíveis compostos formados, determinando as equações de quantificação destes, além dos respectivos tempos de retenção. Este procedimento, incluindo os cromatogramas de ambas as fases e os fatores de resposta de cada composto estão expostos no Apêndice B.

4.3.1 Análise dos Produtos da Fase Gasosa

A cromatografia da fase gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás denominado de gás de arraste (no caso, utilizou-se Argônio), a separação dos constituintes é governada pela volatilidade. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material separado em função do tempo e aparecem picos com área proporcional à sua massa. Através das injeções sucessivas feitas no cromatógrafo gasoso, obtém-se as áreas cromatográficas correspondentes a cada composto.

Durante toda a reação, foram feitas injeções automáticas do efluente reacional, obtendo-se a cada injeção as áreas cromatográficas de cada composto, que juntamente com as medidas da vazão volumétrica de cada injeção realizadas através de um bolhômetro foi possível realizar o cálculo da vazão molar total (F_T) e, consequentemente, a vazão molar de cada composto a cada injeção (F_i) (Equações (4.1) e (4.2)). Para este cálculo foram necessárias outras informações tais como a pressão atmosférica de Uberlândia (0,978 atm) e o valor do R (constante dos gases)(0,082 atm.L/mol.K).

$$F_T = \frac{P_{atm}v_0}{RT_{amb}} \quad (4.1)$$

$$F_i = y_i \cdot F_T = \frac{P_{atm}v_0 f_i A_{icromatografica}}{RT_{amb}} \quad (4.2)$$

onde v_0 representa a vazão volumétrica de cada injeção (mL/min) e f_i representa o fator de resposta da molécula i .

A metodologia proposta para a quantificação dos produtos gasosos consiste no cálculo da conversão do glicerol na fase gasosa ($(X_G)_{FG}(\%)$), do rendimento de hidrogênio ($Y_{H_2}(\%)$) e de outros produtos da fase gasosa ($Y_i(\%)$) e das seletividades de cada composto alvo ($S_i(\%)$). Para isso, iniciou-se com o cálculo da vazão molar inicial do glicerol dada pela Equação (4.3):

$$F_{glicerol,0} = \frac{\dot{m}_{glicerol}}{PM_{glicerol}} \quad (4.3)$$

A conversão de glicerol para a fase gasosa (Equação (4.4)) foi calculada pela divisão da vazão molar de carbono na corrente de produtos gasosos, pela vazão molar de carbono que entram no reator, ou seja, pela vazão de glicerol que é alimentado inicialmente.

$$X_G^{FG}(\%) = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} + 2F_{C_2} + 3F_{C_3} + 4F_{C_4} + \dots}{3F_{glicerol,0}} \times 100 \quad (4.4)$$

O rendimento de hidrogênio (Equação (4.5)) foi obtido através da divisão da vazão molar de átomos de hidrogênio na corrente de produtos gasosos, pela soma das vazões molares dos átomos de hidrogênio presentes nas moléculas de glicerol e da água:

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{2F_{H_2}}{8F_{C_3H_8O_3} + 2F_{H_2O}} \times 100 \quad (4.5)$$

O rendimento para os demais compostos gasosos observados durante a reação (Equação (4.6)) foi calculado dividindo-se a vazão molar de carbono de cada composto produzido, pela vazão molar de carbono que entram no reator, ou seja, pela vazão molar de glicerol alimentada.

$$Y_i(\%) = \frac{n_{ci}F_i}{3F_{C_3H_8O_3}} \times 100 \quad (4.6)$$

Onde: n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

A seletividade para os produtos gasosos foi obtida pela divisão do produto gerado da multiplicação do fluxo molar de cada composto e seu número de carbono, pelo somatório dos fluxos de carbono nos compostos formados nesta corrente, como mostrado pela Equação (4.7):

$$S_i(\%) = \frac{n_{ci}F_i}{\sum n_{ci}F_i} \times 100 \quad (4.7)$$

Onde: n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

Um parâmetro chamado de Razão de H_2 foi definido na Equação (4.8) no intuito de se verificar a quantidade de hidrogênio que poderá ser reciclada à entrada do reator, evitando gastos de fontes externas de hidrogênio.

$$R_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}^s - F_{H_2}^e}{F_{H_2}^e} \times 100 \quad (4.8)$$

Onde: $F_{H_2}^e$ representa a vazão molar de hidrogênio na entrada do reator e $F_{H_2}^s$ representa a vazão molar de hidrogênio na saída do reator.

4.3.2 Análise dos Produtos da Fase Condensada

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) para os possíveis produtos presentes na fase condensada. Para a calibração, determinou-se previamente as massas das amostras a serem injetadas no cromatógrafo e consequentemente, suas frações mássicas.

Durante toda a reação, foram feitas injeções manuais do efluente reacional recolhido de

tempos em tempos, obtendo-se a cada injeção as áreas cromatográficas de cada composto, que juntamente com as medidas da massa de cada dreno (m_T) foi possível realizar o cálculo da massa de cada composto presente no dreno (m_i) e, consequentemente, a vazão molar média de cada composto no efluente líquido a cada dreno (\bar{F}_i) (Equações (4.9) e (4.10)). Para este cálculo foram necessárias outras informações tais como a pressão atmosférica de Uberlândia (0,978 atm) e o valor do R (constante dos gases)(0,082 atm.L/mol.K).

$$m_i = x_i \cdot m_T \quad (4.9)$$

$$\bar{F}_i = \frac{m_i}{PM_i t_{reacao}} \quad (4.10)$$

Onde: m_i representa a massa de cada composto i presente no efluente líquido.

A metodologia proposta para a quantificação dos produtos condensados consiste no cálculo da conversão do glicerol na fase condensada ($(X_G)_{FC}(\%)$), do rendimento dos produtos da fase condensada ($Y_i(\%)$) e das seletividades de cada composto alvo ($S_i(\%)$).

A conversão de glicerol para a fase condensada (Equação (4.11)) foi calculada pela divisão da vazão molar de carbono nos produtos condensados, pela vazão molar de carbono que entram no reator, ou seja, pela vazão de glicerol que é alimentado inicialmente.

$$X_G^{FC}(\%) = \frac{\sum n_{ci} \bar{F}_i}{3\bar{F}_{glicerol,0}} \times 100 \quad (4.11)$$

Onde: n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

A conversão total do glicerol também foi calculada por sua vez de dois modos distintos: o primeiro modo ($(X_G)_{T1}(\%)$) foi calculado baseado no número de carbono presentes em cada produto. Para isso, somou-se a conversão obtida na fase gasosa ($(X_G)_{FG}(\%)$) com a conversão obtida na fase condensada ($(X_G)_{FC}(\%)$) (Equação (4.12)). O segundo modo ($(X_G)_{T2}(\%)$) foi calculado através da divisão da diferença entre os fluxos molares de entrada e saída de glicerol, pelo fluxo molar de entrada do mesmo (Equação (4.13)).

$$X_G^{T1}(\%) = X_G^{FG} + X_G^{FC} \quad (4.12)$$

$$X_G^{T2}(\%) = \frac{F_{glicerol(entra)} - F_{glicerol(sai)}}{F_{glicerol(entra)}} \times 100 \quad (4.13)$$

O cálculo do rendimento para cada produto observado durante a reação (Equação (4.14)) foi realizado de modo análogo ao feito para a fase gasosa, ou seja, dividiu-se a vazão molar de carbono de cada composto formado, pela vazão molar de carbono que entra no sistema reacional, ou seja, pela vazão molar de glicerol alimentada.

$$Y_i(\%) = \frac{n_{ci}F_i}{3F_{C_3H_8O_3}} \times 100 \quad (4.14)$$

Onde: n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

A seletividade para os produtos condensados foi obtida de forma análoga à fase gasosa, ou seja, pela divisão do produto gerado da multiplicação do fluxo molar de cada composto e seu número de carbonos, pelo somatório dos fluxos de carbono nos compostos formados nesta corrente, como mostrado pela Equação (4.15):

$$S_i(\%) = \frac{n_{ci}F_i}{\sum n_{ci}F_i} \times 100 \quad (4.15)$$

Onde: n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

Para cada uma das corridas foi calculado o WHSV (h^{-1}), da maneira como segue (Equação (4.16)):

$$WHSV(h^{-1}) = \frac{\dot{m}_{solucao}}{m_{catalisador}} \quad (4.16)$$

Onde, $\dot{m}_{solucao}$ representa a vazão mássica da solução de glicerol (g/h) alimentada ao sistema reacional, e $m_{catalisador}$ (g) representa a massa de catalisador utilizada no leito.

Para um melhor acompanhamento dos testes catalíticos foi calculada a freqüência de reação (TOF) para algumas moléculas. A definição de TOF está representada pela Equação (4.18) a seguir:

$$TOF_i(h^{-1}) = \frac{F_i}{\frac{m_{catalisador}}{N_{ads}}} \quad (4.17)$$

Onde, F_i é o fluxo molar do composto ($\mu mol/h$), N_{ads} representa a quantidade do gás adsorvido ($\mu mol/g$), e $m_{catalisador}$ (g) representa a massa de catalisador utilizada no leito.

4.4 Caracterização dos Catalisadores

Nesta seção, serão apresentados os métodos utilizados na caracterização dos catalisadores empregados nos testes catalíticos.

4.4.1 Redução a Temperatura Programada (RTP)

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 do 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: nitrogênio ou argônio) passa sobre ele, e 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 material 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, por sua vez, 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, a qual pode ser influenciada pelo suporte ou por um segundo metal.

Os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores preparados foram obtidos em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar, mediante o acompanhamento dos sinais massa/elétron (m/e) dos compostos H_2 (m/e=2), He (m/e=4), CH_4 (m/e=15), H_2O (m/e=18), CO (m/e=28), Ar (m/e=40), CO_2 (m/e=44). A análise foi feita utilizando-se uma vazão de 30 mL/min de uma mistura gasosa contendo 2% H_2/Ar . A faixa de temperatura do RTP foi de 25°C até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa de catalisador usada no RTP correspondeu a 0,15 g; ou melhor, (y%.0,15) gramas de fase metálica.

Na unidade multipropósito, 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. 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 consumo de H_2 para reduzir o catalisador.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução de cada óxido estudado, ou seja, do óxido de rutênio (razão $H_2/Ru = 2$) e do óxido de platina (razão $H_2/Pt = 2$) (Equações (4.18) e (4.19) respectivamente):



Portanto, para a redução de 1 mol de óxido de rutênio à Ru^0 e 1 mol de óxido de platina à Pt^0 são necessários 2 mols de H_2 . Contudo, o consumo teórico de hidrogênio para ambos os óxidos pode ser escrito pela Equação (4.20).

$$N_T(moles) = n_{oxido} \cdot n_{H_2} \quad (4.20)$$

onde: n_{oxido} representa a massa do óxido na amostra dividida pela massa molar do mesmo e n_{H_2} representa o número de moles de H_2 estequiométricos da reação.

Para a calibração do consumo real de hidrogênio nas curvas de RTP, foi utilizado um padrão de CuO, para a quantificação das amostras de catalisadores. Sabe-se pela Equação (4.21) que 1 mol de H_2 é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO à Cu^0 .



Por exemplo, a área sob a curva de redução de CuO, para uma determinada massa de CuO, indica que há $1,4959 \cdot 10^{-4}$ mol de CuO e, consequentemente equivalem a um consumo de $1,4959 \cdot 10^{-4}$ mol de H_2 . Tendo a relação entre as áreas e o consumo de H_2 obtida pela curva de redução a temperatura programada, pode-se determinar, através da Equação (4.22), o número de moles de H_2 real consumido na análise.

$$N_R(moles) = \frac{A_{CuO}^{Pulso} \cdot A_{cat}^{RTP} \cdot n_{CuO}}{A_{CuO}^{RTP} \cdot A_{cat}^{Pulso}} \quad (4.22)$$

onde: n_{CuO} representa o número de moles de CuO; A_{cat}^{RTP} e A_{cat}^{Pulso} representam respectivamente as áreas do RTP e dos pulsos de H_2/Ar de um determinado catalisador e A_{CuO}^{RTP} e A_{CuO}^{Pulso} representam respectivamente as áreas do RTP e dos pulsos de H_2/Ar do padrão

CuO, via RTP.

4.4.2 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 quimisorvido obtida mediante isoterma de reação. Para isso utilizou-se o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics . 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 H_2 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 N_2 , sob vácuo de 4mmHg até a temperatura de 35°C durante aproximadamente 60 minutos (toda essa programação está exposta na Figura (4.3)). 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 calculado. 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 quimisorvido.

Através da técnica de quimissão de CO pelo método estático determinou-se a quantidade de CO quimisorvido 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 quimissão do CO na platina ou em ambos os metais platina-rutênio.

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

Cálculo da Dispersão do Metal

A quantidade total de metal ativo adicionado no suporte durante a preparação do catalisador deve ser conhecida para determinar a dispersão metálica. Devido às altas temperaturas que ocorrem durante o procedimento de ativação do catalisador, alguns dos metais ativos podem tornar-se inacessíveis ou inativos para as moléculas reagentes devido a formação de novos produtos com o substrato, aglomeração para a formação de partículas grandes, recristalização e outros. Todos estes processos levam a uma diminuição na área superficial ativa. A fração do total do metal ativo acessível às moléculas reagentes é

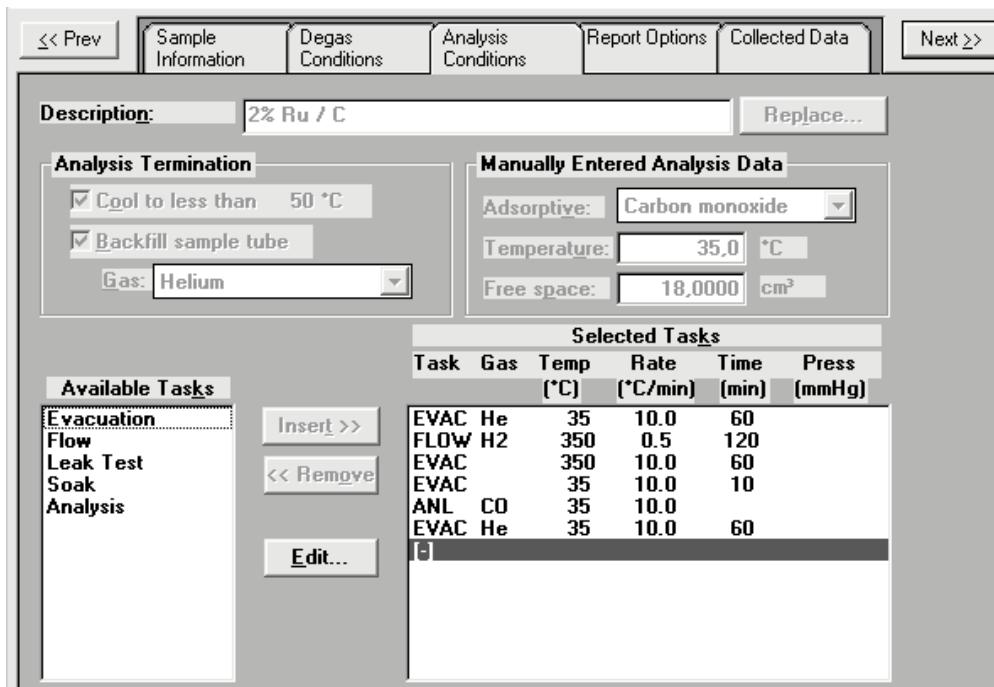


Figura 4.3: Esquema da programação da análise do tamanho e da dispersão da partícula metálica.

chamada de dispersão e é expressa tipicamente como uma porcentagem como mostra a Equação (4.23) a seguir:

$$D_M(\%) = \frac{100.100}{V_{mol}} \cdot \frac{V.F_s}{\frac{\%peso1}{W1} + \frac{\%peso2}{W2} + \frac{\%peso3}{W3}} \quad (4.23)$$

onde, V_{mol} é o volume de um mol de gás ocupado ($cm^3CNTP/mol\ de\ gas$) igual a 22414; V representa o volume do gás ativo quimissorvido ($cm^3/gCNTP$) determinado na monocamada; F_s representa o fator estequiométrico usualmente adotado como 1 para CO e 2 para H_2 ; $\%peso1$, $\%peso2$, $\%peso3$ representa a % de metal ativo do primeiro metal, do segundo e do terceiro, respectivamente (g de metal/g de amostra) e $W1$, $W2$, $W3$ representa o peso atômico do primeiro metal, do segundo e do terceiro, respectivamente (g/mol).

A quimissorção de CO pelo método estático consistiu em injetar pressões conhecidas de CO na amostra e medir o volume adsorvido. O volume adsorvido é calculado pela diferença entre o volume de CO que foi colocado em contato com a amostra dentro do sistema e o volume de CO que saiu do sistema através de vácuo. Este procedimento de injetar CO na amostra é feito até a saturação, neste ponto é possível calcular o número de moles adsorvidos através do volume adsorvido.

Cálculo da Área Superficial Metálica

A área superficial metálica é a porção do total de metal localizado na superfície e acessível aos gases e é calculada como mostra a Equação (4.24) a seguir:

$$A_M(m^2/g) = \frac{N_A}{V_{mol}} \cdot V \cdot F_s \cdot A_{Area} \quad (4.24)$$

onde, N_A é o número de Avogadro's igual a $6,023 \times 10^{23}$; V_{mol} é o volume de um mol de gás ocupado ($cm^3 CNTP/mol$ de gas) igual a 22414; V representa o volume do gás ativo quimissorvido ($cm^3/gCNTP$) determinado na monocamada; F_s representa o fator estequiométrico usualmente adotado como 1 para CO e 2 para H_2 e A_{Area} representa a área efetiva de um átomo de metal ativo ($m^2/atom$ o).

Cálculo do Tamanho de Partícula Ativa

O tamanho de partícula ativa pode ser estimado se as partículas são consideradas esféricas ou alguma outra geometria regular. Neste caso d , o diâmetro da partícula, é calculado a partir da área ativa por grama de metal puro A_{Sm} , da densidade do metal ρ e da razão área/volume para uma esfera (neste caso: $A/V = 6/d$). A Equação (4.25) a seguir representa o tamanho de partícula:

$$d(m) = \frac{6}{A_{Sm} \cdot \rho \cdot D_M} \cdot 100 \quad (4.25)$$

4.4.3 Dessorção a Temperatura Programada de CO (DTP-CO)

A análise de dessorção à temperatura programada é um método bastante utilizado para a caracterização da fase metálica (medir a área superficial metálica) e tem como objetivo pesquisar a interação entre adsorvente/adsorbato (medir a dispersão dos catalisadores). Esta técnica foi feita em uma unidade acoplada a um espectômetro de massas Balzers Omnistar.

Inicialmente, 0,4 g de catalisador eram reduzidos em procedimento similar à ativação; ou seja, redução, sob fluxo de 30 mL/min de H_2 a uma taxa de aquecimento de $0,5^\circ C/min$ até $350^\circ C$, permanecendo nesta durante 2 horas. A técnica de dessorção à temperatura programada consistiu, numa primeira etapa, em saturar com CO a superfície do catalisador. As amostras eram resfriadas à temperatura ambiente e expostas a um fluxo de CO até não haver mais quimisorção. Em seguida, era iniciada uma rampa de temperatura de $25^\circ C$ a $900^\circ C$ para a dessorção do CO quimissorvido, sob fluxo de He a 30 ml/min.

A técnica de dessorção à temperatura programada permitiu uma comparação qualitativa de como as espécies estão adsorvidas no catalisador, dependendo da intensidade do pico de dessorção e da temperatura em que a ela ocorreu. Os perfis de dessorção eram obtidos registrando/acompanhando os sinais das m/e dos compostos: H_2 (m/e=2), He (m/e=4), CH_4 (m/e=15), H_2O (m/e=18), CO (m/e=28), Ar (m/e=40), CO_2 (m/e=44). Os perfis de dessorção de CO foram obtidos descontando a contribuição do CO_2 no sinal do CO (m/e=28).

4.5 Resultados e Discussões

Esta seção também utiliza as informações propostas nos Capítulos 2 e 3 para o estudo do comportamento da reação de reforma a vapor de glicerol frente a mudanças nas condições reacionais ou nos tipos de catalisadores utilizados. O primeiro tópico se dedica a caracterização dos catalisadores utilizados que ajudará muito a explicar o comportamento das reações. O segundo tópico mostra um resumo das reações realizadas com catalisadores comerciais e o comportamento destas através dos valores de conversão, seletividade e distribuição dos produtos em ambas fases (gasosa e condensada). O terceiro tópico trata-se de um estudo dos catalisadores feitos em laboratório e de menor teor de metal. O quarto e quinto tópicos avaliam o efeito do tamanho de partícula dos catalisadores à base de rutênio, ou seja, o comportamento da reação frente à mudança do tamanho da partícula do metal rutênio no catalisador e também com relação aos bimetálicos. O sexto e sétimo tópicos mostram o efeito da temperatura e da velocidade espacial, respectivamente, no processo de reforma a vapor do glicerol.

4.5.1 Caracterização dos Catalisadores

Redução a Temperatura Programada (RTP)

A análise de redução à temperatura programada teve como objetivo verificar a redutibilidade das espécies de Pt e Ru 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 (4.4) mostra os perfis de redução dos catalisadores monometálicos de Ru e Pt, bem como os catalisadores bimetálicos de Pt e Ru todos suportados em carbono “negro de fumo” (Vulcan).

Durante a análise do consumo de hidrogênio nos catalisadores estudados foi visuali-

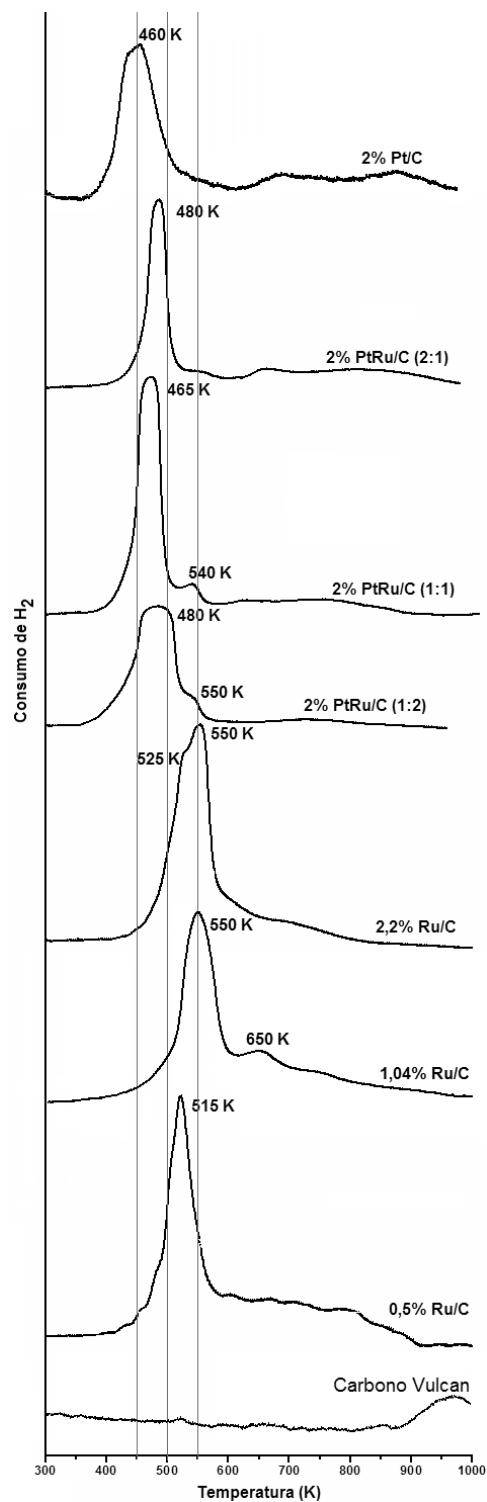


Figura 4.4: Perfis de redução dos catalisadores 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1) e do suporte carbono.

zado uma evolução da massa 15 correspondente ao metano (Figura (4.5)). Isto pode ser a justificativa para os “picos” suaves a temperaturas maiores que 580K devido ao fato de ocorrer uma gaseificação parcial do suporte ao redor das partículas metálicas. Isto também foi mencionado por Zhang et al. (2004).

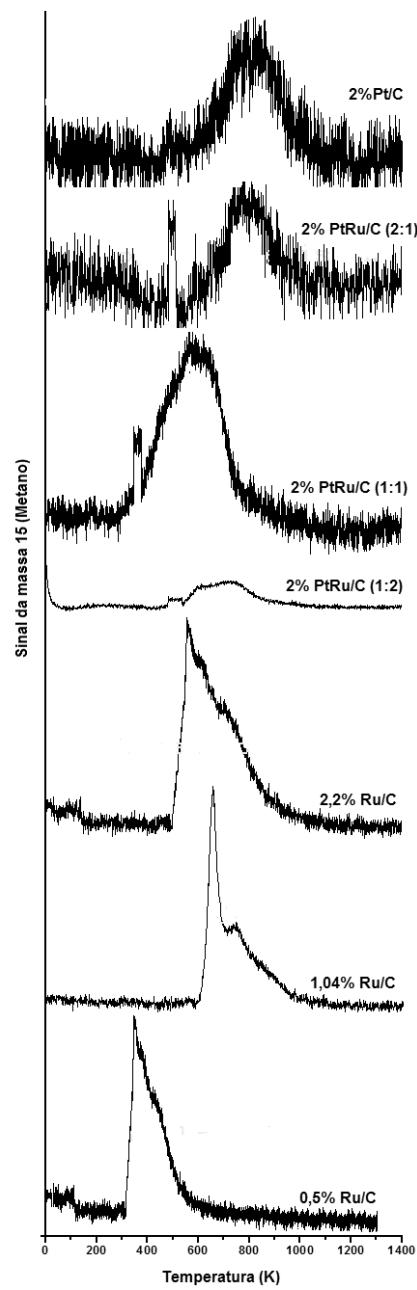


Figura 4.5: Perfis de massa 15 correspondente ao metano.

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).

Tabela 4.1: Consumo de hidrogênio para os catalisadores de Pt, Ru e Pt-Ru.

Catalisador	Consumo real de H_2 ($\mu\text{mol/gcat}$)	H_2/Me (Me=Ru e/ou Pt)
2,2%Ru/C	15820,4	1,59
1,04%Ru/C	17694,2	1,79
0,5%Ru/C	18308,3	1,85
2%Pt/C	8582,0	1,67
2%PtRu/C(1 : 2)	4213,7	0,6
2%PtRu/C(1 : 1)	7865,8	1,2
2%PtRu/C(2 : 1)	11321,4	1,9
$Pt^{+2} \rightarrow Pt^0$	-	1,0
$Pt^{+4} \rightarrow Pt^0$	-	2,0
$Ru^{+3} \rightarrow Ru^0$	-	1,5
$Ru^{+4} \rightarrow Ru^0$	-	2,0

O perfil de redução do catalisador 2%Pt/C apresenta um pico principal situado a 460K e pequenos picos largos a partir de 600K. Simonetti et al. (2007) obteve perfil semelhante e atribuiu a este, pelo valor de hidrogênio consumido, a redução de Pt^{+4} a Pt^0 . Zhang et al. (2004) obtiveram perfil semelhante para um sistema muito parecido ao deste trabalho, 2%Pt/C; entretanto, o pico máximo situou-se a uma temperatura um pouco menor, 388K. Os autores também atribuíram este ao processo de redução de Pt^{+4} a Pt^0 , pelo consumo de hidrogênio observado.

O consumo de hidrogênio, $[H_2/Pt] = 1,67$, obtido para o catalisador 2%Pt/C estudado e verificado na Tabela (4.1), ficou 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 , $[H_2/Pt] = 2,0$. Uma vez que, parte-se de um precursor contendo Pt^{+4} ($H_2PtCl_6.xH_2O$) e, faz-se somente uma secagem a 120°C antes da RTP, pode-se admitir que o perfil de redução do catalisador 2%Pt/C, apresentado na Figura (4.4), está associado à redução de espécies óxidas ou oxicloradas de Pt^{+4} . O valor $[H_2/Pt]$ obtido, abaixo do teórico, pode estar associado a algum erro experimental da análise ou na preparação.

Nos perfis de redução dos catalisadores monometálicos de rutênio (2,2%; 1,04% e 0,5%), observa-se a presença de um pico principal de redução, assimétrico (pode existir duas espécies ou uma cinética em série de redução), situado em torno de 515-550K e uma longa calda que abrange de 600 a 900K. O consumo de hidrogênio observado situou-se entre 1,59 e 1,85, um valor próximo do estequiométrico ($H_2/Ru = 1,5$ para a espécie óxida de Ru). Uma vez que, o precursor do rutênio utilizado foi o $Ru(NO_3)(NO)$, onde o Ru se encontra no estado de oxidação +3, acredita-se que as espécies Ru^{+3} devem ser predominantes no sistema monometálico de Ru e estas são parcialmente oxidadas à medida que o teor diminui, provavelmente pela diminuição do tamanho de partícula, o que é caracterizado pelo aumento da razão $[H_2/Ru]$.

Analizando ainda os perfis de redução dos catalisadores monometálicos de rutênio, observa-se que à medida que se aumenta o teor de rutênio, o pico principal desloca-se para altas temperaturas denotando que com maior teor de rutênio, as espécies são mais difíceis de reduzir, pois estão mais interagidas com o suporte ou elas estão com um tamanho maior.

Segundo Hosokawa et al. (2003) o RuO_2 tem somente um pico de redução, ocorrendo uma mudança direta de Ru^{+4} a Ru^0 , sem formar estados de valência intermediários, tais como Ru^{+3} ou Ru^{+2} . Entretanto, o perfil de RTP obtido para o 2,2%Ru/C apresentou um pico a uma temperatura de redução de aproximadamente 550K, mas também a presença de um “ombro” a 525K, sugerindo a presença de menores estados de oxidação para o rutênio. O mesmo foi observado para o catalisador 1,04%Ru/C que apresentou um pico em 550K e outro menor em 650K. Já para o catalisador 0,5%Ru/C identifica-se um pico definido em 515K apesar da presença de algumas oscilações após a temperatura de 590K, indicando possíveis resíduos do suporte.

Com relação ao perfil de redução dos catalisadores bimetálicos, observa-se que o rutênio tem seu perfil de redução modificado após a adição da platina. Pode-se observar, através da Figura (4.4) que o pico de redução se desloca para temperaturas maiores à medida que a quantidade de rutênio aumenta em comparação ao pico de platina pura. Esse deslocamento de temperatura de redução da platina indica uma forte interação entre os átomos de Pt e Ru provavelmente porque a concentração de átomos de hidrogênio ao redor do óxido de rutênio localizado na superfície de PtRu é mais elevada do que em torno do óxido de rutênio isolado da platina. Observando por exemplo, o perfil do catalisador 2%PtRu/C (1:1) verifica-se que o pico maior se localiza numa posição intermediária entre o perfil da platina e o perfil do rutênio 1,04%. Observa-se também um pico pequeno que está em torno da posição do 1,04%Ru/C. Diante dessas observações, podemos supor a formação de um novo composto, uma liga, de caráter metálico entre a platina e o rutênio, Pt-Ru. Isto fica mais evidente quando analisamos as razões $[H_2/(Ru + Pt)]$.

Observando os valores da razão $[H_2/(Pt+Ru)]$ dos catalisadores bimetálicos da Tabela (4.1), nota-se que eles não representam a soma das razões de cada metal; pelo contrário, a razão diminui bastante quando temos os metais juntos, principalmente para o catalisador contendo o dobro de átomos de Ru em relação ao de Pt . Isto sugere que quando a liga é formada, o estado de oxidação reduz, dando um caráter metálico a essa.

Bi et al. (2007) sugerem a formação de liga PtRu suportado em ZrO_2 . Eles observaram através dos perfis que a liga reduz à temperatura de redução quando comparado ao catalisador monometálico de rutênio (Ru/ZrO_2), mostrando que o perfil do bimetálico se localiza na posição entre a platina e o rutênio (veja Figura (2.32)).

Zhang et al. (2004) também concluíram pela formação de ligas Pt-Ru em catalisadores Pt-Ru/C, semelhantes aos nossos, inclusive apresentando perfis de RTP parecidos, embora tenham preparados os catalisadores usando precursores clorados. Os autores também observam perfis de redução a temperaturas superiores a 600K, atribuídos a gaseificação parcial do suporte, caracterizado pela produção de metano, tal como observado na Figura (4.5).

Quimissorção de CO

A determinação da dispersão metálica e do diâmetro de partícula foram calculados mediante determinação experimental da quantidade de CO adsorvido irreversivelmente (quimissorvido) por meio da diferença entre as isotermas de adsorção.

Os gráficos da quantidade absorvida de CO quimissorvido+fisissorvido, fisissorvido e a diferença entre os dois que resulta na quantidade quimissorvida, todos variando com a pressão para cada catalisador estão reunidos no Apêndice C.

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

Tabela 4.2: Resultados da quimissorção de CO.

Catalisador	T de redução (°C)	$N_{ads}(\mu molCO/gcat)$	$D_M(%)$	$d(nm)$
2,2%Ru/C	350	175,4	80,60	1,64
2,2%Ru/C	500	65,2	29,97	4,4
1,04%Ru/C	350	95,99	93,28	1,42
0,5%Ru/C	350	49,91	100,0	1,31
2%PtRu/C(1 : 2)	350	150,61	49,00	2,58
2%PtRu/C(1 : 1)	350	122,58	59,67	2,07
2%PtRu/C(2 : 1)	350	111,55	72,45	1,65
2%Pt/C	350	63,57	62,00	1,83

Verifica-se dos resultados expostos que o catalisador 2%Pt/C obteve uma dispersão de 62% levando a um tamanho de partícula de 1,83 nm. Tal catalisador também foi analisado por Zhang et al. (2004) utilizando um precursor de cloreto de rutênio ($RuCl_3 \cdot H_2O$), uma temperatura de redução um pouco menor (300°C) e uma vazão de H_2 maior (43 ml/min), obtendo uma dispersão de 42% e um tamanho de partícula de 2,7 nm. Kunkes et al. (2009) analisou o catalisador comercial 5%Pt/C (ETEK) e obteve uma dispersão metálica de 42%.

Pode-se também analisar a evolução do tamanho de partícula com o aumento do teor de rutênio nos catalisadores monometálicos. À medida que aumentou-se o teor de

rutênio, naturalmente, aumentou-se o tamanho de partícula, ou seja, o catalisador ficou menos disperso à medida que se aumenta o teor. Além disso, quando provocamos uma redução mais severa (500°C) no catalisador 2,2%Ru/C, observou-se um aumento brusco no tamanho de partícula de 1,64 a 4,4 nm, demonstrando a sensibilidade ao pré-tratamento que esse sistema catalítico possui. Feng et al. (2008) também reportaram essa sensibilidade do tamanho de partícula com relação à temperatura de redução para o catalisador 5%Ru/TiO₂, observando que quando se alterou a temperatura de redução de 200 para 400°C , o tamanho de partícula de rutênio aumentou de 5,3 para 12,7 nm.

Ainda observando os resultados da Tabela (4.2), nota-se o efeito da adição de um metal (Ru) a outro metal (Pt), em que a platina mantém seu teor em 2% e varia-se o teor de rutênio. Observando os resultados, temos que partindo do catalisador 2%Pt/C, quando se adiciona uma pequena quantidade de rutênio (0,52%), aumenta-se a dispersão metálica, mas quando se adiciona uma quantidade um pouco maior de rutenio (1,04%), a dispersão diminui, isto demonstra que possivelmente temos a presença de uma liga metálica, que pode ter uma estequiometria diferente de adsorção de CO com formação de liga. Logo, tal como foi parcialmente observado pela análise das RTPs, a quimiossorção indica também uma possível presença de ligas Pt-Ru nos catalisadores bimetálicos.

Observa-se também que a capacidade de adsorção de CO para os catalisadores bimetálicos são distintas daquela esperada para a superfície compor os metais separados, por exemplo, para o catalisador 2%PtRu/C (1:1) temos uma quantidade de absorção de 122,58 μmol , enquanto que a soma das quantidade adsorvidas de 2%Pt/C e 1,04%Ru/C (que compõem o bimetálico) resulta em 159,56 μmol . Isto pode ser explicado se a estequiometria de adsorção de CO nas ligações Pt-Ru diferem da que ocorre nos catalisadores monometálicos, levando a considerar a formação de ligas metálicas.

Dessorção a Temperatura Programada de CO (DTP-CO)

A Figura (4.6) mostra os perfis de dessorção de CO dos catalisadores monometálicos de Ru e Pt, bem como o catalisador bimetálico Pt-Ru todos suportados em carbono negro de fumo.

Os perfis de dessorção de CO se encontram concentrados entre as temperaturas de 350 a 750K, apresentando diversos picos durante esse intervalo. A emissão de CO depois de 800K, segundo Kunkes et al (2008), resulta da decomposição de grupos funcionais encontrados na superfície do carbono, uma vez que a emissão de CO nessa região é observada no carbono *black* e nos catalisadores que não tenham sido expostos ao CO antes da rampa de temperatura. A dessorção de CO a alta temperatura é modificada, algumas vezes até aumentando, o que demonstra o efeito catalisador do metal na adsorção de CO

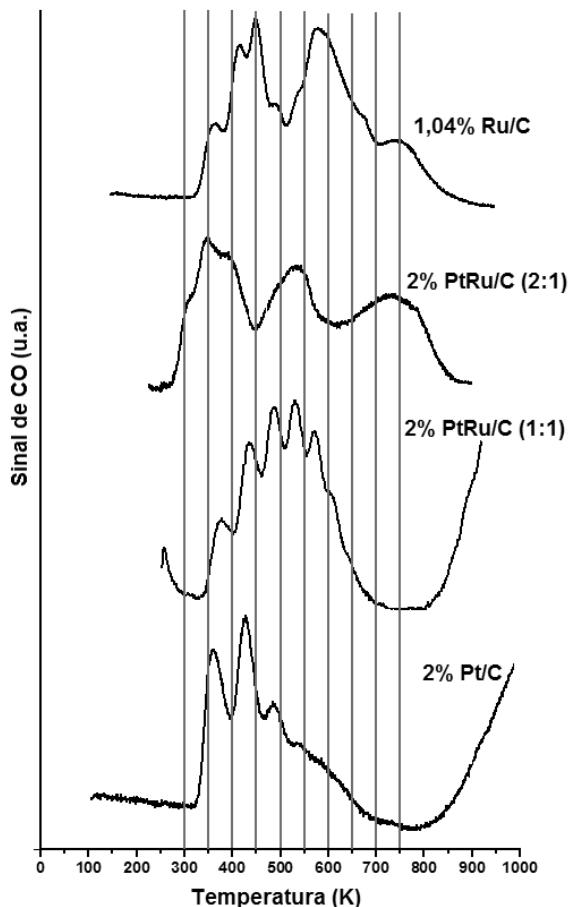


Figura 4.6: Perfis de dessorção de CO dos catalisadores 1,04%Ru/C; 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1) e 2%PtRu/C (2:1).

pelo suporte.

Observando o perfil de dessorção de CO do catalisador 2%Pt/C, nota-se o aparecimento de três picos principais, que podem ser três espécies intermediárias ou regiões com características de força de dessorção na faixa de temperatura de 300 a 750K. Kunkes et al. (2008) estudando a dessorção do catalisador 5%Pt/C também observaram a dessorção da platina nesta mesma faixa de temperatura, porém com um único pico e este bem largo. Isto pode ser indicativo que com o aumento do teor de platina (no catalisador de Kunkes et al. temos 5% em massa), determinadas espécies podem ter sido formadas preferencialmente, contribuindo assim, com o perfil final de DTP-CO. Além disso, a diferença entre o perfil de Kunkes et al. e o nosso pode ser atribuída às diferenças nas condições experimentais (massa da amostra, gás de mistura, vazão, etc), apesar da semelhança que pode ser atribuída ao fato do perfil de Kunkes et al. poder englobar as três espécies intermediárias observadas na Figura (4.6).

Para o catalisador 1,04%Ru/C, admite-se também que três espécies principais de sítios de rutênio estão presentes: uma que possui temperatura média de dessorção de 450K, uma segunda de 600K e uma ultima de 750K.

Ao adicionarmos uma pequena quantidade de rutênio (0,52%) ao catalisador 2%Pt/C, os picos de dessorção das espécies intermediárias tendem a se deslocar para temperaturas menores. No entanto, quando adicionamos uma quantidade maior de rutênio (1,04%) à platina, observa-se que o perfil tende a se deslocar para temperaturas maiores, principalmente as duas primeiras espécies intermediárias observadas no catalisador de 1,04%Ru/C. Esse deslocamento do perfil para temperaturas maiores para os catalisadores com maior quantidade de Ru indica a formação de sítios de adsorção com alta energia de ligação de CO. Os largos picos nos perfis de dessorção do Ru/C indica que a energia de ativação para a dessorção de CO varia como uma função da superfície coberta por CO. Esta evolução de perfil de dessorção demonstram também uma possível formação de liga metálica entre os metais platina e rutênio, uma vez que os picos de dessorção de CO dos catalisadores monometálicos dão lugar a outros, a temperaturas diferentes, e com quantidades dessorvidas distintas, como apresentado na Tabela (4.3).

A Tabela (4.3) mostra os resultados do DTP de CO incluindo os valores de dispersão de CO. Foram quantificados o número de micromoles de CO dessorvidos.

Tabela 4.3: Dessorção de CO para os catalisadores de Pt, Ru e Pt-Ru.

Catalisador	Dessorção de CO ($\mu\text{mol/gcat}$)	Dispersão de CO (%)
1,04%Ru/C	88,61	86
2%PtRu/C(2 : 1)	85,35	55
2%PtRu/C(1 : 1)	103,16	50
2%Pt/C	54,76	53

Verifica-se que a quantidade de CO dessorvida variou significativamente, apresentando seu máximo em 103,16 $\mu\text{mol/gcat}$ para o catalisador 2%PtRu/C (1:1). Sabe-se que a quantidade de CO dessorvida está diretamente relacionada com a capacidade redox da amostra, dessa forma, os resultados mostram uma maior capacidade redox para o catalisador bimetálico. A quantidade de CO dessorvida pelos catalisadores Pt/C, Ru/C e PtRu/C (1:1) é consistente com a medida de CO obtida pela quimissorção estática a 350K. Comparando os mesmos catalisadores estudados em ambas as técnicas de quimissorção e dessorção a temperatura programada, nota-se que o catalisador que mais adsorveu CO (2%PtRu/C (1:1)), como mostrado na seção anterior, foi também o que mais dessorveu. Os valores apresentados na Tabela (4.3) se mostraram bastante compatíveis com aqueles obtidos pela quimissorção de CO.

4.5.2 Testes Catalíticos

Testes Catalíticos Preliminares - Catalisadores Comerciais

O desempenho dos catalisadores 10%*Ru/C*; 5%*Pt/C* e 5%*PtRu/C*(2 : 1) comerciais da E-TEK (BASF), foram avaliados em condições pré-estabelecidas, para se ter uma primeira idéia do comportamento deste sistema de reação de reforma a vapor do glicerol sob pressão frente a mudanças na temperatura, presença de hidrogênio como reagente e também efeito da velocidade espacial (WHSV). As Figuras (4.7) a (4.10) mostram a evolução da conversão do glicerol a produtos gasosos e líquidos (condensados) ao longo do tempo de reação.

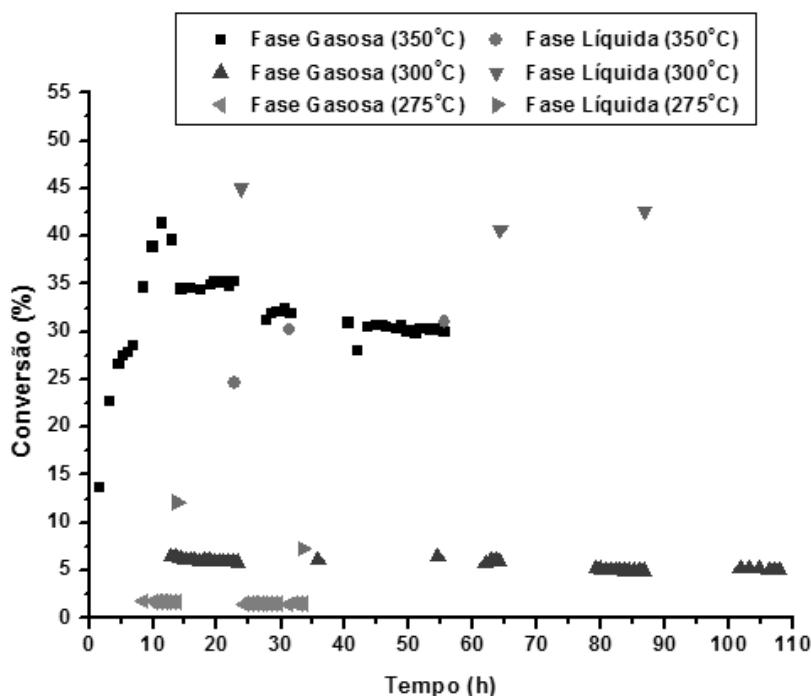


Figura 4.7: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 10%*Ru/C* durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.

Verifica-se que é necessário pelo menos 50 horas de reação para que tenhamos o estado estacionário assegurado, na maioria dos casos. Isto se deve não somente a possíveis processos de desativação e/ou rearranjo de sítios, mas também, ao tempo gasto relacionando ao volume morto existente no sistema reator-condensador, que faz com que a homogeneidade do efluente demore a ser atingida.

Nota-se que todos os catalisadores se mostraram estáveis e que o estado estacionário foi atingido em todas as temperaturas acima de 275°C e em todas as velocidades espaciais estudadas. O fato de observarmos que, a 275°C, alguns catalisadores ainda não conseguiram atingir o estado estacionário pode ser explicado por um menor tempo de reação, ou seja, a menor taxa de reação resulta em menor conversão.

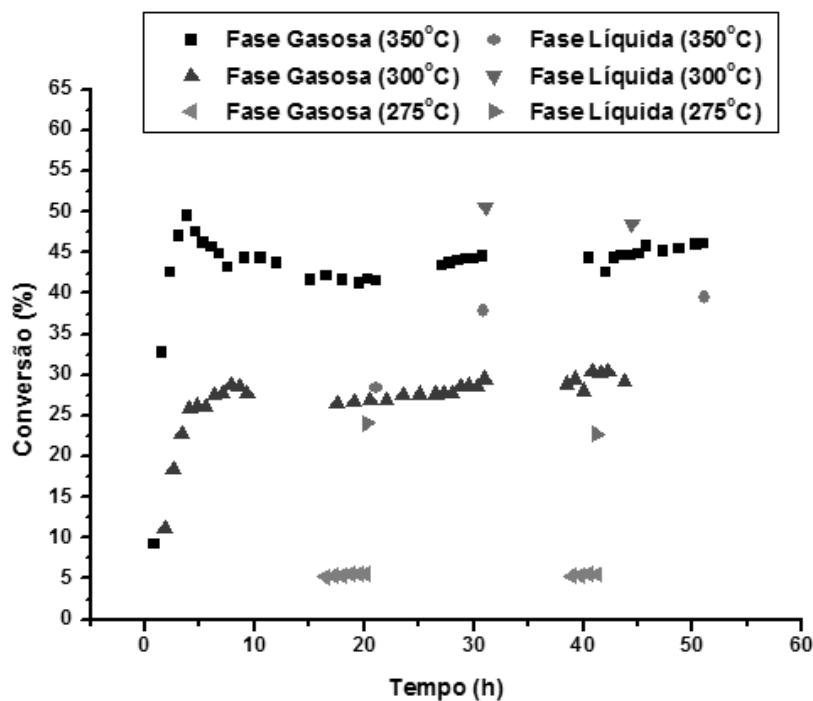


Figura 4.8: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%Pt/C durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.

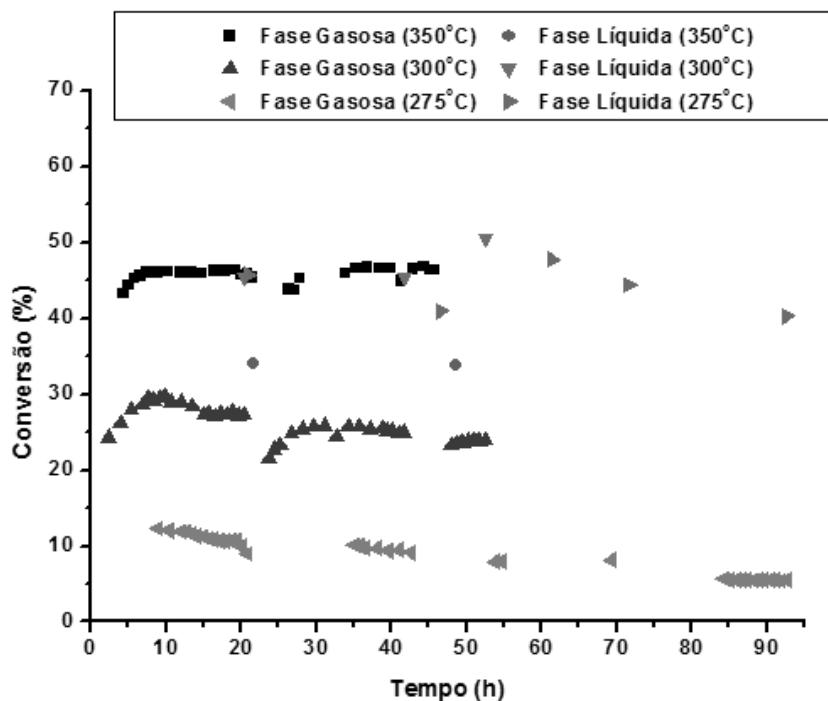


Figura 4.9: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%Pt/C na presença de H_2 como reagente durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.

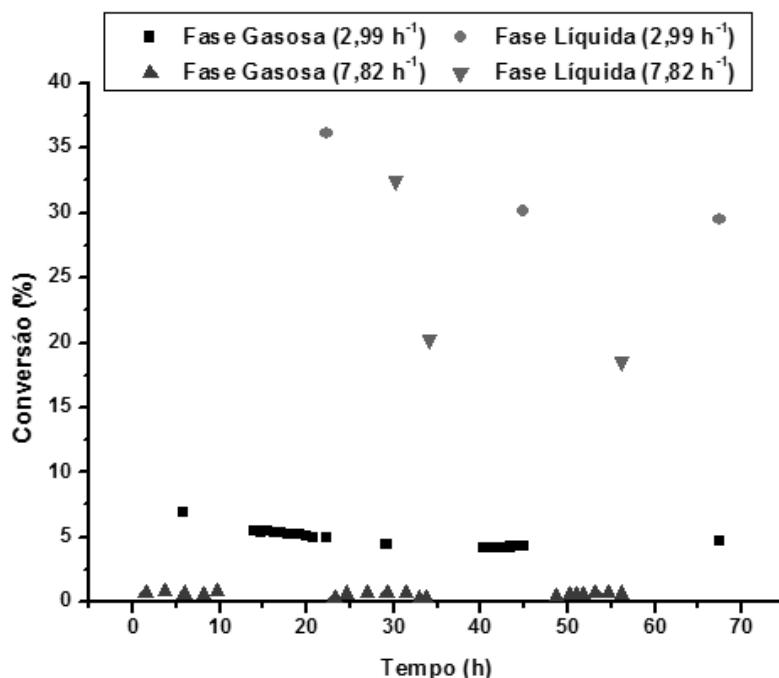


Figura 4.10: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%PtRu/C (2:1) durante a avaliação do efeito da velocidade espacial.

ram atingir o estado estacionário, denota-se que um processo lento de desativação pode estar acontecendo, podendo levar inclusive a completa desativação, ou que o período de estabilização é lento comparado a outras temperaturas de reação. Observa-se ainda que com relação ao efeito de temperatura, os perfis de conversão à fase gasosa alcançam o estado estacionário mais lentamente do que as menores temperaturas, devido à alta atividade no início da reação de reforma do glicerol a temperaturas elevadas e até mesmo, porque as reações se iniciam a temperaturas de 350°C e as reações realizadas a temperaturas menores ou mesmo velocidade espaciais maiores acontecem modificando a condição, porém sem trocarmos a massa de catalisador.

Pode-se observar também que as conversões, tanto para produtos gasosos como para líquidos (condensados), diminuem com a redução da temperatura; exceto para o catalisador 5%Pt/C; sem a presença de hidrogênio, ocorreu uma conversão máxima a produtos líquidos a 300°C e, com a presença de hidrogênio, o comportamento foi o inverso para a conversão a líquidos, pois esta aumenta com a temperatura de reação. Tais resultados e outros, verificados no estado estacionário, podem ser melhor visualizados nas Tabelas (4.4) e (4.5).

Na Tabela (4.4), verifica-se que há duas conversões totais de glicerol, X_G^{T2} e X_G^{T1} , e que elas diferem em valores para diversos testes catalíticos. Isto demonstra o não fechamento do balanço mássico nestes. No capítulo de Materiais e Métodos, estabelecemos que X_G^{T2}

Tabela 4.4: Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores comerciais.

Catalisador	Temperatura da reação (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	X_G^{FG} (%)	X_G^{FC} (%)	X_G^{T1} (%)	X_G^{T2} (%)
10%Ru/C*	350	20	2,98	32,41	29,99	62,39	82,91
10%Ru/C*	300	20	2,98	5,39	42,80	48,20	51,59
10%Ru/C*	275	20	2,98	1,64	9,72	11,36	36,06
5%Pt/C	350	20	2,98	43,64	35,58	78,92	88,13
5%Pt/C	300	20	2,98	28,62	53,05	81,67	82,65
5%Pt/C	275	20	2,98	5,43	25,39	30,83	42,16
5%Pt/C*	350	20	2,98	47,34	30,63	77,97	79,85
5%Pt/C*	300	20	2,98	27,23	40,73	67,95	74,33
5%Pt/C*	275	20	2,98	7,91	49,96	57,87	33,57
5%PtRu/C(2 : 1)*	300	20	2,98	4,77	28,81	33,28	59,58
5%PtRu/C(2 : 1)*	300	20	7,82	0,55	19,79	20,39	48,79

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.

seria a conversão de glicerol total calculada pela análise das áreas correspondentes ao glicerol no início e durante a reação. Enquanto que X_G^{T1} é calculada pela soma das áreas correspondentes aos produtos da reação.

A razão para estas diferenças, acentuadas principalmente em reações a 275°C, pode estar relacionada ao fato de não termos identificado todos os produtos dos cromatogramas e/ou a uma possível desativação com formação de espécies que permanecem adsorvidas ou depositadas sobre os catalisadores. Em muitos testes, inclusive, substâncias com uma coloração negra, parecidas com um óleo e insolúveis em água ficavam suspensas na solução aquosa condensada e, consequentemente, eram formadas mas não eram quantificadas.

Na Tabela (4.4), além de verificarmos que a conversão total de glicerol diminui com a temperatura de reação, observa-se que esta diminui com a presença de hidrogênio, com a adição de rutênio, quando nos baseamos no catalisador 5%Pt/C e com o aumento da velocidade espacial; este último verificado na corrida com o catalisador bimetálico e com hidrogênio alimentado como reagente. Nota-se também que, com a presença de hidrogênio na alimentação, há uma tendência no aumento da seletividade a produtos gasosos e uma diminuição àqueles condensáveis (líquidos). Entretanto, vale lembrar que muitos produtos, principalmente com três ou mais carbonos, ainda não foram identificados e consequentemente, quantificados.

Tabela 4.5: Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol ($X_G^{T^2}$), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores 10%Ru/C e 5%Pt/C em função da temperatura de reação (°C).

Seletividade (%)	10%Ru/ C_a^*			5%Pt/ C_a			5%Pt/ C_a^*			5%PtRu/ $C(2:1)$ ^a		
	350°C	300°C	275°C	350°C	300°C	275°C	350°C	300°C	275°C	350°C	300°C	275°C
CO	12,53	2,51	4,11	20,20	6,29	5,58	12,58	6,68	3,16	2,56	0,90	
CH_4	4,40	0,66	1,95	2,61	2,41	0,58	2,42	2,10	0,32	0,38	0,03	
CO_2	18,78	0,81	-	25,23	18,22	3,38	32,45	17,07	2,67	6,39	0,39	
Etileno	0,29	0,12	0,08	-	0,01	0,09	-	0,02	0,03	0,08	0,04	
Etano	6,80	2,03	3,49	2,26	3,65	1,75	4,58	4,30	1,69	1,22	0,32	
Propileno	1,21	0,69	0,78	0,06	0,09	0,93	0,01	0,15	2,35	0,49	0,21	
Propano	1,44	1,08	2,74	0,77	1,47	1,71	1,19	1,60	0,54	-	0,15	
Glicoaldeído	0,29	7,85	14,27	0,17	0,20	1,07	1,18	2,54	2,26	6,25	2,99	
Etileno Glicol	0,62	2,61	0,55	0,28	0,18	0,82	0,77	0,71	0,69	1,34	2,67	
1,3-PG	23,40	15,38	9,56	20,26	34,09	3,99	15,23	5,13	14,99	30,79	4,21	
Acetol	0,40	0,93	1,10	0,28	0,55	0,31	0,54	1,27	0,83	0,51	1,30	
1,2-PG	16,62	33,81	45,56	14,25	18,04	18,29	16,55	37,93	42,23	32,78	48,49	
Metanol	-	2,01	3,41	0,26	-	0,93	-	-	2,05	-	-	
Formaldeído	0,91	9,54	6,50	0,44	-	2,57	1,68	3,84	6,06	3,47	10,66	
1,2-Butanodiol	0,48	1,13	0,32	0,13	1,18	0,36	0,64	0,53	0,98	0,75	1,08	
Etanol	7,59	9,09	3,75	3,70	0,58	3,00	6,57	6,72	7,96	7,78	21,36	
Acetona	1,13	1,60	0,49	1,04	0,31	0,39	1,09	1,73	1,25	1,04	1,25	
Acroleína	0,45	0,55	0,08	0,24	0,89	0,99	0,19	3,05	2,49	0,41	1,28	
Propanol	2,55	7,11	0,56	0,17	5,23	1,07	1,95	4,04	7,27	3,68	2,48	
$X_G^{T^2} (\%)$	82,91	51,59	36,06	88,13	82,65	42,16	79,85	74,33	33,57	59,58	48,79	
Razão de H_2	0,68	0,22	0,31	-	-	1,83	0,65	0,09	0,20	0,02		
Rendimento a H_2 (%)	5,73	2,99	4,24	11,70	6,20	1,04	14,64	7,26	2,20	4,39	1,85	

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.

^a Testes realizados a 20 bar de pressão, WHSV de $2,98\text{ h}^{-1}$ e solução de 30% em massa de glicerol.

^b Testes realizados a 20 bar de pressão, temperatura 300°C e solução de 30% em massa de glicerol.

Analisando a Tabela (4.5), verifica-se que CO , CO_2 , 1,2- e 1,3-propileno glicol, etanol e propanol são os principais produtos contendo carbono formados e identificados. O aumento da temperatura possibilita a formação de produtos com um carbono; tais como CO , CO_2 e CH_4 , demonstrando o favorecimento de reações com quebra de ligações C-C. Por outro lado, o aumento da temperatura leva a uma redução da seletividade a 1,2-PG e a maximização (ou minimização) das seletividades a 1,3-PG, etanol e propanol quando a reação se realiza a temperatura de 300°C.

Nota-se ainda que a presença de hidrogênio na alimentação leva a uma maior formação de CO_2 , principalmente a 350°C, sob o catalisador 5%Pt/C, indicando assim a possibilidade de formação deste via processo de descarboxilação, apesar de observar uma redução simultânea da quantidade de CO formada, típico de aumento da reação de deslocamento (shift). Em resumo, o aumento da temperatura, a adição de hidrogênio na alimentação e a natureza bimetálica do catalisador leva a mudanças no mecanismo reacional.

A razão de H_2 aumentou, tal como o rendimento a este com a utilização de platina ao invés de Ru, com o aumento da temperatura de reação e, também com a adição de hidrogênio. Vale ressaltar que com o catalisador 5%Pt/C, a 350°C e com hidrogênio na alimentação, a razão se tornou maior que a unidade (1,83), demonstrando que o uso de hidrogênio na alimentação só seria necessário no início da reação, podendo reciclar parte deste, no efluente, no decorrer da reação. Observa-se também que a razão de H_2 diminui com a adição de rutênio e com o aumento da velocidade espacial.

O efeito do WHSV (velocidade espacial) foi estudado com o catalisador 5% $PtRu/C(2:1)$ que já possuía uma baixa conversão de glicerol na fase gasosa na condição de $2,98h^{-1}$, no entanto, esse valor reduziu ainda mais quando se aumentou a velocidade espacial para $7,82h^{-1}$. Quanto à seletividade, observa-se uma menor formação de produtos presentes na fase gasosa, tais como CO e CO_2 e maior formação de produtos da fase condensada, tais como 1,2-PG, 1,3-PG e etanol, devido ao menor tempo de contato com o catalisador à medida que se aumenta a vazão de alimentação da solução reacional.

Dasari et al. (2005) testaram a reatividade de vários metais a 13 bar, 200°C e 80% em massa de solução de glicerol e observou que os catalisadores de rutênio e paládio se mostraram menos seletivos a propileno glicol (menos que 50%) devido a hidrogenólise competitiva das ligações C-C e C-O levando a uma excessiva desidratação do glicerol a baixas pressões para formar álcoois menores e gases. Comparando com os nossos resultados, temos que considerar a influência da temperatura, pressão e composição, além do sistema reacional utilizado, já que os resultados discutidos indicam que nos casos de hidrogenação apesar da seletividade também ter se mantida menor que 50% e comparando catalisadores com teor metálicos diferentes (por ex. 10%Ru/C e 5%Pt/C), o rutênio se mostrou menos seletivo porque mesmo contendo maior porcentagem de metal apresentou

uma seletividade a 1,2-propileno glicol menor do que a platina, mesmo estas diferenças não se mostrarem tão significativas. Este exemplo também comprova a teoria de Dasari et al. da degradação do glicerol produzindo álcoois menores e gases.

Uma vez que, produtos com três ou mais carbonos são formados quando elevamos a pressão (Princípio de Le Chatelier) e que catalisadores comerciais e/ou com mais de 3% em peso de platina ou rutênio são extremamente caros, resolvemos preparar nossos catalisadores com teores menores de metal nobre e sobre carbono semelhante àquele utilizado nos catalisadores comerciais - Vulcan XC72 da Cabot. Naturalmente, testaremos estes catalisadores à pressão reduzida (6 bar).

Estudo de Catalisadores 2%Pt/C - x%Ru/C

Com objetivo de avaliar de uma forma mais efetiva e conclusiva os efeitos observados, diversos catalisadores foram preparados: 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1). Com estes, procurar-se-á avaliar, além dos efeitos supracitados, a influência da natureza do metal e do tamanho de partícula de rutênio.

As Figuras (4.11) a (4.15) mostram o comportamento da conversão a fase gasosa e a fase condensada no intuito de avaliar a estabilidade dos catalisadores com a progressão da reação com o tempo e as Tabelas (4.6), (4.7) e (4.8) mostram parâmetros gerais da reação, a seletividade global de ambas as fases, após o estado estacionário ser atingido.

Observa-se nas Figuras (4.11) a (4.15) que todos os catalisadores se mostraram bem estáveis mesmo com o longo tempo de reação (quase 100 horas); exceto o catalisador monometálico de rutênio na corrida na ausência de hidrogênio na alimentação, Figura (4.13). Isto demonstra uma tendência do rutênio formar produtos condensáveis que podem obstruir ativos e que estes não são favorecidos na presença de hidrogênio na alimentação. Tal efeito já foi verificado anteriormente quando usamos o catalisador comercial 5%Pt/C.

Os resultados no estado estacionário de conversão do glicerol em ambas as fases (X_G^{FG} e X_G^{FC}) e a calculada com base em carbono de dois modos distintos (X_G^{T1} e X_G^{T2}) para verificação do balanço de massa e a freqüência de reação com relação ao glicerol e em relação aos principais produtos formados ($TOF_i(h^{-1})$) estão expostos na Tabela (4.6).

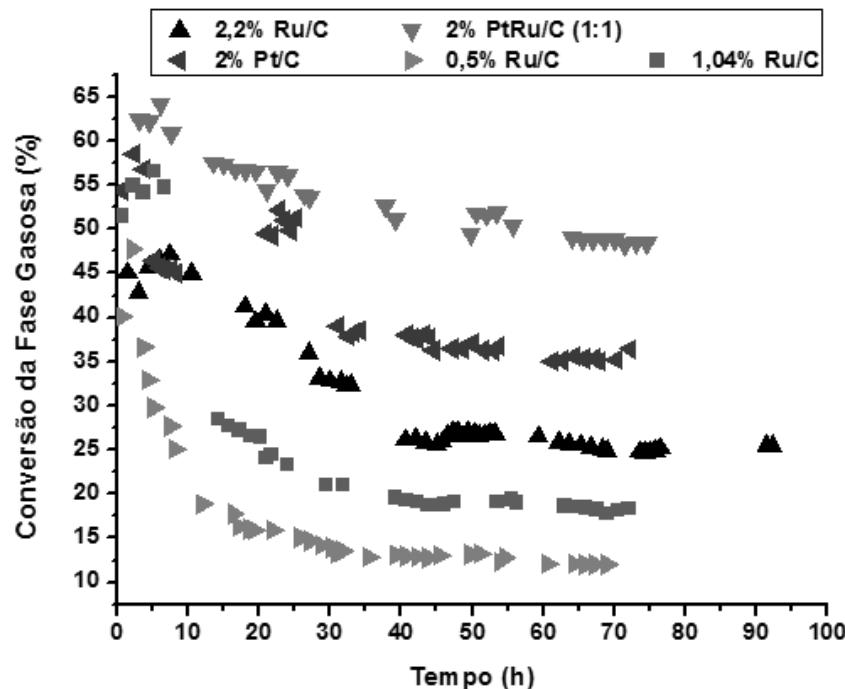


Figura 4.11: Conversão da fase gasosa para os catalisadores 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C e 2%PtRu/C (1:1) com a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do efeito do teor de rutênio.

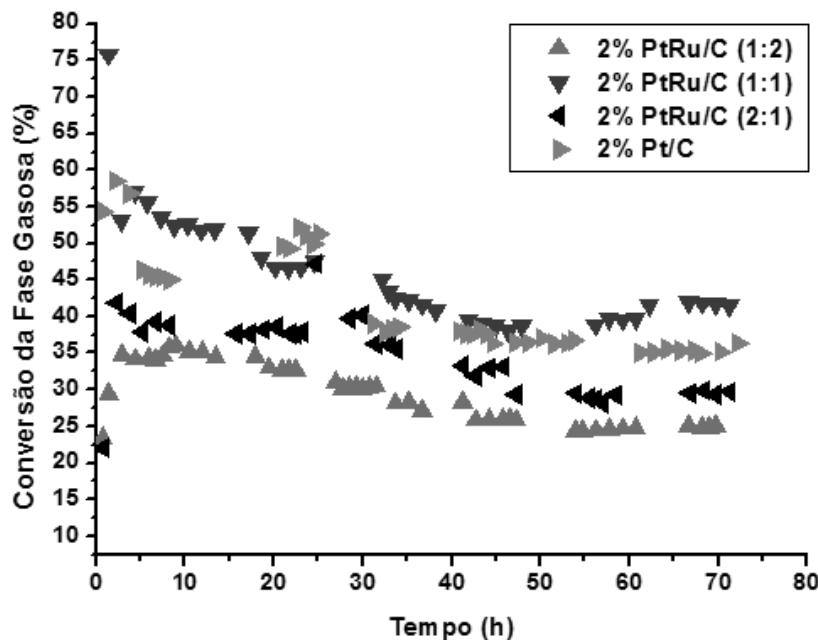


Figura 4.12: Conversão da fase gasosa para os catalisadores 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1) sem a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do efeito do teor de rutênio.

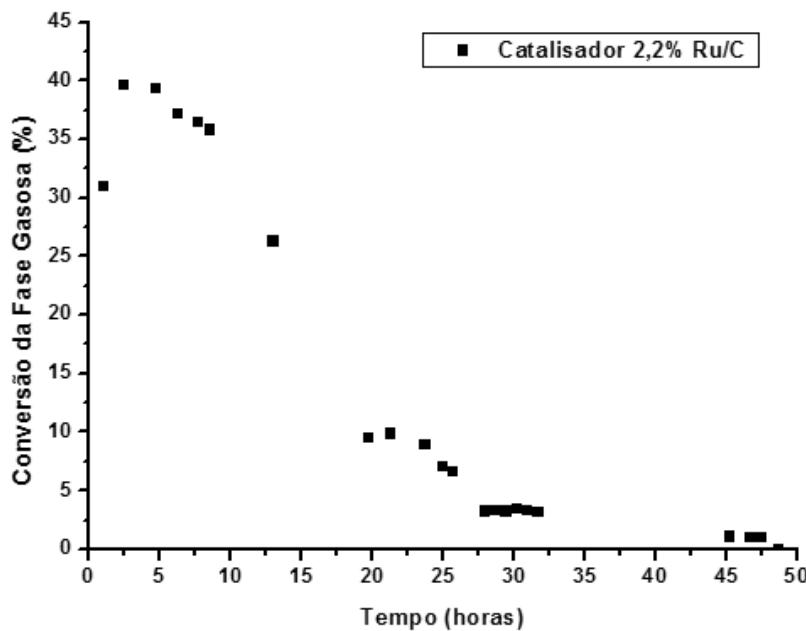


Figura 4.13: Conversão da fase gasosa para o catalisador 2,2%Ru/C nas condições de 350°C, 6 bar, WHSV de $3,88\text{ h}^{-1}$ e solução de 30% em massa de glicerol.

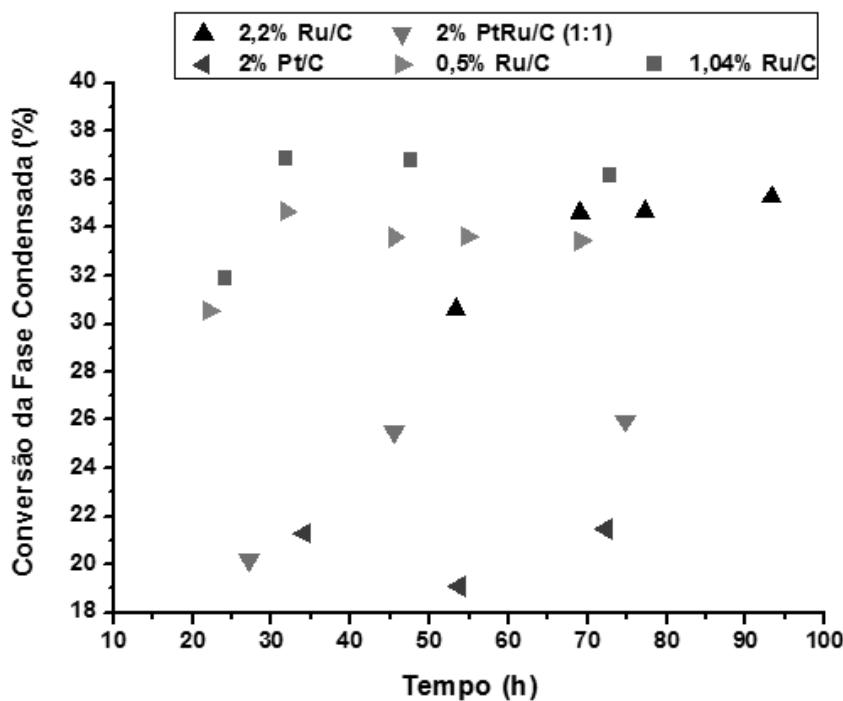


Figura 4.14: Conversão da fase condensada para os catalisadores 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C e 2%PtRu/C (1:1) com a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do teor de rutênio.

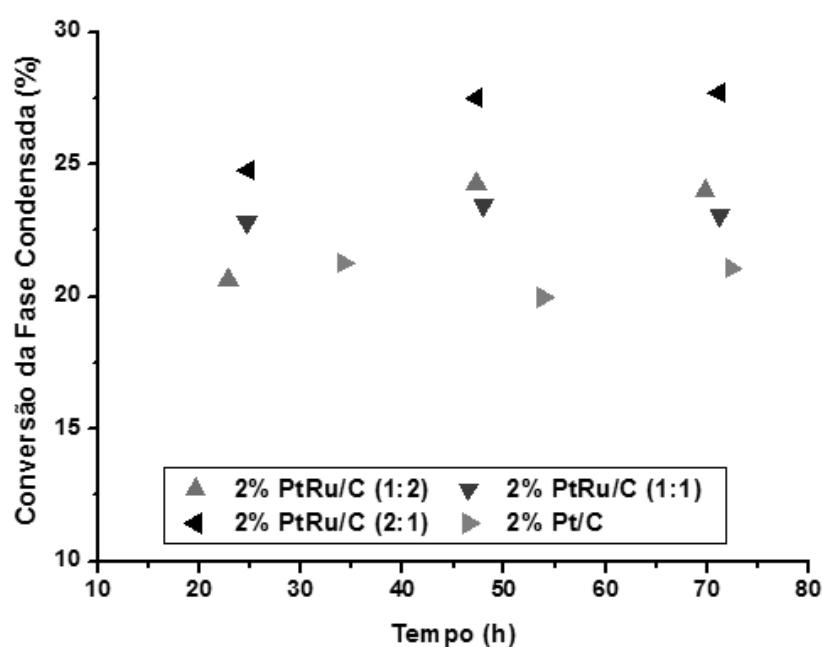


Figura 4.15: Conversão da fase condensada para os catalisadores 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1) sem a presença de hidrogênio como reagente durante a avaliação do efeito do teor de rutênio.

Tabela 4.6: Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores de fabricação própria.

Catalisador	$TOF_G(h^{-1})^b$	$TOF_{Co}(h^{-1})$	$TOF_{1,2-PG}(h^{-1})$	$X_G^{FG}(\%)$	$X_G^{FC}(\%)$	$X_G^{T1}(\%)$	$X_G^{T2}(\%)$	H_2/CO
2, 2% Ru/C^*	116,77	88,81	35,74	25,27	34,14	59,42	63,15	3,85
2, 2% Ru/C_a^*	342,04	294,86	82,26	26,94	38,54	67,60	68,89	3,14
1, 04% Ru/C^*	216,40	122,21	66,31	19,37	35,05	55,33	60,80	3,27
0, 5% Ru/C^*	317,11	181,75	130,23	11,63	34,22	46,82	50,90	3,95
2% $PtRu/C(1:1)^*$	207,09	287,09	39,22	52,79	18,66	71,45	79,87	1,93
2% Pt/C^*	359,69	438,64	44,47	36,95	21,19	58,14	66,16	2,09
2% $PtRu/C(1:2)$	110,38	126,15	30,54	28,07	22,98	51,06	52,62	1,67
2% $PtRu/C(1:1)$	186,82	238,62	32,02	40,79	22,27	63,06	65,82	1,17
2% $PtRu/C(2:1)$	170,77	208,43	51,55	31,31	28,44	59,76	61,17	1,34
2% Pt/C	308,56	214,78	65,34	35,42	15,56	51,04	59,26	1,37

^a Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.^a Tratamento com temperatura de redução em 500°C.^b Frequência de consumo de glicerol calculado pelo método T2, ou seja, usando as áreas cromatográficas obtidas do glicerol.Testes realizados a 350°C, 6 bar de pressão, WHSV de $2,98\ h^{-1}$, solução de 30% em massa de glicerol.

Os valores de X_G^{T1} e X_G^{T2} foram bastante semelhantes, o que demonstra que o balanço de carbono foi satisfeito para as condições estudadas com os catalisadores preparados; conforme previsto anteriormente.

Observa-se da Tabela (4.6) que o valor do TOF_{CO} aumenta à medida que a quantidade do metal rutênio diminui e que para o catalisador 2,2%Ru/C que sofreu um aumento na temperatura de redução, apresentou um aumento no $TOF_{CO}(h^{-1})$ e no tamanho da partícula. Com relação às conversões do glicerol no estado estacionário ($X_G^{T1}(\%)$ e $X_G^{T2}(\%)$), todos os catalisadores apresentaram valores bastante próximos, indicando que quase todos os produtos da reação (de ambas as fases) foram quantificados.

A razão H_2/CO dos catalisadores bimetálicos e do 2%Pt/C (sem a presença de H_2 como reagente) mostram uma proximidade do valor correspondente à estequiométria teórica da reação de decomposição do glicerol ($C_3H_8O_3 \longrightarrow 3CO + 4H_2$) que é 1,33. Isto mostra que não existem possíveis reações paralelas envolvendo a água presente no meio reacional e que não ocorre por exemplo, a reação de deslocamento - *Water Gas Shift* ($CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$). Percebe-se que dentre os bimetálicos 2%*PtRu/C*(1 : 2) e 2%*PtRu/C*(1 : 1), a razão H_2/CO apresenta uma evolução devido à quantidade de CO produzido ser menor no catalisador (1:2), devido à maior formação de produtos de desidratação resultado da quebra de ligação C-O preferencialmente à quebra de ligação C-C.

Sensibilidade à estrutura do rutênio da reação

Na Tabela (4.6), verifica-se que o TOF_G diminui com o aumento do tamanho de partícula quando analisamos o valor obtido para o catalisador 0,5%Ru/C até aquele para o catalisador 2,2%Ru/C, nas mesmas condições de ativação. Esta mesma tendência é acompanhada pelas freqüências de reação dos principais produtos obtidos (TOF_{CO} e TOF_G) e pela conversão a produtos gasosos, principalmente *CO* e *CO*₂, como observado na Tabela (4.8).

Todavia, o comportamento é o inverso quando comparemos os valores dos parâmetros cinéticos supracitados, do catalisador 2,2%Ru/C reduzido a temperaturas distintas, 350°C e 500°C, esta última numa condição muito mais severa levando a um aumento considerável do tamanho de partícula metálica. Ou seja, desta última comparação, observa-se um aumento das freqüências de reação, conversão a produtos gasosos, a CO e à CO₂ com o aumento da partícula metálica.

Zhou et al. (2009) verificaram que a reação de degradação em catalisadores de Ru suportado em carbono ativado, levou a formação de compostos contendo um e/ou dois carbonos, formados pela ruptura de C-O, que leva a acetol e posteriormente a 1,2-propileno

glicol (1,2-PG). Entretanto, a seletividade à hidrogenólise que leva a 1,2-PG foi menor em partículas menores de Ru. Porém o TOF da hidrogenação do acetol a 1,2-PG aumentou com o aumento da partícula metálica.

As Tabelas (4.7) e (4.8) apresentam a seletividade global dos produtos de maior relevância identificados e quantificados na reação e esta também é considerada um parâmetro muito importante no estudo da influência do tamanho de partícula do metal rutênio sobre o comportamento da reação. Observa-se que os catalisadores que apresentaram menores conversões obtiveram menor formação de CO e maiores quantidades de produtos com dois ou mais carbonos, tais como 1,2-PG, 1,3-PG, etilenoglicol e etanol.

Tabela 4.7: Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}) e rendimento a H_2 para os catalisadores de fabricação própria (2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1); 2%PtRu/C (1:2) e 2%PtRu/C (2:1)).

Seletividade (%)	2%Pt/C	2%PtRu/C(1 : 2)	2%PtRu/C(1 : 1)	2%PtRu/C(2 : 1)
CO	31,38	29,81	42,37	31,16
CH_4	1,31	1,95	3,27	2,37
CO_2	3,21	7,19	3,12	4,11
Etileno	0,41	0,39	2,23	2,71
Etano	6,50	2,87	5,15	4,29
Propileno	0,96	0,35	1,48	1,49
Propano	1,70	0,65	0,59	0,53
Glicoaldeído	2,79	0,49	0,42	3,39
Etileno Glicol	0,04	0,18	1,17	2,67
1,3-PG	7,32	7,54	8,03	3,86
Acetol	0,51	0,20	0,25	0,26
1,2-PG	18,63	14,56	12,35	17,76
Acetaldeído	-	-	-	0,45
Metanol	-	-	-	-
Formaldeído	2,19	0,83	1,27	0,89
1,2-Butanodiol	0,57	0,16	0,35	0,32
Etanol	13,33	11,93	4,26	2,44
Acetona	-	0,16	0,59	0,46
Acroleína	0,11	0,23	0,44	0,71
Propanol	0,64	0,24	0,28	0,47
$X_G^{T2}(\%)$	59,26	52,62	65,82	61,17
Rendimento a H_2 (%)	7,04	6,58	7,83	6,44

Testes realizados a 350°C, 6 bar de pressão, WHSV de 2,99 h^{-1} , solução de 30% em massa de glicerol.

Tabela 4.8: Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol ($X_G^{T^2}$), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores de fabricação própria (2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C, 2%PtRu/C, 2%PtRu/C (1:1)).

Seletividade (%)	2,2%Ru/C*	1,04%Ru/C*	0,5%Ru/C*	2,2%Ru/C*	2,2%Ru/C*	2%Pt/C*	2%PtRu/C(1 : 1)*
CO	24,05	16,92	15,08	24,75	46,90	46,90	47,74
CH_4	2,21	2,29	1,11	2,27	2,07	2,07	4,07
CO_2	3,28	1,91	1,33	3,05	3,66	3,66	2,72
Etileno	0,89	2,73	1,23	1,26	0,11	0,11	0,42
Etano	4,12	4,05	1,53	3,19	6,14	6,14	9,88
Propileno	0,58	1,06	0,59	0,76	1,02	1,02	1,55
Propano	0,55	0,39	0,14	0,54	0,16	0,16	0,24
Glicoaldeído	3,70	1,20	2,04	2,00	0,26	0,26	0,73
Etileno Glicol	2,05	-	6,16	4,45	2,92	2,92	0,43
1,3-PG	10,11	16,61	12,09	4,61	11,06	11,06	2,79
Acetol	0,44	0,81	1,13	0,64	0,23	0,23	0,38
1,2-PG	27,43	31,53	33,15	37,36	15,28	15,28	19,67
Acetaldeído	-	-	2,48	-	-	-	-
Metanol	2,68	-	-	-	-	-	-
Formaldeído	1,97	-	4,17	1,64	2,14	2,14	0,24
1,2-Butanodiol	0,32	0,11	1,00	0,77	0,43	0,43	-
Etanol	8,68	15,48	12,99	8,35	5,13	5,13	8,32
Acetona	0,02	-	0,59	0,70	0,76	0,76	0,47
Acroleína	0,66	0,76	1,89	1,05	0,49	0,49	0,07
Propanol	0,27	4,14	1,19	2,61	1,21	1,21	0,25
$X_G^{T^2} (\%)$	63,15	60,80	50,90	68,89	66,16	66,16	79,87
Razão de H_2	0,85	0,31	0,29	0,82	0,99	0,99	1,19
Rendimento a H_2 (%)	8,46	4,53	4,93	11,41	3,72	3,72	10,57

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.

* Tratamento com temperatura de redução em 500°C.
a Testes realizados a 350°C, 6 bar de pressão, WHSV de 2,98 h^{-1} , solução de 30% em massa de glicerol.

A conversão do glicerol ($X_G^{T2}(\%)$) aumenta e a seletividade a 1,2-Propileno Glicol diminui com a concentração do catalisador (como mostrado através dos catalisadores 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C e 0,5%Ru/C). Como a concentração do catalisador aumenta, mais área superficial está disponível para a reação de hidrogenólise. A taxa inicial de conversão de glicerol e a formação de 1,2-propileno glicol tem um aumento proporcional com a quantidade mássica de catalisador. No entanto, à medida que o tempo de reação aumenta, o catalisador promove uma reação de hidrogenação excessiva convertendo o propileno glicol em outros álcoois menores e gases. Isto justifica a presença de produtos como CO, CO_2 , etano e etanol.

Dentre os catalisadores que apresentaram conversões da fase condensada semelhantes (2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C e 0,5%Ru/C; 2%PtRu/C (1:1) e 2%PtRu/C (1:2)) não foi possível verificar uma variação significativa nos valores de seletividade global (exceto para os produtos CO e 1,2-PG), devido ao fato de que estes catalisadores também não apresentaram tamanhos de partícula tão distintos (como mostrado anteriormente na Tabela (4.3)).

Miyazawa et al. (2007) estudaram catalisadores Ru/C na reação de hidrogenólise do glicerol. Os autores verificaram que a reação de degradação do glicerol, que leva a produtos oriundos da quebra das ligações C-C, são mais sensíveis à estrutura do que a reação de hidrogenólise em si, que privilegia quebras de ligação C-O; sendo mais ativa em partículas de rutênio maiores. Da mesma forma que as reações de hidrogenólise, que levam à formação de 1,2-PDO, acontecem preferencialmente em partículas menores de rutênio.

Os resultados apresentados pelo catalisador 2,2%Ru/C reduzido a temperaturas diferentes se encaixa muito bem nas explicações relatadas nos parágrafos anteriores. Entretanto, a evolução apresentada pelos catalisadores rutênio, reduzidos a mesma temperatura, é completamente oposta.

Sabe-se que se a cinética da reação estiver sendo governada pela transferência de massa, a taxa de reação observada aumentará com a redução do tamanho de partícula; uma vez que $(-r_A)_{OBS} = dp^{-x}$ nestes casos. Isto infere a possibilidade de explicação do sistema estar sob restrições difusivas quando os catalisadores Ru/C são testados após a redução a 350°C.

Considerando que durante a redução a alta temperatura (500°C), as partículas de rutênio podem migrar do interior dos poros do carbono e se aglomerar na superfície; pode-se concluir que problemas difusivos seriam evitados com a redução mais severa ($T_{red} = 500^{\circ}C$), pois o glicerol não necessitaria de se difundir para o interior do poro do carbono para reagir.

Efeito bimetálico (Pt-Ru) e da presença de hidrogênio

Na Tabela (4.6), observa-se que a adição de rutênio ao catalisador 2%Pt/C leva a uma redução das freqüências de reação: TOF_G , TOF_{CO} e $TOF_{1,2-PG}$, mesmo com a presença de hidrogênio na alimentação. Nota-se que a presença deste faz, além de estabilizar o catalisador Ru/C, com que as freqüências de reação aumentem, exceto o $TOF_{1,2-PG}$ que diminui. A adição de hidrogênio à carga aumenta a seletividade a CO, principalmente no catalisador com razão atômica Pt/Ru=1. Neste, inclusive, as freqüências de reação TOF_G e TOF_{CO} apresentam um máximo nesta razão atômica.

Por outro lado, do ponto de vista do rutênio, a adição de platina leva a um aumento do TOF_{CO} , apesar de experimentar também uma queda no $TOF_{1,2-PG}$ e ser praticamente indiferente com relação ao TOF_G .

Nos experimentos de RTP, quimissorção de CO e DTP-CO, verificou-se a provável formação de bimetais Pt-Ru que apresentam caráter metálico e forças de adsorção de CO distintas.

Portanto, o efeito bimetálico diminui a atividade global de consumo de glicerol, seja pela quebra de ligação C-C como C-O, porém proporciona maior formação de CO e menos produtos com dois ou três carbonos (principalmente Pt:Ru=1:1), catalisada ainda mais com a presença de hidrogênio, caracterizada pelo aumento do TOF_{CO} e diminuição da razão H_2/CO produzida.

Testes do Efeito da Temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura, foram realizados testes catalíticos sob condições de pressão e vazão de alimentação da solução constantes para os catalisadores feitos em laboratório (1,04%Ru/C; 2%Pt/C e 2%PtRu/C (1:1)). Através dos resultados torna-se possível a avaliação da influência da temperatura de reação, bem como a estabilidade da mesma.

As Figuras (4.16) a (4.18) mostram o comportamento da conversão de ambas as fases variando com o tempo para os catalisadores de fabricação própria. Nota-se que todos os catalisadores se mostraram estáveis e que o estado estacionário foi atingido em todas as temperaturas acima de 275°C.

Os resultados no estado estacionário para cada catalisador de conversão do glicerol em ambas as fases (X_G^{FG} e X_G^{FC}) e a calculada com base em carbono de dois modos distintos (X_G^{T1} e X_G^{T2}) e outros parâmetros cinéticos estão expostos na Tabela (4.9).

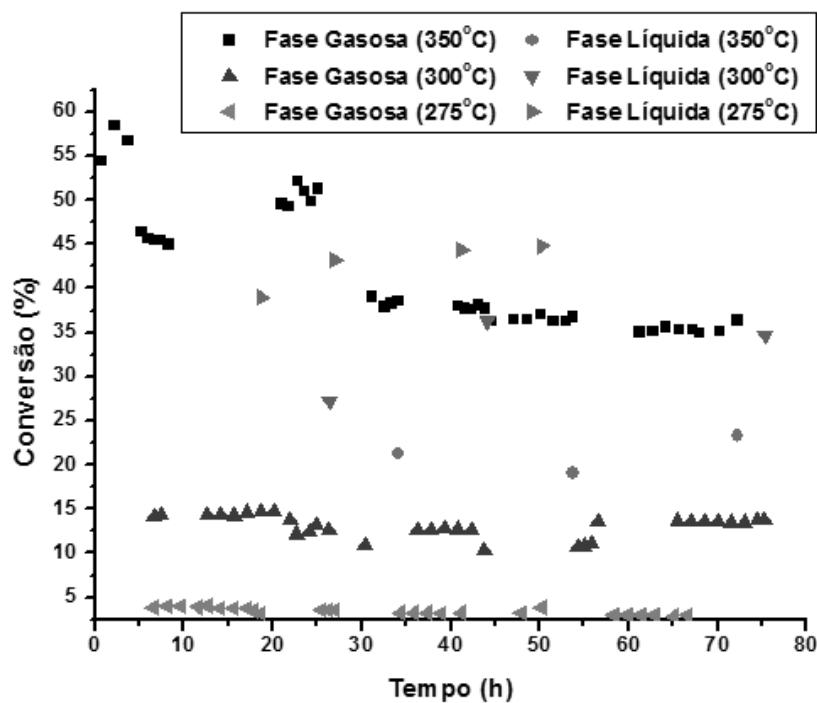


Figura 4.16: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 2%Pt/C durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.

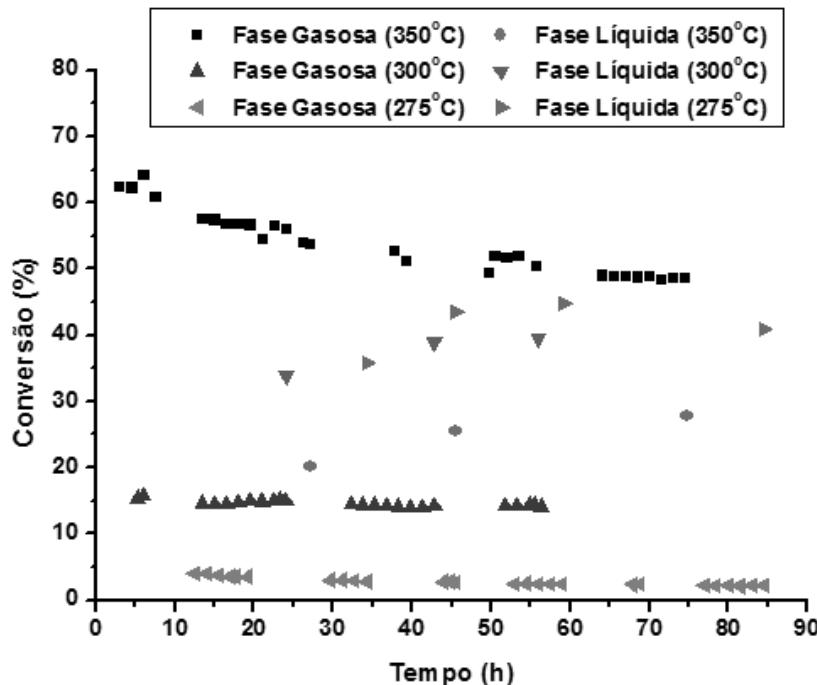


Figura 4.17: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 2%PtRu/C (1:1) durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.

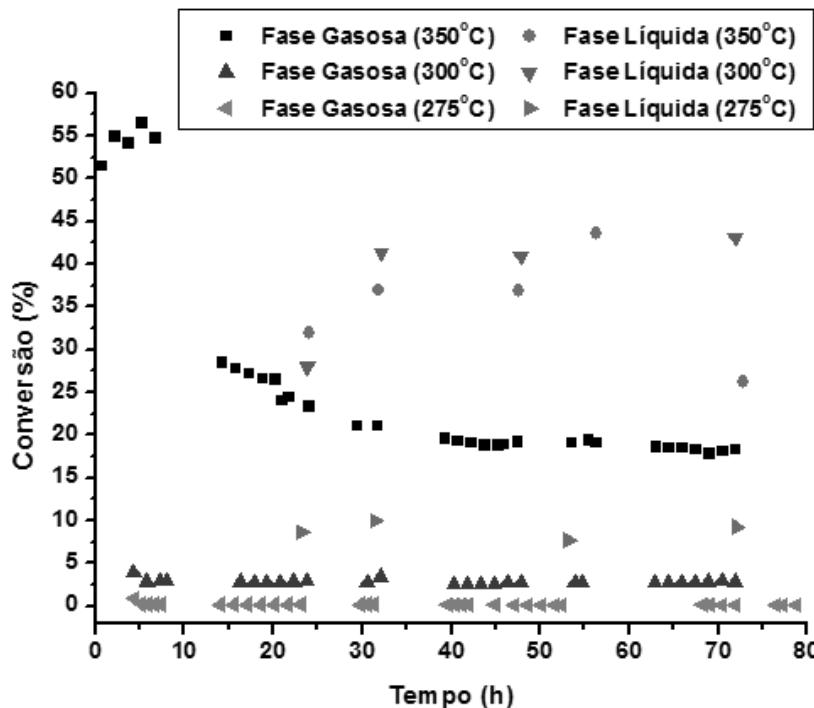


Figura 4.18: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 1,04%Ru/C durante a avaliação do efeito da temperatura de reação.

Tabela 4.9: Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores de fabricação própria.

Catalisador	Temperatura (°C)	X_G^{FG} (%)	X_G^{FC} (%)	X_G^{T1} (%)	X_G^{T2} (%)	H_2/CO	CO/CO_2
2%Pt/C*	350	36,95	18,55	55,50	66,16	2,09	12,99
2%Pt/C*	300	12,75	29,46	42,61	51,43	3,50	9,33
2%Pt/C*	275	3,37	25,97	29,35	47,02	17,55	1,23
2%PtRu/C(1 : 1)*	350	52,79	18,66	71,45	79,87	1,93	17,82
2%PtRu/C(1 : 1)*	300	14,50	31,85	44,46	57,69	3,95	6,21
2%PtRu/C(1 : 1)*	275	2,63	29,70	32,39	47,23	21,32	1,28
1,04%Ru/C*	350	19,37	35,05	55,33	60,80	3,27	9,71
1,04%Ru/C*	300	2,79	38,34	41,16	51,79	29,36	1,41
1,04%Ru/C*	275	0,11	8,86	8,97	26,90	433,26	-

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.

Testes realizados a 6 bar de pressão, WHSV de $2,99\text{ h}^{-1}$, solução de 30% em massa de glicerol.

Através da variação de temperatura durante a reação de reforma a vapor do glicerol foi possível obter os valores da energia de ativação para alguns catalisadores. Os valores deste parâmetro também estão expostos na Tabela (4.10) e os gráficos da regressão linear estão presentes no Apêndice D.

Sabe-se que quanto maior for a energia de ativação, mais sensível à temperatura é

a velocidade de reação, ou seja, menor a taxa de reação. Dessa forma, pode-se observar através dos resultados que a reação com o catalisador 1,04%Ru/C apresentou maior sensibilidade com relação à espécie *CO* e à conversão total de glicerol (X_G^{T2}) quanto à variação da temperatura. No entanto, quanto à espécie *H₂*, o catalisador 2%PtRu/C (1:1) apresentou maior sensibilidade com a temperatura.

Tabela 4.10: Resultados dos cálculos das energias de ativação para as espécies CO , H_2 e $1,2-PG$ e para o glicerol para os catalisadores de fabricação própria.

Catalisador	Temperatura (°C)	TOF_{CO} (h^{-1})	Ea_{CO} (kJ/mol)	TOF_{H_2} (h^{-1})	Ea_{H_2} (kJ/mol)	TOF_G (h^{-1})	Ea_G (kJ/mol)	$TOF_{1,2-PG}$ (h^{-1})	$Ea_{1,2-PG}$ (kJ/mol)
$2\%Pt/C^*$	350	438,65		1037,62		359,69		44,47	
$2\%Pt/C^*$	300	84,70	112,74	550,57	36,82	230,51	16,97	84,70	31,07
$2\%Pt/C^*$	275	21,18		393,27		237,17		98,62	
$2\%PtRu/C(1:1)^*$	350	287,09		577,33		207,09		39,22	
$2\%PtRu/C(1:1)^*$	300	37,65	128,35	331,02	37,14	152,49	23,29	48,00	12,07
$2\%PtRu/C(1:1)^*$	275	9,41		213,36		109,97		53,97	
$1,04\%Ru/C^*$	350	122,21		412,70		216,40		66,31	
$1,04\%Ru/C^*$	300	10,02	162,11	292,49	14,34	174,90	74,55	56,29	50,00
$1,04\%Ru/C^*$	275	1,61		288,49		24,44		15,43	

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.
Testes realizados a 6 bar de pressão, WHSV de $2,99\text{ }h^{-1}$, solução de 30% em massa de glicerol.

Observando os resultados temos que para alguns catalisadores o balanço de massa de carbono foi bastante satisfatório, no entanto para outros não, apesar do longo tempo de reação. O não fechamento do balanço (diferença nos valores de X_G^{T1} e X_G^{T2}) se torna mais evidente em temperaturas baixas, pois há maior formação de produtos líquidos em comparação aos produtos gasosos e ainda existem diversos compostos não identificados e que estão presentes como produtos de reação, tal como observado com os catalisadores comerciais.

Verifica-se ainda que a razão CO/CO_2 diminui sensivelmente com a redução da temperatura de reação. Isto pode indicar uma possível desativação por quimissorção irreversível de CO, tal como mencionado em Soares et al. (2006). Entretanto, esta variação pode indicar um aumento da reação de deslocamento (*shift*) que é favorecida a temperaturas mais baixas; isto porque a queda da razão CO/CO_2 é sentida também para o sistema bimetálico PtRu/C.

Em temperaturas mais elevadas o catalisador é normalmente mais ativo no início da reação. No entanto, o decréscimo da atividade com o tempo é muito maior a altas temperaturas do que em baixas temperaturas (Ciola, 1981).

A diminuição da temperatura leva a uma diminuição da conversão total de glicerol (X_G^{T2}) e um aumento da razão H_2/CO , que pode ser justificada pela maior formação de produtos de desidratação, quebra de ligação C-O preferencialmente em relação à quebra de ligação C-C, a baixas temperaturas, além do favorecimento à reação de deslocamento (*shift*). Isto pode ser confirmado através da Tabela (4.11) que mostra a seletividade global para cada catalisador e nota-se que há uma diminuição do CO e um aumento de 1,2-PG à medida que a temperatura diminui.

A diminuição da seletividade de CO e aumento a 1,2- propileno glicol (1,2-PG) é mais nítida em termos percentuais para os catalisadores na presença de hidrogênio como reagente e em baixas temperaturas, para todos aqueles preparados em laboratório (Tabela (4.11)).

Tabela 4.11: Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores 2%PtRu/C (1:1); 2%Pt/C e 1,04%Ru/C em função da temperatura de reação (°C).

Seletividade (%)	2%PtRu/C(1 : 1)*			2%Pt/C*			1,04%Ru/C*		
	350°C	300°C	275°C	350°C	300°C	275°C	350°C	300°C	275°C
CO	47,74	18,57	2,82	46,90	17,46	4,13	16,92	2,39	0,78
CH_4	4,07	0,65	0,15	2,07	0,78	0,56	2,29	0,12	0,04
CO_2	2,72	2,77	1,97	3,66	1,97	2,99	1,91	1,70	-
Etileno	0,42	0,43	0,13	0,11	0,14	0,10	2,73	1,36	0,18
Etano	9,88	1,40	0,44	6,14	1,80	0,75	4,05	0,74	0,17
Propileno	1,55	0,82	0,35	1,02	0,24	0,14	1,06	0,53	-
Propano	0,24	0,44	0,27	0,16	0,30	0,88	0,39	0,50	-
Glicaldeído	0,73	3,53	7,33	0,26	1,85	14,53	1,20	6,02	7,17
Etileno Glicol	0,43	0,49	8,18	2,92	3,54	1,53	-	-	-
1,3-PG	2,79	7,11	6,32	11,06	21,11	1,49	16,61	38,90	39,96
Acetol	0,38	1,25	1,91	0,23	0,84	2,02	0,81	1,24	0,44
1,2-PG	19,67	38,85	49,97	15,28	25,90	47,33	31,53	40,12	45,16
Formaldeído	0,24	0,08	0,34	2,14	1,41	3,37	-	-	2,63
1,2-Butanodiol	-	1,36	1,10	0,43	1,18	1,27	0,11	0,08	0,01
Etanol	8,32	19,18	12,31	5,13	12,64	8,01	15,48	3,85	3,67
Acetona	0,47	-	0,75	0,76	1,62	1,43	-	0,56	0,29
Acroleína	0,07	1,79	0,95	0,49	2,24	1,41	0,76	0,59	0,29
Propanol	0,25	1,28	1,63	1,21	4,86	7,29	4,14	0,24	0,03
$X_G^{T2} (\%)$	79,87	57,69	47,23	66,16	51,43	47,02	60,80	51,79	26,90
Razão de H_2	1,19	0,25	0,01	0,99	0,05	0,03	0,31	0,24	0,16
Rendimento a H_2 (%)	10,57	4,73	1,94	3,72	9,63	1,71	4,53	2,23	2,30

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.

Testes realizados a 6 bar de pressão, WHSV de $2,98\text{ h}^{-1}$, solução de 30% em massa de glicerol.

Estudos desenvolvidos por Cortright et al. (2002) e Davda et al. (2005) mostram que os caminhos de reação de hidrocarbonetos oxigenados (com uma estequiometria de C:O de 1:1) envolve desidrogenação e quebra de ligações $C - C$ para formar H_2 e adsorver espécies de CO, que por sua vez reagem para formar H_2/CO_2 via reação de *water-gas shift* (WGS) ou CH_4 via metanação. Também, estas moléculas podem submeter-se a quebra das ligações $C - O$ seguida pela hidrogenação para formar alcanos e hidrocarbonetos oxigenados com razão C:O menores que 1. No entanto, sabe-se que a conversão catalítica dos polióis a H_2 , CO_2 e CO envolve a quebra preferencial de ligações C-C ao contrário das ligações C-O e que catalisadores baseados em Pt são particularmente ativos e seletivos para este processo. Os catalisadores bimétálicos de Pt-Ru e Pt-Re possuem estas características, pois possuem propriedades catalíticas da Pt no que diz respeito à quebra seletiva das ligações C-C contra as ligações C-O, mas que têm menos variação de entalpia exotérmica para a adsorção do CO.

O mecanismo proposto por Montassier et al. (1991) mostrado pela Figura (2.4) presente no Capítulo 2, sugere que o primeiro passo da reação é a desidrogenação do glicerol sob um metal de transição para formar o intermediário gliceraldeído. Os autores sugerem que ambas as reações de quebra de ligação C-C e C-O ocorram. O intermediário resultante é então rehidrogenado no catalisador metálico para formar propileno glicol. Os resultados das reações de hidrogenação expostos na Tabela (4.11) confirmam a teoria do mecanismo já que existem apenas traços do intermediário gliceraldeído e muita formação de 1,2-propileno glicol comparado aos demais produtos da reação em todos os catalisadores estudados.

Estudos na habilidade de catalisadores suportados em Pt e Ru na reação de hidrogenólise do etano a metano indica que o Ru é mais efetivo para a quebra de ligações C-C do que a Pt. Cortright et al. (2000) estudaram os catalisadores de Ru/SiO_2 e Pt/SiO_2 na hidrogenólise do etano e comprovaram que o catalisador de Pt se mostrou ser três vezes menos ativo do que o Ru. Isto porque a Pt é menos efetiva para a quebra de ligações C-C e consequentemente o rendimento e seletividade a etileno glicol foram menores.

A reação de hidrogenólise do glicerol catalisada por um metal exposta nos testes apresentados é análogo a rota proposta por Dasari et al. (2005) mostrada na Figura (4.19). Nesta rota, o glicerol é diretamente desidratado sob um catalisador metálico para formar um intermediário, o acetol, que pode ser hidrogenado para formar 1,2-propileno glicol. No entanto, no trabalho de Dasari et al., a hidrogenólise do glicerol foi feita utilizando 80% em massa de glicerol na solução. Nos nossos estudos, utilizamos apenas 30% de glicerol na solução e, dessa forma, o equilíbrio para a desidratação direta é menos favorável em nosso sistema. Além disso, o intermediário acetol que foi detectado por Dasari et al. não foi detectado em nossos estudos em grande proporção. Consequentemente, é provável em

nosso estudo que o propileno glicol está sendo formado por um mecanismo que não seja a quebra da ligação C-O catalisada por um metal.

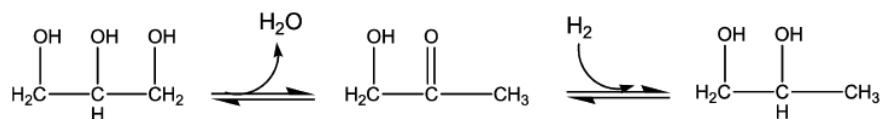


Figura 4.19: Desidratação direta do glicerol (Dasari et al., 2005).

Como observado nos testes temos que a conversão do glicerol aumenta com o aumento da temperatura, mas a seletividade a 1,2-propileno glicol diminui, isto indica que a pressão de 20 bar e temperaturas maiores que 275°C leva a uma excessiva hidrogenação convertendo o propileno glicol em álcoois de cadeias menores tais como metanol, etanol, que podem ser degradados a produtos gasosos como metano, etano, propano, CO e CO_2 . Dasari et al. (2005) também observaram o mesmo fato (apesar de trabalharem com temperaturas e pressões menores, 200°C e 13 bar, respectivamente) e afirmam que é necessário operar a pressões maiores para prever a degradação do glicerol a temperaturas maiores que 200°C.

Testes do Efeito da Velocidade Espacial (WHSV)

Para avaliar os aspectos mecanísticos, variou-se a velocidade espacial (WHSV) para comparar parâmetros cinéticos, realizando os testes catalíticos sob condições de temperatura e pressão constantes para os catalisadores de fabricação própria (5%PtRu/C (2:1), 2,2%Ru/C e 0,5%Ru/C). Através dos resultados torna-se possível a avaliação da influência da velocidade espacial principalmente na conversão total de glicerol. Os resultados no estado estacionário para cada catalisador de conversão do glicerol em ambas as fases (X_G^{FG} e X_G^{FC}) e a calculada com base em carbono de dois modos distintos (X_G^{T1} e X_G^{T2}) e outras relações entre gases estão expostos na Tabela (4.12):

Observa-se que a conversão total do glicerol (X_G^{T2}) apresentou uma variação mais significativa para os catalisadores de maior teor e houve uma maior sensibilidade nesta variação para os catalisadores que foram testados a pressão baixa, como por exemplo, o catalisador 2,2%Ru/C que foi submetido a uma pequena variação no WHSV (mais especificamente na vazão mássica da solução reagente), mas apresentou uma maior variação da conversão total. Enquanto que o catalisador 5%PtRu/C(2 : 1) foi submetido a uma maior variação do WHSV e apresentou uma menor variação da conversão total de glicerol (X_G^{T2}).

Outra observação que pode ser feita é com relação à razão H_2/CO que se apresenta muito distinta comparando as corridas feitas com pressão de 20 bar e 6 bar. Nota-se que

Tabela 4.12: Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores comerciais e de fabricação própria.

Catalisador	WHSV (h^{-1})	X_G^{FG} (%)	X_G^{FC} (%)	X_G^{T1} (%)	X_G^{T2} (%)	H_2/CO	CO/CO_2
5% <i>PtRu/C(2 : 1)</i> [*] _a	2,98	4,77	28,81	33,28	59,58	40,75	0,33
5% <i>PtRu/C(2 : 1)</i> [*] _a	7,82	0,55	19,79	20,39	48,79	51,99	1,48
2,2% <i>Ru/C</i> [*] _b	2,98	25,27	34,14	59,42	63,15	3,85	6,99
2,2% <i>Ru/C</i> [*] _b	3,73	16,14	24,24	40,39	43,10	3,85	13,18
0,5% <i>Ru/C</i> [*] _b	1,49	12,97	35,31	51,31	54,38	5,91	7,14
0,5% <i>Ru/C</i> [*] _b	2,98	11,63	34,22	46,82	50,90	3,95	10,89

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.

_a Testes realizados a 20 bar de pressão, temperatura 300°C e solução de 30% em massa de glicerol.

_b Testes realizados a 6 bar de pressão, temperatura de 350°C e solução de 30% em massa de glicerol.

a razão se torna bem maior para testes com maior pressão, indicando que há formação de reações paralelas à reação de decomposição do glicerol e, consequentemente, a formação de produtos de maior cadeia que contribui para a maior diferença entre os valores de X_G^{T1} e X_G^{T2} , já que muitos compostos produzidos a alta pressão não estão identificados (como mostra a Tabela (4.12)).

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).

As Figuras (4.20) a (4.22) mostram o comportamento da conversão de ambas as fases (gasosa e condensada) variando com o tempo para cada catalisador.

Observa-se nas Figuras acima que todos os catalisadores apresentam uma particularidade no tempo de estabilidade, isto pode ser justificado pelo fato das vazões utilizadas serem relativamente baixas (WHSV de $2,98\ h^{-1}$) nos casos com pressões baixas. Mas nos casos onde o WHSV foi maior ($7,82\ h^{-1}$) houve o agravante de estar sob pressão alta, contribuindo assim para a demora na estabilidade da reação depois de cada dreno ser efetuado.

A Tabela (4.13) mostra a influência do WHSV sobre a seletividade global de ambas as fases para cada catalisador e nota-se através dos resultados que à medida que se aumenta a vazão de alimentação da solução reacional menos contato esta tem com catalisador, diminuindo assim os produtos da fase gasosa e aumentando a seletividade aos produtos da fase condensada. Isto pode ser percebido de forma mais acentuada nos produtos CO,

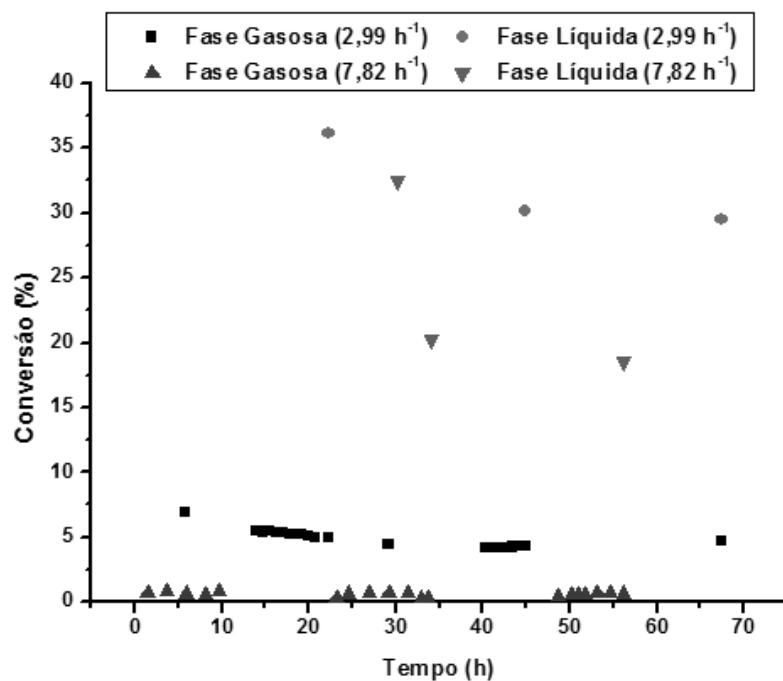


Figura 4.20: Conversão das fases gasosa e condensada para o catalisador 5%PtRu/C (2:1) durante a avaliação do efeito da velocidade espacial.

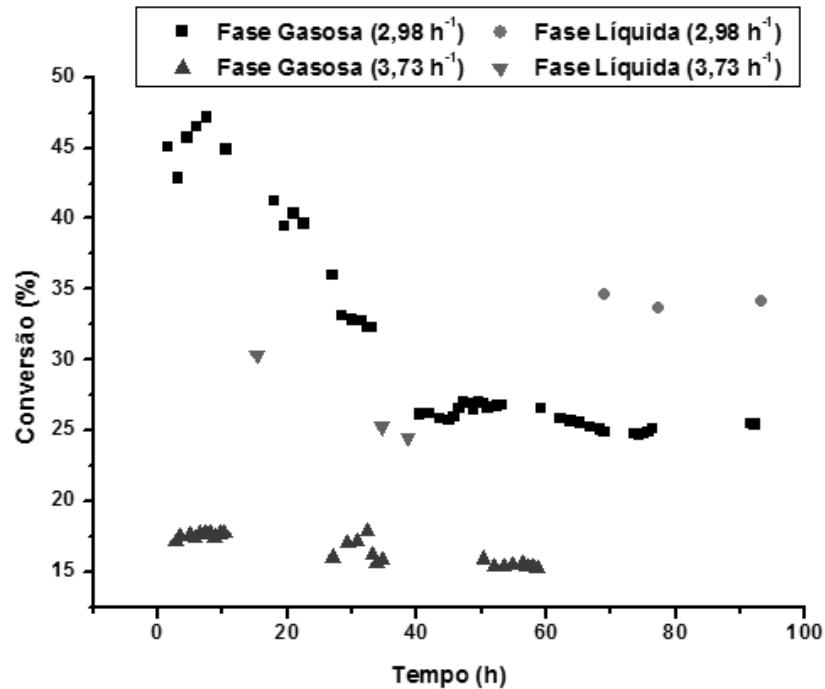


Figura 4.21: Conversão e seletividade global das fases gasosa e condensada para o catalisador 2,2%Ru/C durante a avaliação do efeito da velocidade espacial.

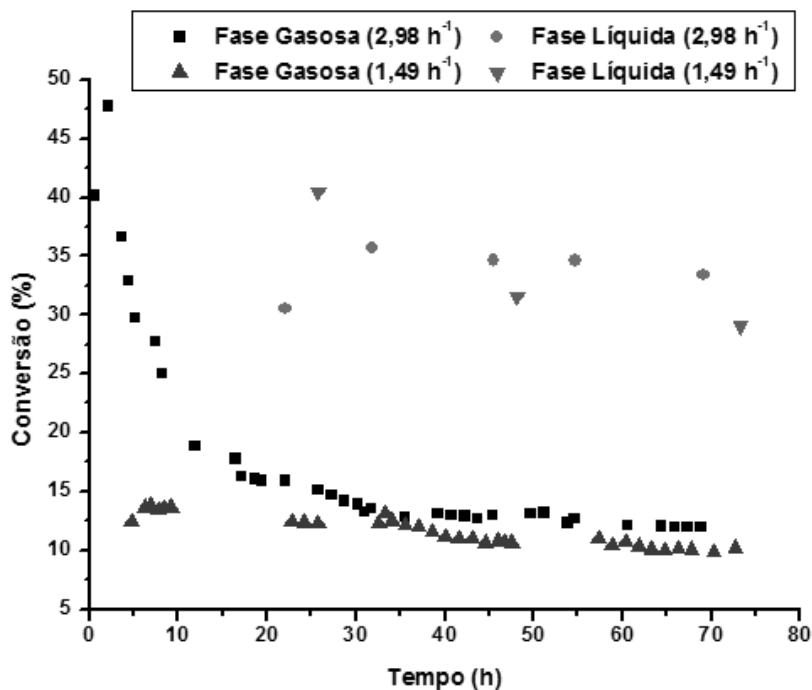


Figura 4.22: Conversão e seltividade global das fases gasosa e condensada para o catalisador 0,5%Ru/C durante a avaliação do efeito da velocidade espacial.

CO_2 , 1,2-PG, 1,3-PG e etanol.

Tabela 4.13: Seletividade Global dos produtos da reação, conversão total do glicerol (X_G^{T2}), razão de H_2 e rendimento a H_2 para os catalisadores 5%PtRu/C (2:1), 2,2%Ru/C e 0,5%Ru/C em função da velocidade espacial (WHSV (h^{-1})).

Seletividade (%)	5% <i>PtRu/C(2 : 1)</i> ^a	2, 2% <i>Ru/C</i> ^b	0, 5% <i>Ru/C</i> ^b			
	2,98	7,82	2,98	3,73	2,98	1,49
CO	2,56	0,91	24,05	22,52	15,08	12,58
<i>CH</i> ₄	0,38	0,03	2,21	1,89	1,11	0,78
<i>CO</i> ₂	6,39	0,40	3,28	1,70	1,33	1,82
Etileno	0,08	0,04	0,89	1,00	1,23	1,76
Etano	1,22	0,32	4,12	3,42	1,53	2,46
Propileno	0,50	0,21	0,59	-	0,59	0,67
Propano	-	0,15	0,55	0,54	0,14	0,23
Glicoaldeído	6,25	2,99	3,70	0,76	2,04	1,42
Etileno Glicol	1,34	2,67	2,05	1,23	6,16	6,37
1,3-PG	30,79	4,21	10,11	8,41	12,09	26,21
Acetol	0,51	1,30	0,44	0,31	1,13	1,01
1,2-PG	32,78	48,49	27,43	26,69	33,15	34,47
Metanol	-	-	4,68	7,75	-	-
Formaldeído	3,48	10,66	1,97	1,97	4,17	1,09
1,2-Butanodiol	0,75	1,08	0,32	0,27	1,00	1,19
Etanol	7,78	21,36	12,68	18,62	12,99	4,84
Acetona	1,04	1,25	0,02	0,07	0,59	0,35
Acroleína	0,41	1,28	0,66	0,74	1,89	1,99
Propanol	3,68	2,47	0,27	2,10	1,19	0,77
X_G^{T2} (%)	59,58	48,79	63,15	43,10	50,90	54,38
Razão de H_2	0,20	0,02	0,85	0,33	0,29	0,25
Rendimento a H_2 (%)	4,39	1,85	7,50	3,07	4,93	4,70

* Presença de H_2 como reagente na proporção de 1:1 com relação ao glicerol.

^a Testes realizados a 20 bar de pressão, temperatura de 300°C e solução de 30% em massa de glicerol.

^b Testes realizados a 6 bar de pressão, temperatura de 350°C e solução de 30% em massa de glicerol.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

O estudo do equilíbrio químico das moléculas envolvidas na reação de reforma a vapor do glicerol foi importante no sentido de esclarecer em que condições e até onde espera-se obter um determinado produto, apesar de que o direcionamento da produção deste esteja mais relacionado com a escolha dos catalisadores. Nos estudos de casos foi possível verificar a estabilidade de moléculas tais como acetol e acroleína e a seletividade de produtos comerciais ou a seletividade de determinadas moléculas à medida que estas são adicionadas. Portanto, diante deste estudo preliminar pode-se recomendar a utilização de pressões menores (1 bar) e a menor temperatura que se possa alcançar no intuito de evitar a produção de dióxido de carbono e a máxima temperatura simulada (350°C) para evitar o metano (gases estufa) em excesso e aumentar a produção de etanol e acetol (que é um intermediário no processo de obtenção do 1,2-propileno glicol) que possivelmente estarão presentes na fase condensada da reação de reforma a vapor do glicerol.

Com a observação dos vários efeitos gerados a partir da reação de reforma proposta, pode-se concluir que o processo sugerido é adequado para a análise do desempenho de catalisadores e produção de determinados produtos químicos de alto valor comercial como exemplo do composto 1,2-propileno glicol. Apesar de não existir muitas referências deste processo utilizando catalisadores de rutênio e platina suportados em carbono pode-se estimar com sucesso condições operacionais que puderam permitir análises aprofundadas dos catalisadores.

O efeito do tamanho de partícula (dos catalisadores à base de rutênio) mostrou-se importante para uma análise fundamental da reação de reforma do glicerol. Os resultados

obtidos mostram que dentre os catalisadores que apresentaram conversões semelhantes (2,2%Ru/C e 0,5%Ru/C; 2%PtRu/C (1:1) e 2%PtRu/C (1:2)) não foi possível verificar uma variação significativa nos valores de seletividade global (exceto para o produto CO), devido ao fato de que estes catalisadores também não apresentaram tamanhos de partícula tão distintos.

A abordagem do efeito de temperatura mostrou resultados compatíveis teoricamente. Percebe-se que a diminuição da temperatura leva a uma diminuição da conversão total de glicerol (X_G^{T2}) e um aumento da razão H_2/CO , que pode ser justificada pela maior formação de produtos de desidratação, quebra de ligação C-O preferencialmente em relação à quebra de ligação C-C, a baixas temperaturas. A diminuição da seletividade de CO e o aumento a 1,2-propileno glicol (1,2-PG) é mais nítida em termos percentuais em temperaturas maiores e nos catalisadores comerciais e de maior teor de metal, tais como 10%Ru/C e 5%Pt/C. Enquanto que no caso dos catalisadores de fabricação própria esta diferença se torna mais suave apenas para o composto 1,2-propileno glicol (1,2-PG) e em baixas temperaturas.

O efeito da vazão de alimentação da solução reacional (WHSV) também mostrou resultados importantes, onde a conversão total do glicerol (X_G^{T2}) apresentou uma variação mais significativa para os catalisadores de maior teor e houve uma maior sensibilidade nesta variação para os catalisadores que foram testados a pressão baixa, como por exemplo, o catalisador 2,2%Ru/C que foi submetido a uma pequena variação no WHSV (mais especificamente na vazão mássica da solução reagente), mas apresentou uma maior variação da conversão total. Enquanto que o catalisador 5%PtRu/C(2 : 1) foi submetido a uma maior variação do WHSV e apresentou uma menor variação da conversão total de glicerol (X_G^{T2}). Observa-se também que à medida que se aumenta a vazão de alimentação da solução reacional menos contato esta tem com catalisador, diminuindo assim os produtos da fase gasosa e aumentando a seletividade aos produtos da fase condensada. Isto pode ser percebido de forma mais acentuada nos produtos CO, CO_2 , 1,2-PG, 1,3-PG e etanol.

O desenvolvimento de um processo de conversão de um material renovável como o glicerol é uma alternativa viável para a obtenção de produtos de maior valor e para a análise do desempenho de catalisadores com uma estrutura simples e com materiais de baixo custo.

Sugestões

As seguintes sugestões para próximos trabalhos são relevantes:

- Avaliar o desempenho de catalisadores de rutênio variando o teor do metal sob pressão atmosférica.
- Estudar outros tipos de suportes analisando a influência das condições operacionais (temperatura, pressão, WHSV e tamanho de partícula).
- Realizar um estudo de integração energética no intuito de se verificar a possibilidade de aproveitar o hidrogênio produzido na reação como reagente a ser alimentado.

APÊNDICE A

Propriedades Termodinâmicas

Tabela A.1: Propriedades Termodinâmicas para todas as substâncias utilizadas nas simulações do equilíbrio químico (Smith et al. 2000, Reid et al. 1988 e Perry et al. 1999).

Substâncias	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm^3/mol)	ω	G_{f_0} (J/mol)	$\Delta H_{f_0}^0$ (J/mol)	A	B	C	D
Glicerol	726,00	66,00	255,00	1,50838	-423511	-585202,8	8,424	0,442	-0,0003159	9,378.10 ⁻⁸
Água	647,30	217,60	56,00	0,344	-228572	-241818	32,24	0,001924	1,055.10 ⁻⁵	-3,596.10 ⁻⁹
CO	132,90	34,50	93,10	0,049	-137169	-110525	30,87	-0,01285	2,789.10 ⁻⁵	-1,272.10 ⁻⁸
CO ₂	304,20	72,80	94,00	0,225	-394359	-393509	19,80	-0,07344	-5,602.10 ⁻⁵	-1,715.10 ⁻⁸
H_2	33,20	12,80	65,00	-0,22	0	0	-	-	-	-
CH ₄	190,60	45,40	99,00	0,008	-50460	-74520	19,25	-0,05213	1,197.10 ⁻⁵	-1,132.10 ⁻⁸
Etano	305,40	48,20	148,00	0,098	-31855	-83820	5,409	0,1781	-6,938.10 ⁻⁵	8,713.10 ⁻⁹
Étileno	282,30	49,70	129,00	0,085	68460	52510	3,806	0,1566	-8,348.10 ⁻⁵	1,755.10 ⁻⁸
Propileno	365,60	46,65	188,40	0,140	62205	19710	3,710	0,2345	-0,0001160	2,205.10 ⁻⁸
Propano	369,80	42,48	200,00	0,152	-24290	-104680	-4,224	0,3063	-0,0001586	-3,215.10 ⁻⁸
Acetaldeído	466,00	55,50	154,00	0,291	-128860	-166190	7,716	0,1823	-0,0001007	2,380.10 ⁻⁸
Etanol	513,90	61,48	167,00	0,645	-168490	-235100	9,014	0,2141	-8,390.10 ⁻⁵	1,373.10 ⁻⁹
Metanol	512,60	79,90	118,00	0,559	-162585,24	-201262,8	21,15	0,07092	2,587.10 ⁻⁵	-2,852.10 ⁻⁸
Acetol	596,00	57,40	228,00	0,774	-1490000	-366000	70,104	0,0093	0,0003	-2,0.10 ⁻⁷
Acroleína	506,00	51,00	192,00	0,33	-65176,02	-70910,84	11,97	0,2106	-0,0001071	1,906.10 ⁻⁸
Acetona	508,10	46,40	209,00	0,309	-153123,88	-217672	6,301	0,2606	-0,0001253	2,038.10 ⁻⁸
1,2-PG	625,00	60,70	237,00	1,10651	-1647500	-424200	0,6322	0,4212	-0,0002981	8,951.10 ⁻⁸
1,3-PG	383,85	59,20	216,94	1,1665	-1683000	-409100	8,269	0,2676	-0,0002162	5,053.10 ⁻⁸
Étileno Glicol	645,00	76,00	186,00	0,487	-304615,22	-389507,3	35,70	0,2483	-0,0001497	3,010.10 ⁻⁸
1-Propanol	536,80	51,70	219,00	0,623	-161190	-256600	2,47	0,3325	-0,0001855	4,296.10 ⁻⁸
Éter Isopropílico	500,30	28,80	386,00	0,331	-122000	-319000	-7,505	0,5849	-0,0003027	5,845.10 ⁻⁸

APÊNDICE B

Análise dos Produtos da Reação

B.1 Análise Cromatográfica da Fase Gasosa

As condições cromatográficas e características da coluna utilizada no cromatógrafo gasoso para a análise dos produtos gasosos estão reunidas na Tabela (B.1) e a programação do método de análise utilizado está exposto na Figura (B.1):

Tabela B.1: Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica

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

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 a partir das áreas obtidas nos cromatogramas. Para esta calibração, ajustou-se uma vazão volumétrica de 30 ml/min do gás de arraste (no caso, o Argônio) e uma rampa de temperatura para que fossem feitas injeções na coluna cromatográfica de várias amostras de gases (que se acredita estarem presentes no efluente reacional) cujas frações molares (y_i) eram conhecidas. Após injetadas, cada amostra gerou um cromatograma

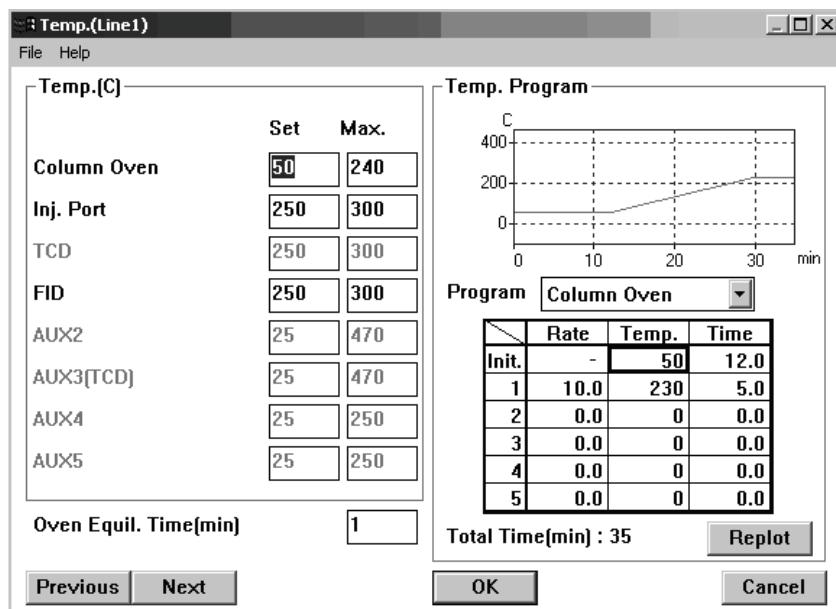


Figura B.1: Programação da rampa de temperatura usada no método de análise cromatográfico.

cujas áreas eram características das frações molares de seus respectivos compostos. Uma boa quantidade de pontos (y_i, A_i) para cada composto foi obtida, possibilitando gerar um gráfico como mostrado na Figura (B.2), onde o coeficiente angular da reta gerada é o valor do fator de resposta (f_i), utilizado para o cálculo da fração molar de cada composto presente no efluente gasoso (Equação (B.1)):

$$y_i = f_i \cdot A_{icromatografica} \quad (B.1)$$

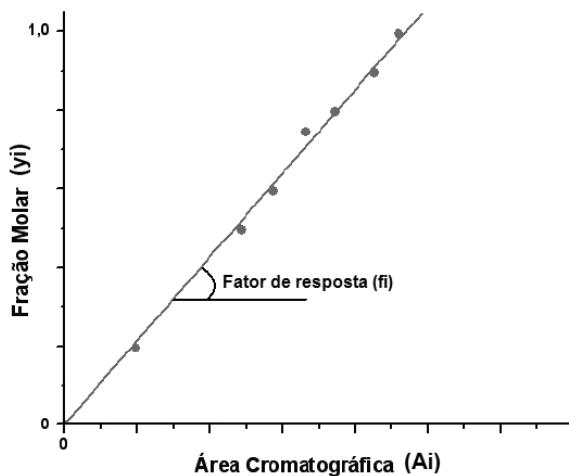


Figura B.2: Representação de uma curva de calibração de cada composto (Fração molar em função da área cromatográfica).

Os valores dos fatores de resposta dos compostos calibrados estão reunidos na Tabela (B.2):

Tabela B.2: Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos.

Composto	Detector	Fator de resposta (f_i)	Tempo de retenção (min)
Hidrogênio	TCD	1,06e-7	2,7
Monóxido de Carbono	TCD	9,6e-7	3,5
Dióxido de Carbono	TCD	8,97e-7	10,5
Metano	FID	1,1e-8	5,4
Etileno	FID	6,46e-8	17,7
Etano	FID	7,76e-8	20,3
Propileno	FID	5,37e-8	28,5
Propano	FID	6,45e-8	29,5
Metanol	FID	1,08e-8	30,18
Acetaldeído	FID	6,37e-9	31,85
Isobutano	FID	3,95e-8	34,8
1-Buteno	FID	3,73e-8	35,49
N-Butano	FID	3,93e-8	36,11

B.2 Análise Cromatográfica da Fase Condensada

As condições cromatográficas e características da coluna utilizada no HPLC para a análise dos produtos líquidos estão reunidas na Tabela (B.3) a seguir:

Tabela B.3: Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica

Características da Coluna Supelcogel C-610H			
Comprimento		Diâmetro Interno	
30 cm		7,8 mm	
Condições Cromatográficas (Fase Móvel: 0,1% de Ácido Fosfórico)			
Fluxo da Fase Móvel	Temperatura do Forno	Faixa de análise do Detector PDA	Volume do Injetor
0,7 mL/min	50°C	190-800 nm	20 μ L

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 esta calibração, ajustou-se uma vazão volumétrica da solução da fase móvel (0,1% de ácido fosfórico) de 0,7 mL/min e utilizou-se uma coluna supelcogel C610-H para que fossem feitas injeções de várias amostras líquidas (que se acredita estarem presentes no efluente líquido reacional) cujas frações mássicas (x_i) eram conhecidas. Após

injetadas, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas eram características das frações molares de seus respectivos compostos. Uma boa quantidade de pontos (x_i , A_i) para cada composto foi obtida, possibilitando gerar um gráfico muito semelhante àquele mostrado na Figura (B.2), onde o coeficiente angular da reta gerada é o valor do fator de resposta (f_i), utilizado para o cálculo da fração mássica de cada composto presente no efluente líquido (Equação (B.2)):

$$x_i = f_i \cdot A_{icromatografica} \quad (B.2)$$

Os valores dos fatores de resposta dos compostos calibrados estão reunidos na Tabela (B.4):

Tabela B.4: Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos usando o detector de índice de refração no comprimento de onda de 266nm.

Composto	Fator de resposta (f_i)	Tempo de retenção (min)
Sorbitol	1,51e-9	9,42
Gliceraldeído	5,52e-10	10,26
Glicoaldeído	1,618e-8	11,15
Glicerol	2,76e-9	12,02
Etileno Glicol	7,88e-9	14,23
1,2-Propileno Glicol	2,57e-9	15,14
Acetol	1,45e-9	15,17
1,3-Propileno Glicol	1,16e-8	15,57
Acetaldeído	2,66e-9	16,07
Metanol	2,65e-8	16,67
Formaldeído	3,08e-8	17,3
1,2-Butanodiol	2,86e-9	18,35
Etanol	2,16e-8	19,06
Acetona	1,93e-9	19,6
Acroleína	2,76e-9	22,45
1-Propanol	1,54e-8	24,08

B.3 Cromatogramas das Fases Gasosa e Condensada

As Figuras (B.3) e (B.4) a seguir mostram os cromatogramas dos produtos da fase gasosa em ambos os detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização de chama (FID) para o exemplo de um teste com o catalisador 10%Ru/C. E as Figuras (B.5) e (B.6) mostram o cromatograma dos produtos da fase condensada no detector de índice de refração (RID) para o exemplo de um teste com os catalisadores 10%Ru/C e 2%Pt/C.

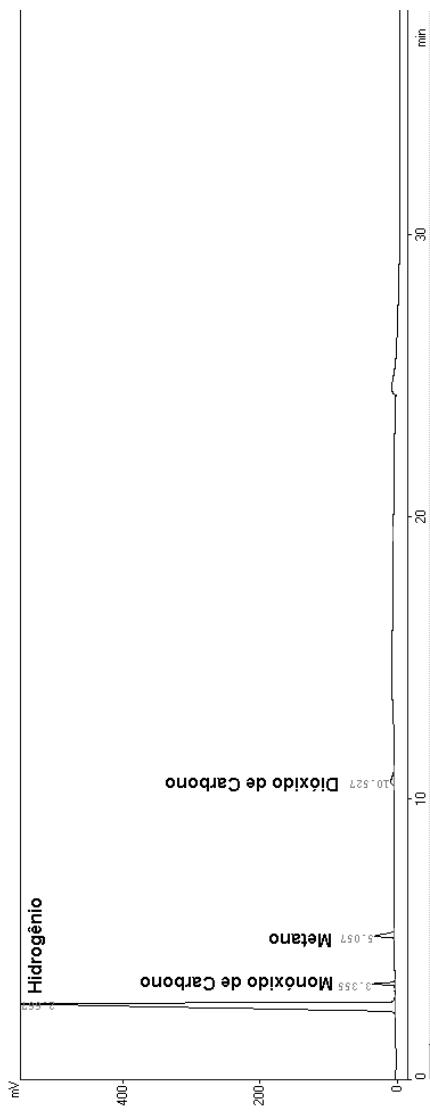


Figura B.3: Cromatograma de análise dos produtos da fase gasosa através do detector TCD do catalisador 10%Ru/C.

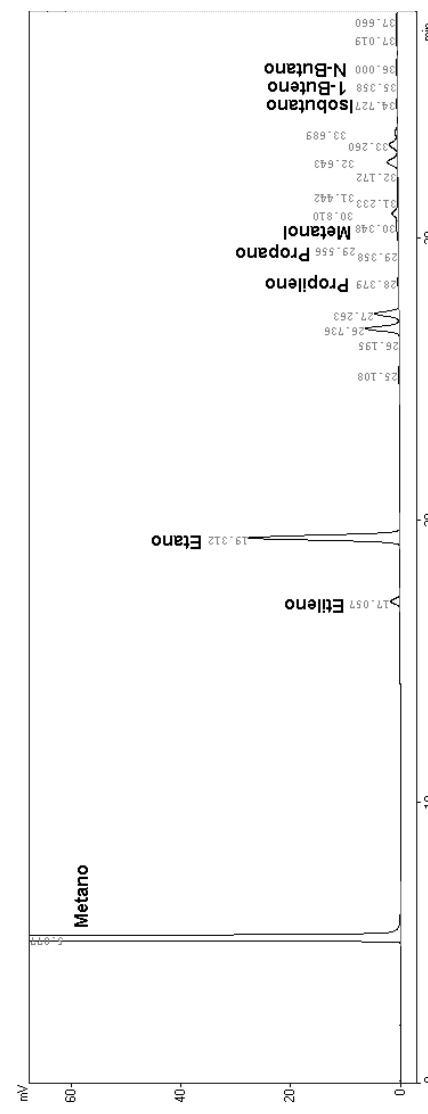


Figura B.4: Cromatograma de análise dos produtos da fase gásosa através do detector FID do catalisador 10%Ru/C.

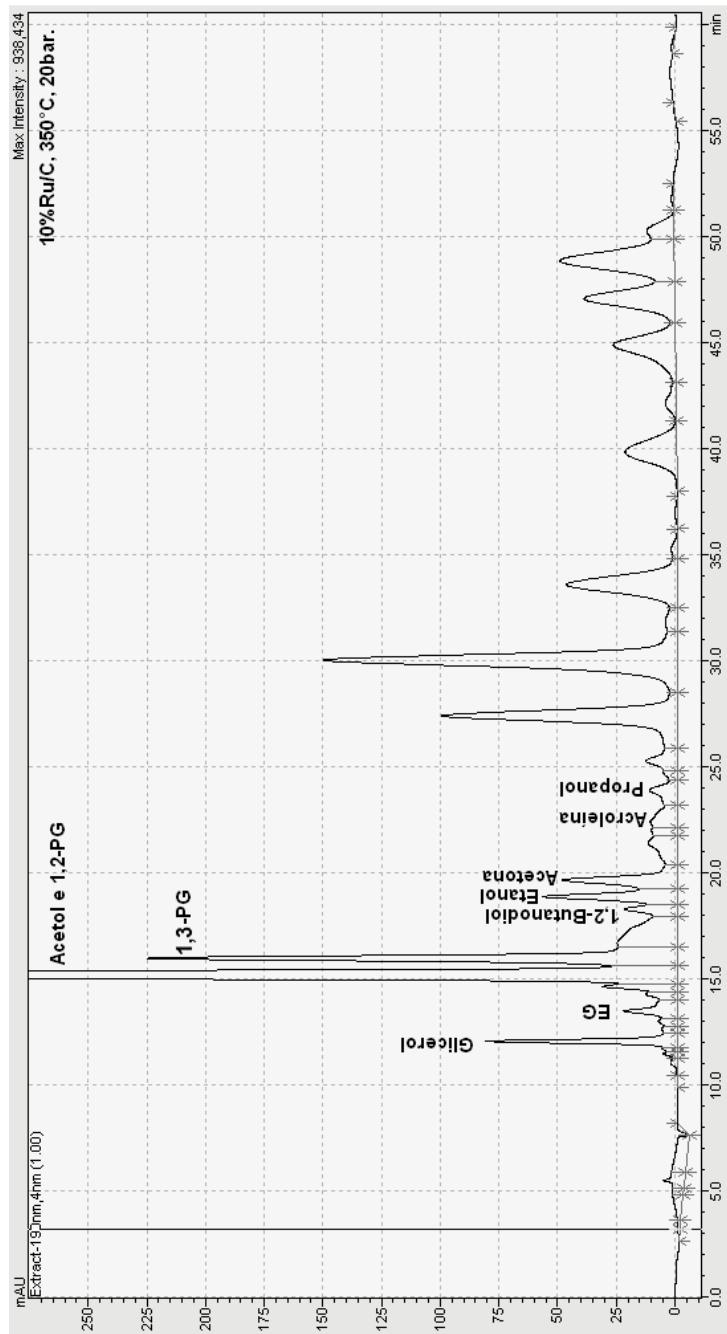


Figura B.5: Cromatograma de análise dos produtos da fase condensada do catalisador 10%Ru/C.

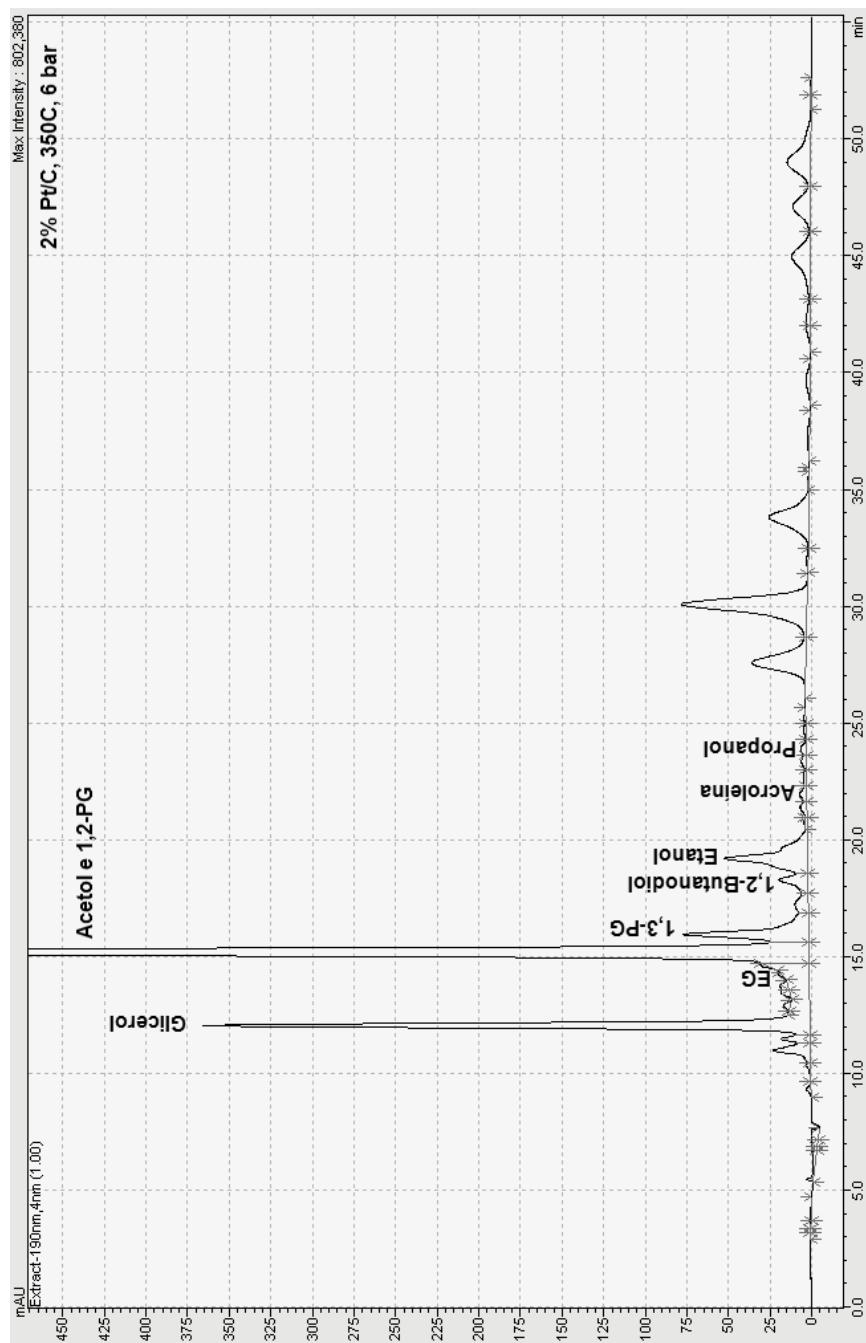


Figura B.6: Cromatograma de análise dos produtos da fase condensada do catalisador 2%Pt/C.

APÊNDICE C

Gráficos de Quimissorção

As Figuras C.1 a C.17 mostram a quantidade absorvida de CO quimissorvido+fisissorvido, fisissorvido e a diferença entre os dois que resulta na quantidade quimissorvida, todos variando com a pressão e a linearização da isoterma de CO quimissorvido para os seguintes catalisadores: 2,2%Ru/C; 1,04%Ru/C; 0,5%Ru/C; 2%Pt/C; 2%Pt2,07%Ru/C; 2%Pt1,04%Ru/C e 2%Pt0,52%Ru/C.

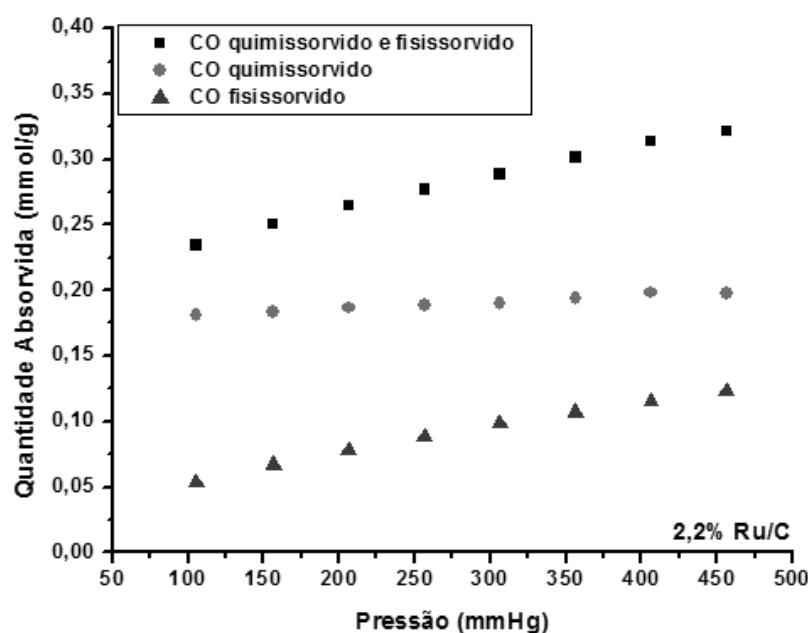


Figura C.1: Perfis de adsorção do catalisador 2,2%Ru/C.

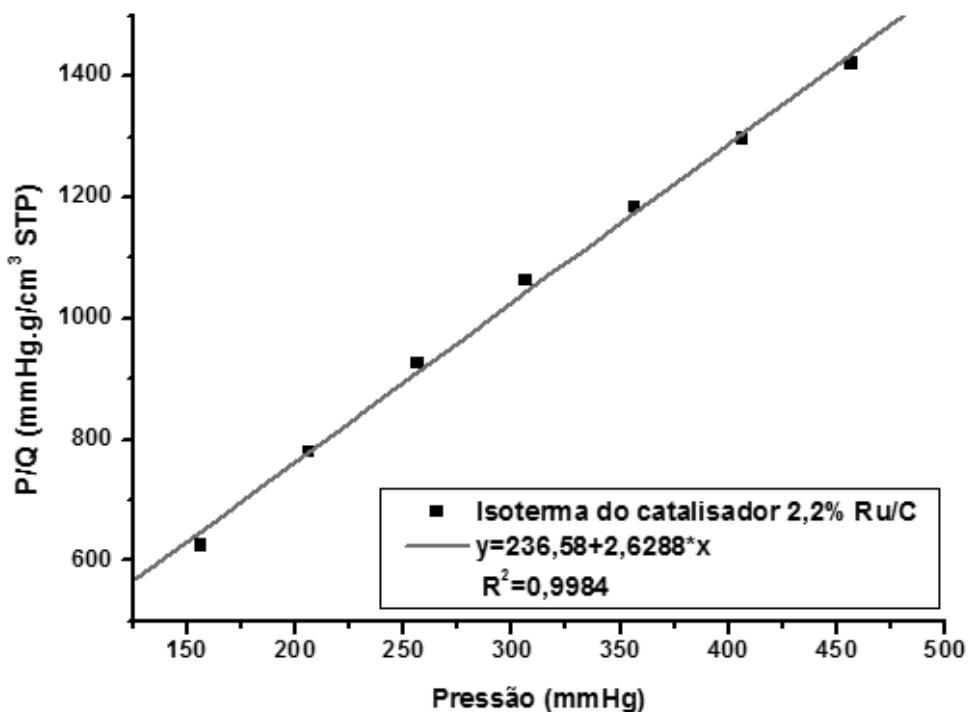


Figura C.2: Linearização da isoterma do catalisador 2,2%Ru/C.

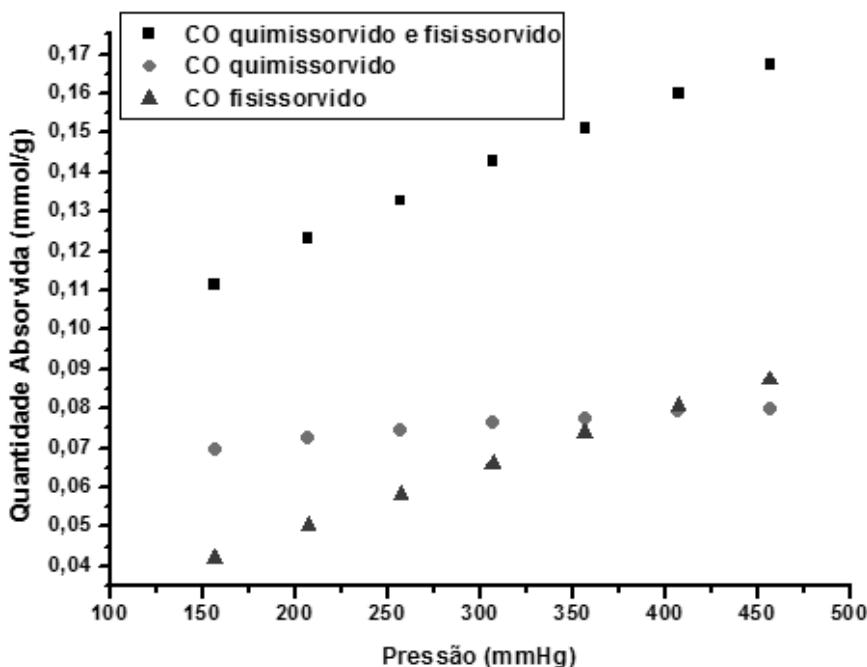


Figura C.3: Perfis de adsorção do catalisador 2,2%Ru/C com temperatura de redução modificada.

Um resumo com o comportamento da quantidade quimisorvida+fisisorvida para

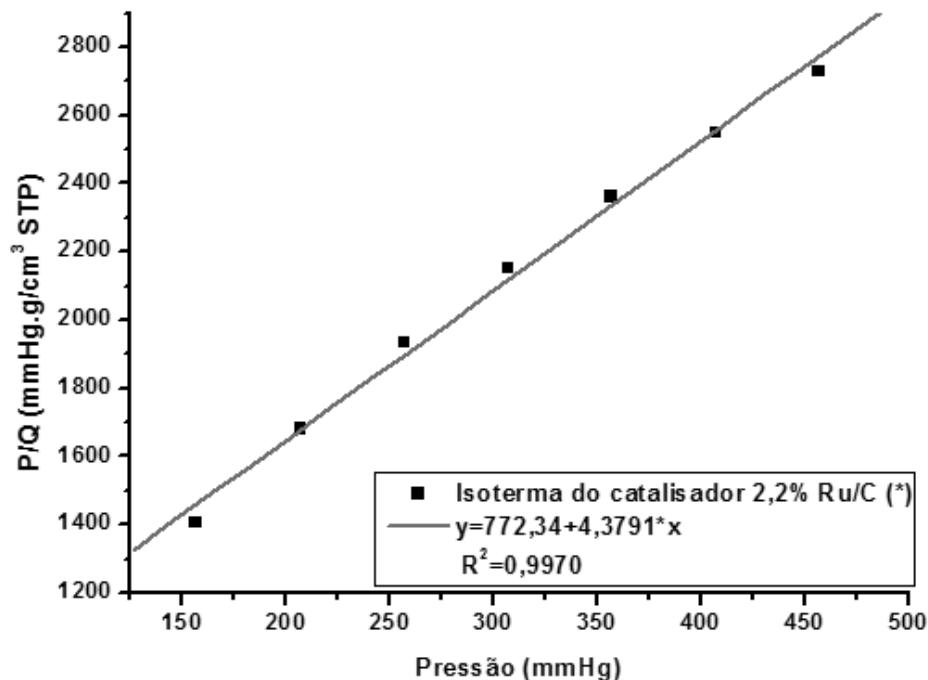


Figura C.4: Linearização da isoterma do catalisador 2,2%Ru/C com temperatura de redução modificada.

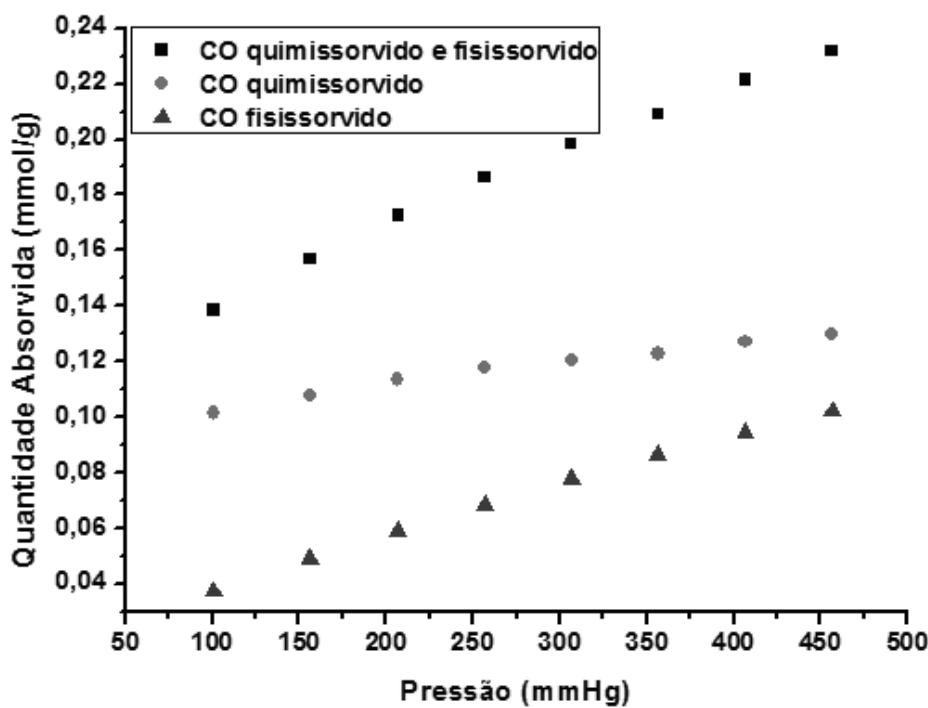


Figura C.5: Perfis de adsorção do catalisador 1,04%Ru/C.

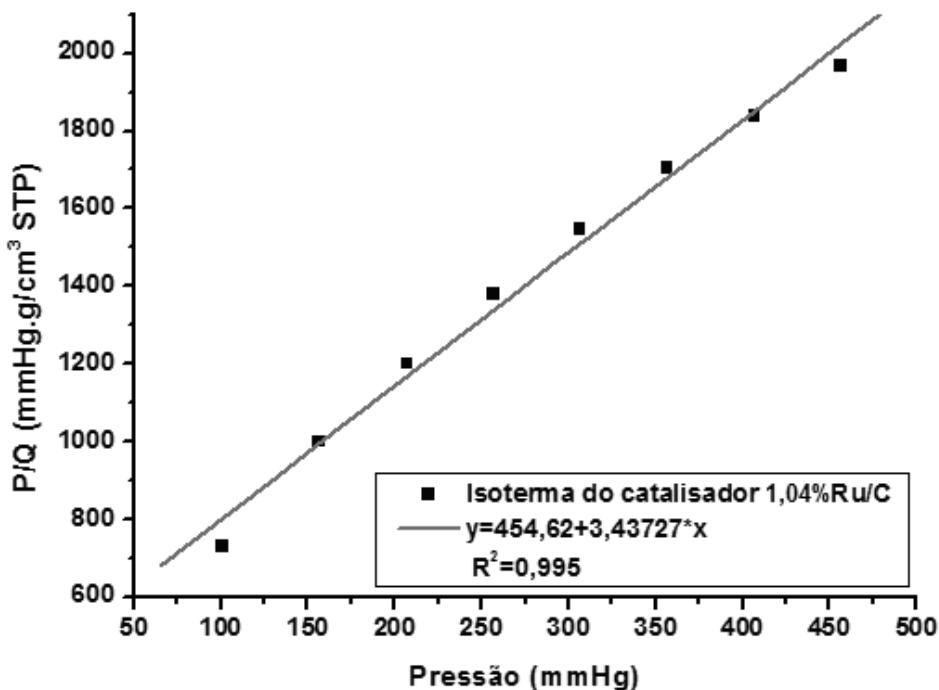


Figura C.6: Linearização da isoterma do catalisador 1,04%Ru/C.

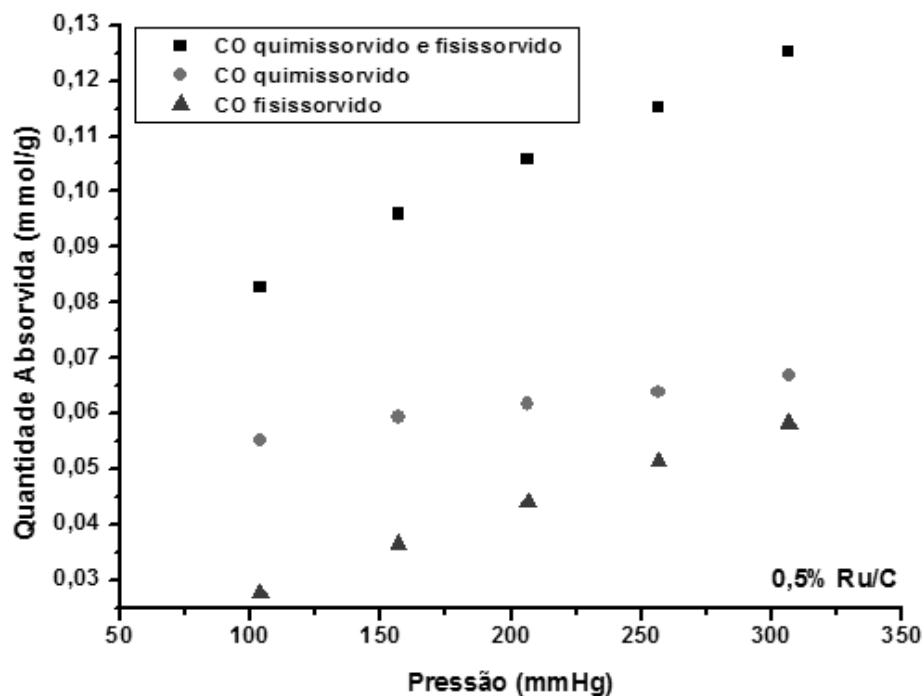


Figura C.7: Perfis de adsorção do catalisador 0,5%Ru/C.

todos os catalisadores está reunido na Figura (C.17):

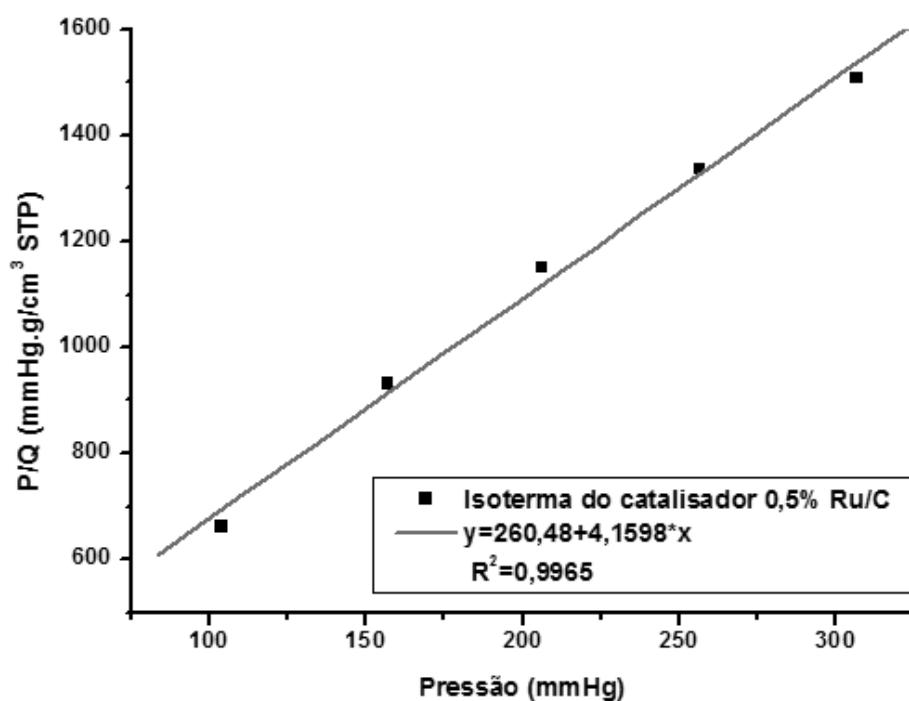


Figura C.8: Linearização da isoterma do catalisador 0,5%Ru/C.

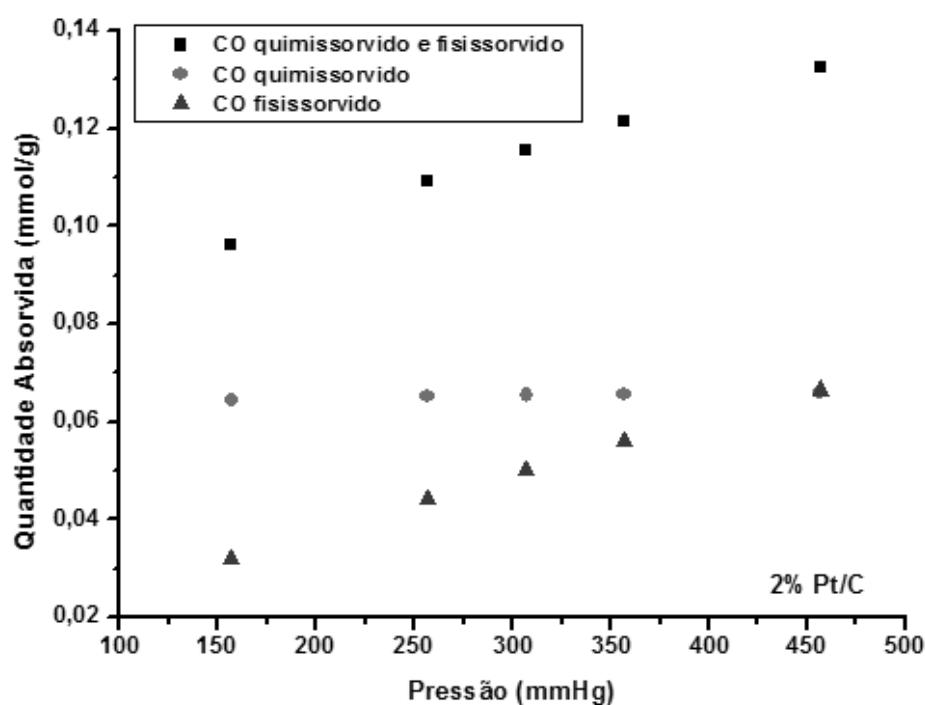


Figura C.9: Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt/C.

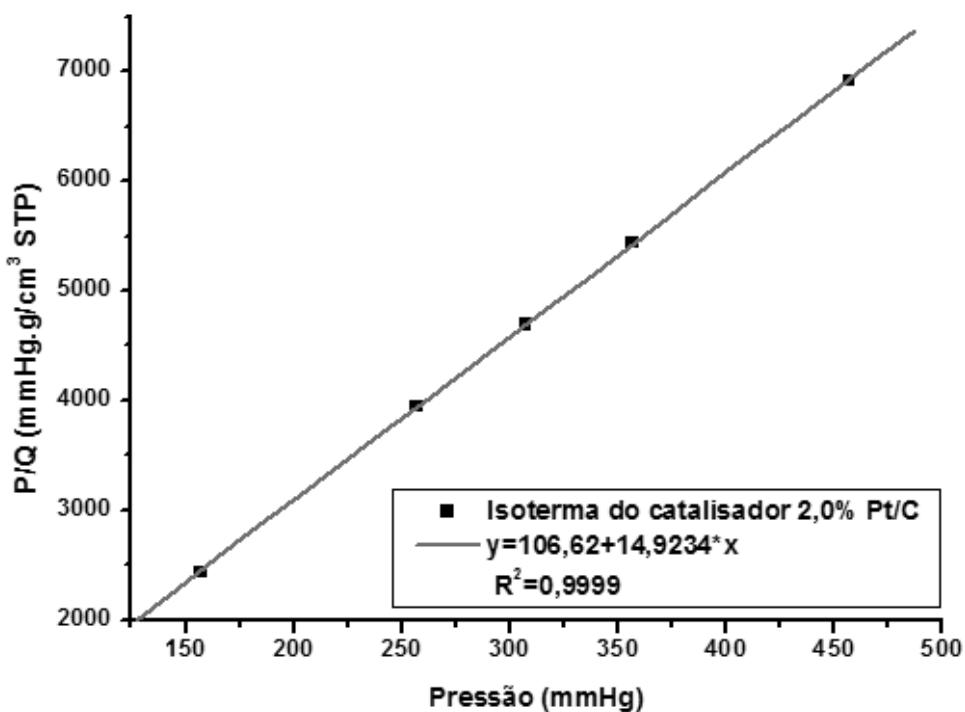


Figura C.10: Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt/C.

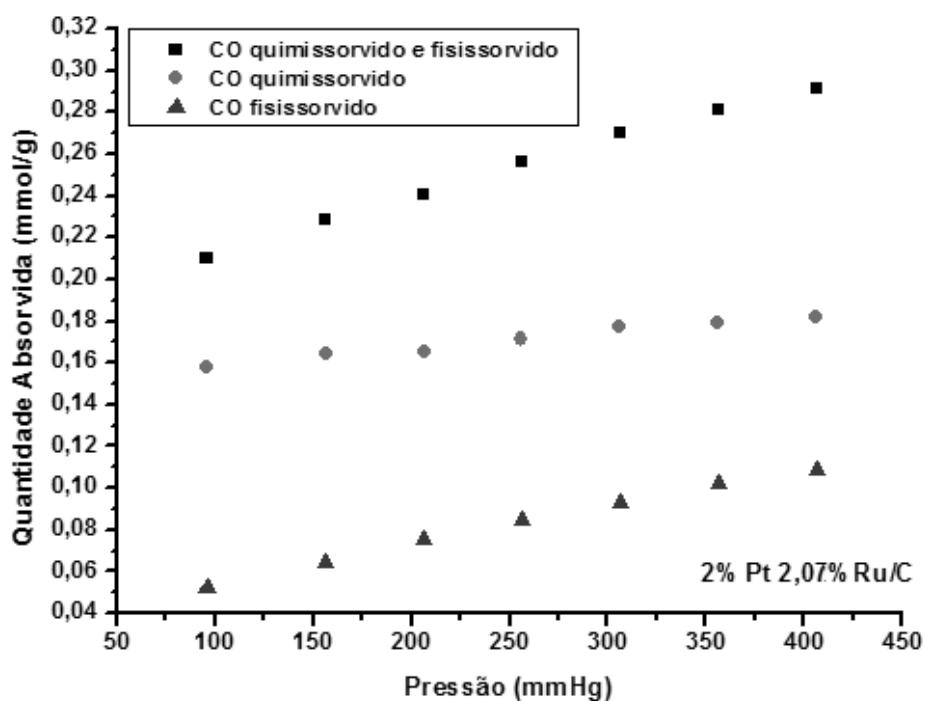


Figura C.11: Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt2,07%Ru/C.

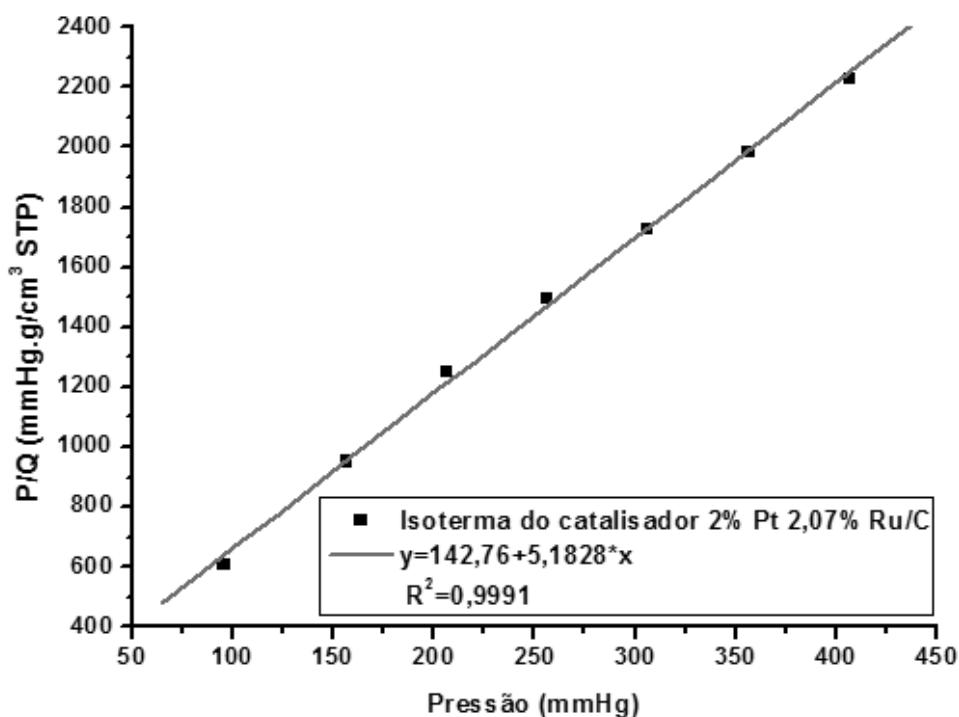


Figura C.12: Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt2,07%Ru/C.

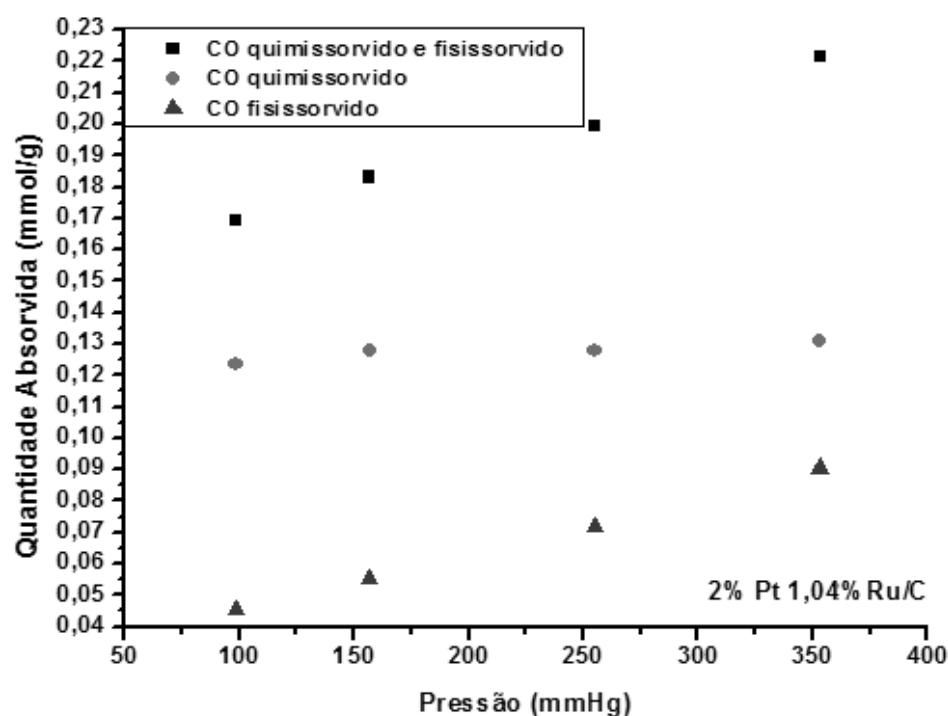


Figura C.13: Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt1,04%Ru/C.

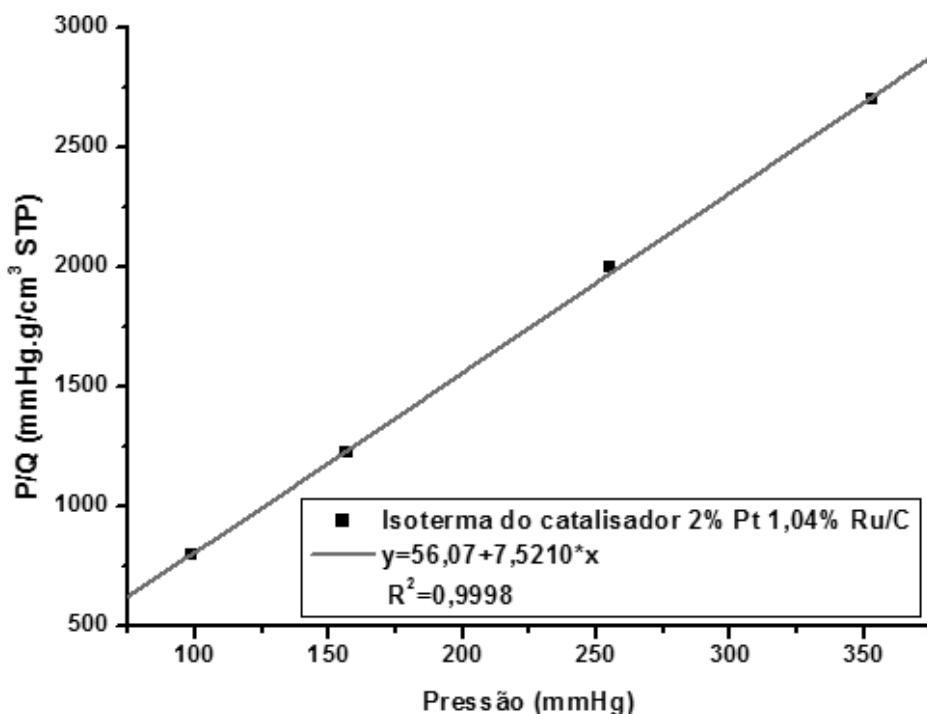


Figura C.14: Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt1,04%Ru/C.

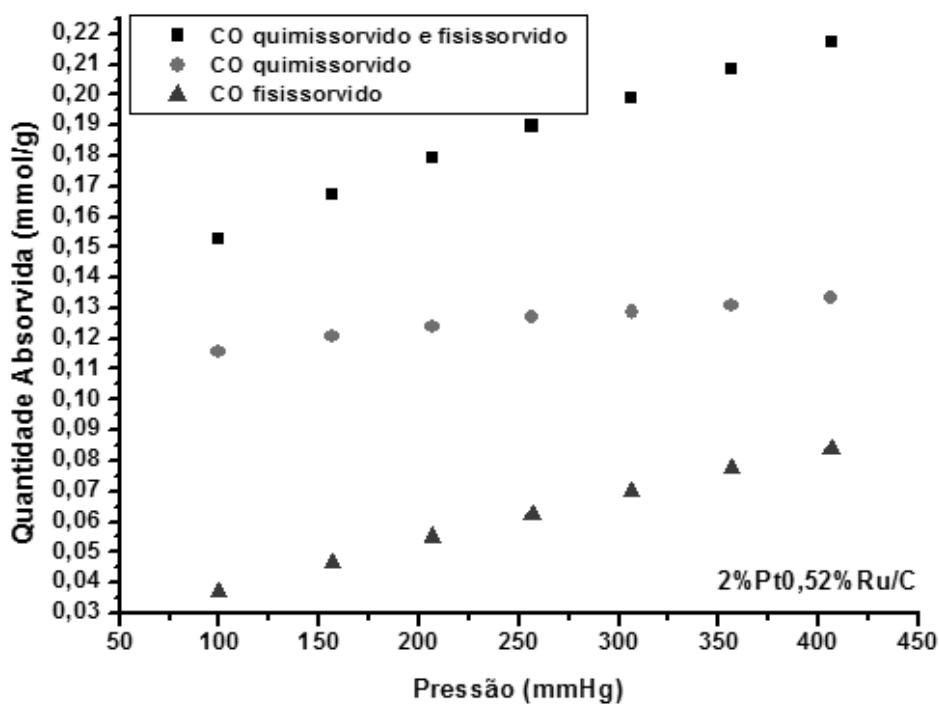


Figura C.15: Perfis de adsorção do catalisador 2%Pt 0,52%Ru/C.

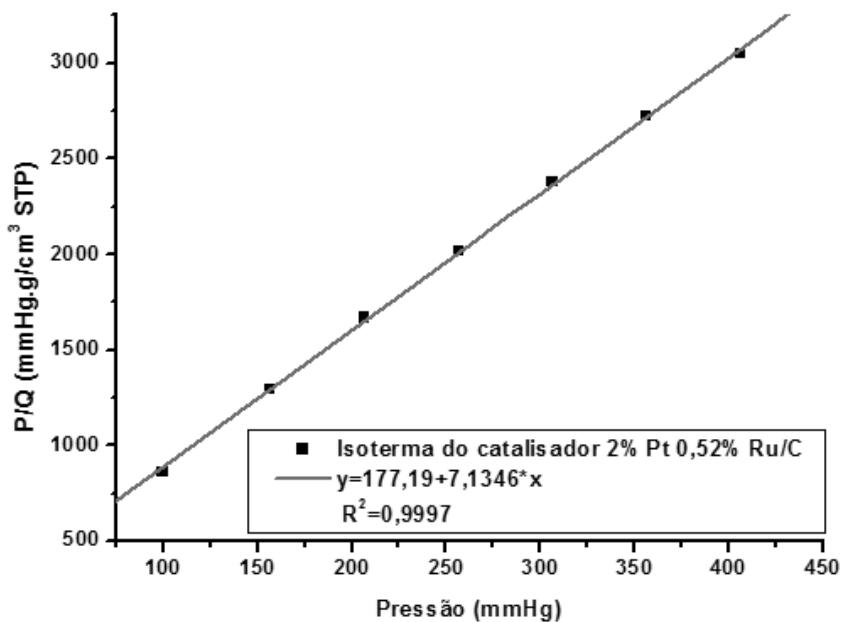


Figura C.16: Linearização da isoterma do catalisador 2%Pt0,52%Ru/C.

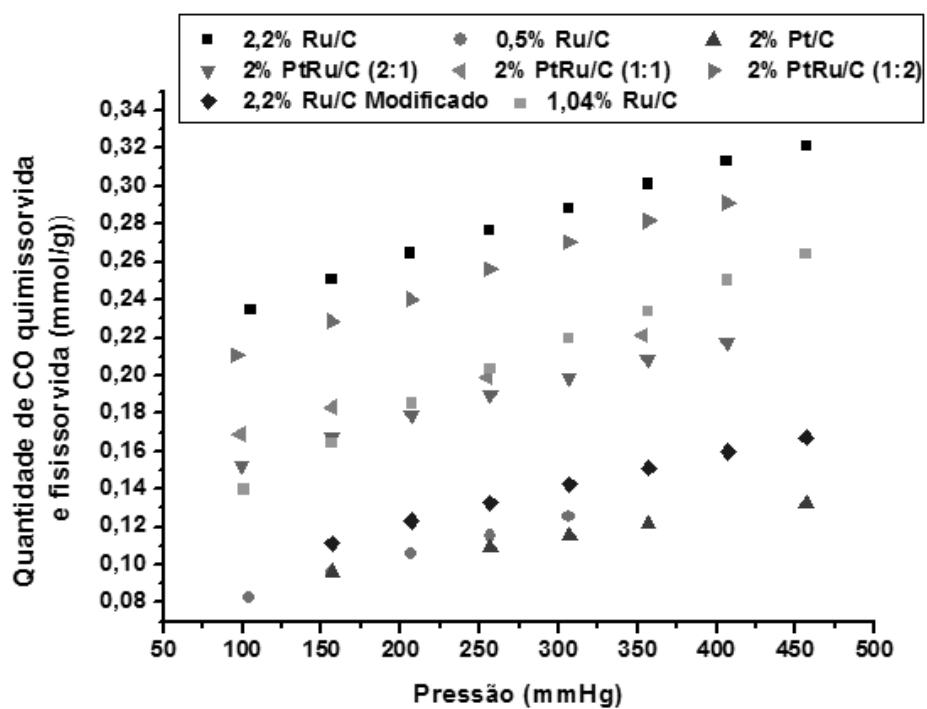


Figura C.17: Perfis de adsorção da quantidade quimissorvida+fisissorvida de todos os catalisadores.

APÊNDICE D

Equação de Arrhenius

A representação gráfica da Equação de Arrhenius linearizada aplicada aos testes catalíticos com os catalisadores 2%Pt/C; 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C estão expostos nas Figuras (D.1) a (D.4) para as espécies CO , $1,2 - PG$ e H_2 e para a conversão de glicerol ($X_G^{T^2}$), respectivamente, juntamente com as equações de reta e os fatores de correlação (R^2).

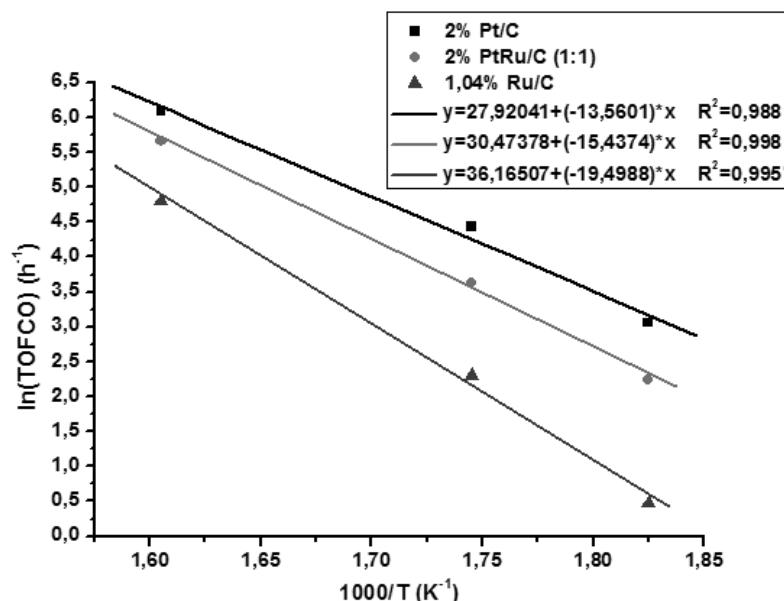


Figura D.1: Linearização da Equação de Arrhenius para os catalisadores 2%Pt/C, 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C para a espécie CO .

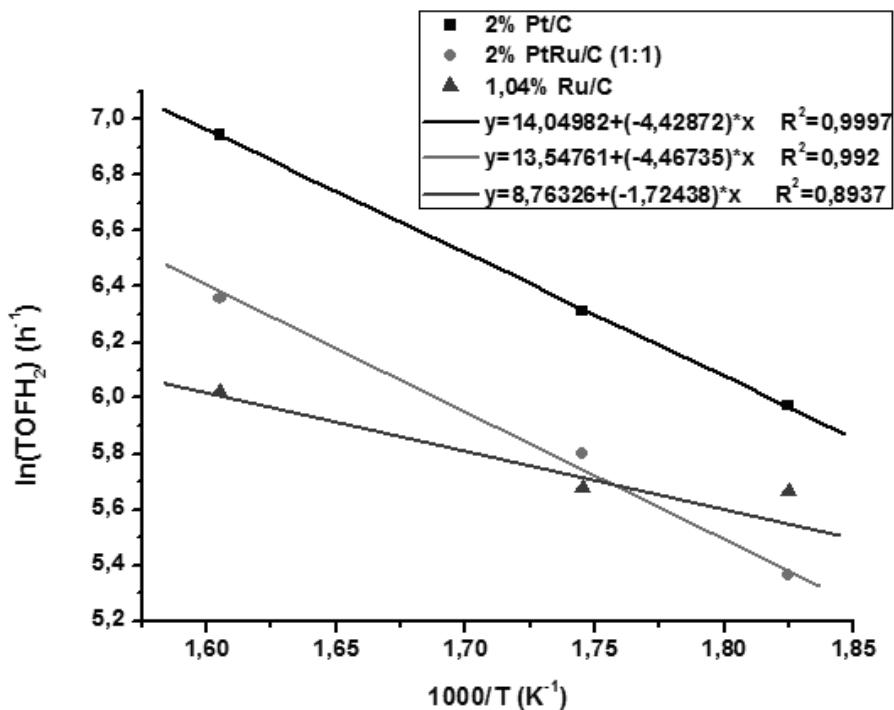
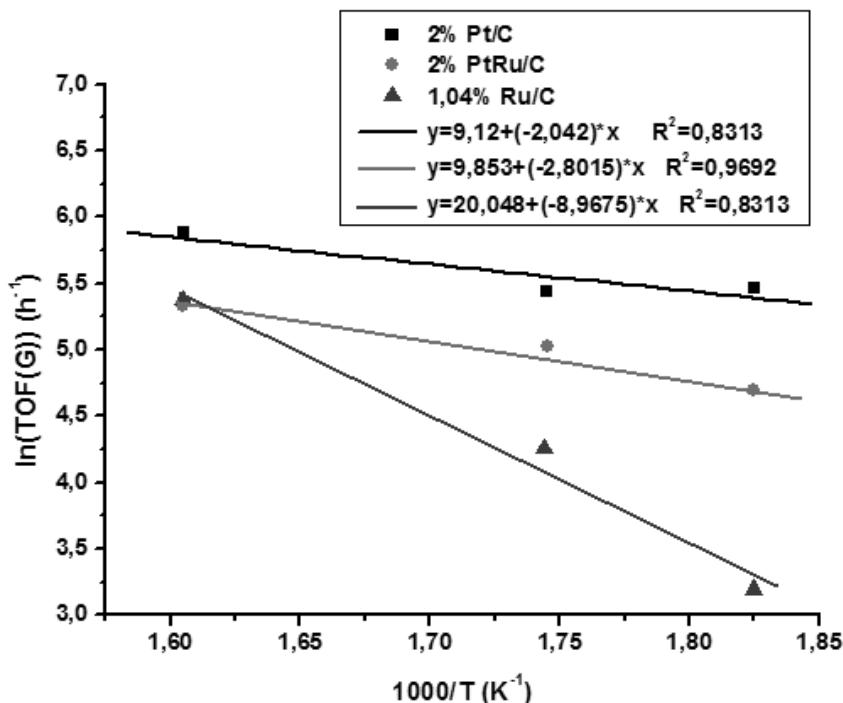


Figura D.2: Linearização da Equação de Arrhenius para os catalisadores 2%Pt/C, 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C para a espécie H_2 .



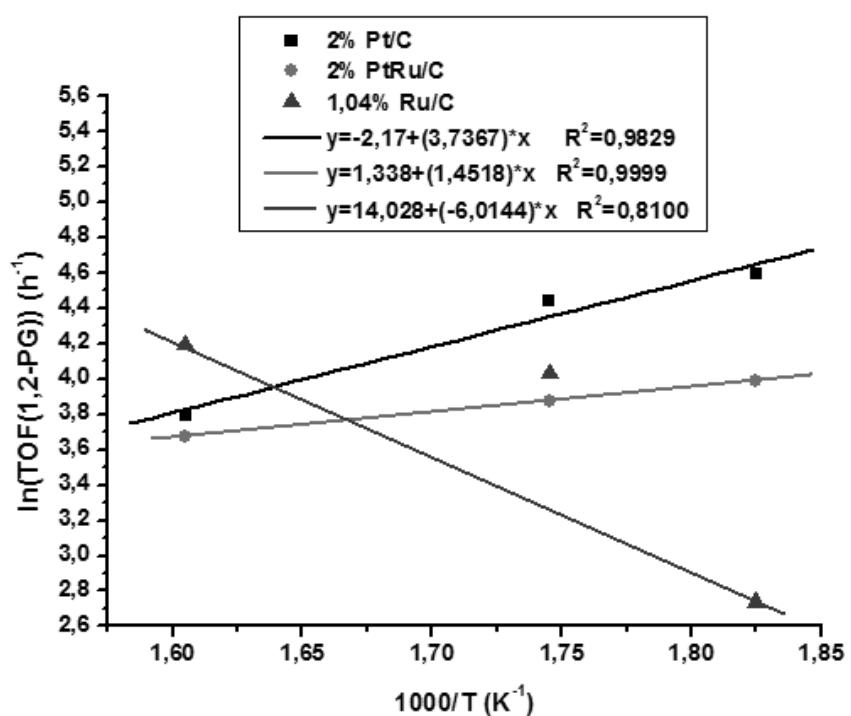


Figura D.4: Linearização da Equação de Arrhenius para os catalisadores 2%Pt/C, 2%PtRu/C (1:1) e 1,04%Ru/C para a espécie 1,2-propileno glicol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHIA, Y.; KOMOTOB, M.; WATANABEC, I.; OHNOC, Y.; FUJIMOTOA, K. **Fuel**, v. 79, p. 229, 2000.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 2306-2310, 2007.
- ALCALA, R.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. **J. Catal.**, v. 218, p. 178-190, 2003.
- ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediol Over Ru:Polyoxometalate Bifunctional Catalyst. **Catal. Lett.**, v. 120, p. 307-311, 2008.
- ANDERSON, J. R. Metal catalyzed skeletal reactions of hydrocarbons. **Advances in Catalysis**, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), v. 23, Ch. 1, Academic Press, New York, p. 1-90, 1973.
- ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 1-24, 2009.
- ARENA, B. **J. Appl. Catal. A**, v.87, p. 219, 1992.
- ARMOR, J. A. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 176, p.159, 1998.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, v. 26, dezembro 2006/janeiro 2007.
- AUER, E.; FREUND, A.; PIETSCH, J.; TACKE, T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 173, p. 259-271, 1998.

- BALARAJU, M.; REKHA, V.; SAI PRASAD, P.S.; PRABHAVATHI DEVI, B.L.A.; PRASAD B, R.B.N.; LINGAIAH, N. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, p. 82-87, 2009.
- BARRICELLO, N. J.; FARO, A. da C. Jr. Caracterização de catalisadores. **Instituto Brasileiro de Petróleo**, Rio de Janeiro, p. 111, 1995.
- BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2006.
- BESSON, M.; GALLEZOT, P. **Catalysis Today**, v. 57, p. 127, 2000.
- BI, J.; HONG, Y.; LEE, G.; YEH, G.; WANG, G. Novel Zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, v. 129, p. 322-329, 2007.
- BOCKRIS, J. O. M. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 27, p.731, 2002.
- BONN, G.; RINDERER, M.; BOBLETER, O. J. **Carbohydr. Res.**, v. 4, p. 67, 1985.
- BRUGGINK, A.; SCHOEVART, R.; KIEBOOM, T. **Org. Process Res. Dev.**, v. 7, p. 622, 2003.
- BUHLER, W.; DINJUS, E.; EDERER, H. J.; KRUSE, A.; MAS, C. **J. Supercrit. Fluids**, v. 22, p. 37, 2002.
- CALEY, P. N.; EVERETT, R. C. US Patent, No. 3 350 871, 1967, (DuPont).
- CHAI, S.; WANG, H.; LIANG, Y.; XU, B. **Green Chem.**, v. 9, p. 1130, 2007.
- CHAI, S.; WANG, H.; LIANG, Y.; XU, B. **J. Catal.**, v. 247, p. 307, 2007.
- CHAMINAND, J.; DJAKOVITCH, L.; GALLEZOT, P.; MARION, P.; PINEL, C.; RO-SIER, C. **Green Chem.**, v. 6, p. 359, 2004.
- CHARY, K. V. R.; SRIKANTH, C. S.; RAO, V. V. Characterization and reactivity of Nb_2O_5 supported Ru catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 459-463, 2009.
- CHEN, J. G.; BUTTREY, D. J. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 260, p. 164-177, 2008.
- CHIU, C. W.; TEKEEI, A.; SUTTERLIN, W. R.; RONCO, J. M.; SUPPES, G. J. Low-Pressure Packed-Bed Gas Phase Conversion of Glycerol to Acetol. **AIChE Journal**, v. 54, p. 2456-2463, 2008.

- CHYNOWETH, E. **ICIS Chem. Business (Weekly)**, v. 39 (1), p.1, 2006.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna: Ed. da Universidade de São Paulo, 1981. 522 p.
- CIRIMINNA, R.; PALMISANO, G.; DELLA PINA, C.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. **Tetrahedron Lett.**, v. 47, p. 6993, 2006.
- CLAUS, P.; DEMIREL-GULEN, S.; LUCAS, M. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, v. 102, p.166-172, 2005.
- CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. **J. Catal.**, v. 247, p. 307, 2007.
- CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 163-171, 2008.
- CORTRIGHT, R. D.; WATWE, R. M.; DUMESIC, J. A. **J. Mol. Catal. A Chem.**, v. 163, p. 91, 2000.
- CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. **Nature**, v. 418, p. 964-967, 2002.
- CZERNIK, S.; FRENCH, R.; FEIK, C.; CHORNET, E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process. **Ind Eng Chem Res**, v. 41, p. 4209-4215, 2002.
- DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. **Appl. Catal., A**, v. 281, p.225-231, 2005.
- DOUETTE, A. M. D.; TURN, S. Q., WANG, W.; KEFFER, V. I. Experimental Investigation of Hydrogen Production from Glycerin Reforming **Energy and Fuels**, v. 21, p. 3499-3504, 2007.
- FARIA, J. L.; MONTEIRO, O. C.; FIGUEIREDO, J. L. Livro de Actas do 3º Encontro da Divisão de Catálise, 64, Instituto Superior Técnico, 1997, Lisboa, Portugal.
- FELIZARDO, P. M. G.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. C.; CORREIA, M. J. N. **Produção de Biodiesel a partir de Óleos Usados de Fritura**. Outubro, 2003. (Licenciatura em Engenharia Química).
- FENG, J.; FU, H.; JINBO, W.; LI, R.; CHEN, H.; LI, X. Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature. **Catalysis Communications**, v. 9, p.1458?1464, 2008.

FERNÁNDEZ, M. B.; TONETTO, G. M.; CRAPISTE, G. H.; DAMIANI, D. E. **J. Food Eng.**, v. 82, p.199, 2007.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, LTC, 3a Ed., 1999.

GALLEZOT, P.; CHAUMET, S.; PERRARD, A.; ISNARD, P. **J. Catal.**, v. 168, p. 104, 1997.

GALLEZOT, P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. **Catalysis Today**, v. 121, p. 76-91, 2007.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p.165-176, 1995.

GENIES, L.; FAURE, R.; DURAND, R. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 1317, 1998.

GIRKE, W.; KLENK, D.; ARNTZ, D.; HAAS, T.; NEHER, A. US Patent No. 5387720, 1995.

GOLDEMBERG, J. **Science**, v. 315, p. 808, 2007.

GREELY, J.; MAVRIKAKIS, M. **Nat. Mater**, v. 3, p. 810-815, 2004.

HAAS, T.; NEHER, A.; ARNTZ, D.; KLENK, D.; GIRKE, W. Degussa AG, European Patent No. 598228, A1, 1994.

HALMANN, M.; STEINFELD, A. Fuel saving, carbon dioxide emission avoidance, and syngas production by tri-reforming of ue gases from coal- and gas-fired power stations, and by the carbothermic reduction of iron oxide. **Energy**, v.31, p. 3171-3185, 1994.

HE, R.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 2810-2820, 2005.

HEDTKE, D. Glycerine processing. In Y.H. Hui (Ed.), Bailey's industrial oil and fat products, volume 5: Industrial and consumer nonedible products from oils and fats, p. 275-308. New York: Wiley, 1996.

HIRAI, T.; IKENAGA, N-O.; MAYAKE, T.; SUZUKI, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. **Energy and Fuels**, v. 19, p. 1761-1762, 2005.

HOSOKAWA, S.; KAMAI, H.; UTANI, K.; TANIGUCHI, Y.; SAITO, Y.; IMAMURA, S. State of RuO_2 on CeO_2 and its catalytic activit in the wet oxidation of acetic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, p. 181-187, 2003.

- IGLESIAS, E.; REYES, S. C.; MADON, R. J.; SOLED, S. L. **Adv. Catal.**, v. 39, p. 221-302, 1993.
- JAO R.M.; LIN, T.B.; CHANG, J.R. Light Naphtha Isomerization over Mordenite-Supported Ni-Pt Catalysts: Effects of Ni on the Catalytic Performance for Pure Feed and Sulfur Containing Feed. **Journal of Catalysis**, v. 161, p. 222-229, 1996.
- JIANG, T.; ZHOU, Y.; LIANG, S.; LIU, H.; HAN, B. Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1000-1006, 2009.
- JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production **Environmental Progress**, v. 26, n.4, 2007.
- KABYEMELA, B. M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R.; ARAI, K. Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 2025-2030, 1997.
- KAHLICH, M. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt=Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 171, p. 93-105, 1997.
- KIM, Y. C.; PARK, N. C.; SHIN, J. S.; LEE, S. R.; LEE, Y. J.; MOON, D. J. **Catal. Today**, v. 87, p. 153-162, 2003.
- KIMURA, H. Oxidation assisted new reaction of glycerol. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 12, p. 697-710, 2001.
- KIRSCHNER, M. **Chem. Market Reporter**, v. 35 (1), p. 266, 2004.
- KUNKES, E. L.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. PYRZ, W. D.; MURILLO, L. E.; CHEN, J. G.; BUTTREY, D. J. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 260, p. 164-177, 2008.
- KUNKES, E. L.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A.; SOARES, R. R. An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 693-698, 2009.
- KUSUNOKI, Y.; MIYAZAWA, Y.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. **Catalysis Communications**, v. 6, p.645-649, 2005.

- KUSUNOKI, Y.; MIYAZAWA, T.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 645-649, 2005.
- LOOKHART, G. L.; FEATHER, M. S. **Carbohydr. Res.**, v. 60, p. 259, 1978.
- LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. Glicerol. **Manual dos Derivados da Cana-de-Açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melão, outros derivados, resíduos, energia**, cap. 5.4, p. 393-397, Brasília: ABIPTI, 1999.
- LUNSFORD, J.H. **Catal. Today**, v. 63, p. 165, 2000.
- LUO, N.; FU, X. CAO, F.; XIAO, T.; EDWARDS, P. P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst-Effect of catalyst composition and reaction conditions. **Fuel**, v. 87, p. 3483-3489, 2008.
- LWIN, Y.; DAUD, W. R. W.; MOHAMAD, A. B.; YAAKOB, Z. Hydrogen production from steam methanol reforming: Thermodynamic analysis. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 25, p. 47-53, 2000.
- MARIS, E. P.; DAVIS, R. J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 328-337, 2007.
- MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; LARGENTIERE, P. C.; FIGOLI, N. S. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al_2O_3 catalysts. **Applied Surface Science**, v. 210, p. 222-230, 2003.
- MIN, M.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4211-4217, 2000.
- MIYAZAWA, T.; KUSUNOKI, Y.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C+anion-exchange resin and its reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 240, p. 213-221, 2006.
- MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. **Applied Catalysis A**, v. 318, p. 244-251, 2007.
- MOHAGHEGHI, M.; Bakeri, G.; SAEEDIZARD, M. Study of the Effects of External and Internal Diffusion on the Propane Dehydrogenation Reaction over Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst. **Chem. Eng. Technol.**, v. 30, N.12, p. 1721-1725, 2007.
- MONDAL, K.; LALVANI, S. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 77, p.1, 2000.

- MONTASSIER, C.; MENEZO, J. C.; HOANG, L. C.; RENAUD, C.; BARBIER, J. J. **Mol. Catal.**, v. 87, p.153-162, 1991.
- MOTA, C. J. A.; da SILVA, C. X. A.; GONCALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.639-648, 2009.
- NAVARRO, R. M.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. **Chemical Reviews**, 2007.
- NIMLOS, M. R.; BLANKSBY, S. J.; QIAN, X.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, p. 6145, 2006.
- OGDEN, J. M. In Testimony to the Committee on Science; U.S. House of Representatives: Washington, DC, 2003.
- OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: Uma experiência de desenvolvimento sustentável. **IX CBE**, v. 4, p.1772, Rio de Janeiro, 2002.
- OTT, L.; BICKER, M.; VOGEL, H. **Green Chem.**, v. 8, p.214, 2006.
- PAGLIARO, M. From Glycerol to Value-Added Products. **Angew. Chem.**, v. 44, p. 4434-4440, 2007.
- PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 7, p.144, 1996.
- PEROSA, A.; PIETRO, T. Selective hydrogenolysis of glycerol with Raney nickel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p.8535-8537, 2005.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers Handbook** McGraw-Hill, 7^a Ed., 1999.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. N.; RESENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A D.; ANDRADE, J. B. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, p.1313, 2005.
- POKROVSKI, K. A.; RHODES, M. D.; BELL, A. T. **J. Catal.**, v. 235, p. 368-377, 2005.
- PRAUSNITZ, J. M.; CHUEH, P. L. **Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria**, Prentice-Hall, 1968, pp. 58?59.
- RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam reforming, partial oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 1293-1304, 2008.

- RADOVIC, L. R.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Chemistry and Physics and Carbon**, in: P.A. Thrower (Ed.), v. 25, Marcel Dekker, New York, p. 243, 1997.
- RAMAYYA, S.; BRITTAINE, A.; DEALMEIDA, C.; MOK, W.; ANTAL, M. J. Jr. Acid-Catalyzed dehydration of alcohols in supercritical water. **Fuel**, v. 66, p.1364-1371, 1987.
- REHM, H. Microbial production of glycerol and other polyols. **Biotechnology**, v. 6B Special microbial process, Weinheim: VCH, p. 52-64, 1988.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids** McGraw-Hill, 1988.
- SCHWENK, E.; GEHRKE, M.; AICHNER, F. Production of Acrolein, US Patent No. 1916743, 1933.
- SIMONETTI, D.A.; KUNKES, E.L.; DUMESIC, J.A. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 298-306, 2007.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics** McGraw-Hill, 5^a Ed., 2000.
- SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. **Angew. Chem.**, v. 45, p.3982-3985, 2006.
- SOMORJAI, G. A.; BLAKELY, D. W. Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces. **Nature**, v. 258, p. 580-583, 1975.
- SORENSEN, S.C. **J. Eng. Gas Turbines Power**, v. 123, p. 653, 2001.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGUETTI, S. M. P. **Química Nova**, v. 30, p.2068, 2007.
- SUPPES, G. J.; SUTTERLIN, W. R.; DASARI, M. Method of producing lower alcohols from glycerol, US Patent Application No. US 20050244312. World patents No. WO2007010299 and WO 2007/053705., 2005.
- TANG, H.; KITAGAWA, K. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, p. 261-267, 2005.
- TOSETTO, M. G.; ANDRIETTA, S. R. Cinética de produção de glicerol em processo de fermentação alcoólica utilizando diferentes matérias primas industriais. **Simpósio Nacional de Fermentações**, Anais do 14º SINAFERM, Florianópolis, 2003. CDROM.

- TRIMM, D. L.; ONSAN, Z. I. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 43, p.31, 2001.
- TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODEWASA, T. **Catal. Commun. B**, p. 307, 2007.
- TULLO, A. **Chem. Eng. News**, v. 83, p.11, 2005.
- van DAN, H. E.; van BEKKUM, H. **J. Catal.**, v. 131, p. 335, 1991.
- VANDERPLAATS, G.N. **Numerical optimization techniques for engineering design**. Colorado Springs, CO, USA, 3^a Ed., 441p, 1999.
- VOLYNSKY, A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 103-150, 2000.
- WANG, S.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts. **Catalysis Letters**, v. 117, p. 62-67, 2007.
- WANG, X.; LI, S.; WANG, H.; LIU, B.; MA, X. Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 4285-4291, 2008.
- WANG, X.; LI, M.; WANG, M.; WANG, H.; Li, S.; WANG, S.; MA, X. Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. **Fuel**, v. 88, p. 2148-2153, 2009.
- WATANABE, M.; IIDA, T.; AIZAWA, Y., ALDA, T.M.; INOMATA, H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. **Bioresource Technology**, v. 98, p.1285-1290, 2007.
- WHITE, G. M.; BULTHIUS, B.; TRIMBUR, D. E.; GATENBY, A. A. Patent WO 9910,356, 1999.
- World Energy Assessment - WEA 2000; Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme, United Nations Development of Economic and Social Affairs and World Energy Council.
- XU, M.; LUNSFORD, J.H.; GOODMAN, D.W.; BATTACHARYYA, A. **Appl. Catal. A**, v. 149, p. 289, 1997.
- ZHANG, Y. J.;MAROTO-VALIENTE, A.; RODRIGUEZ, I. R.; XIN, Q.; GUERREIRO-RUIZ, A. Synthesis and characterization of carbon black supported Pt-Ru alloy as a model catalyst for fuel cells. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 619-626, 2004.
- ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. **Chem. Rev.**, v. 108, p.5253-5277, 2008.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FANA, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 527-549, 2008.

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