



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**EFEITO PROMOTOR DO RÊNIO AO CATALISADOR Pt/C
NA REFORMA LÍQUIDA DO GLICEROL**

Leandra Cardoso Toledo

Uberlândia

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**EFEITO PROMOTOR DO RÊNIO AO CATALISADOR Pt/C
NA REFORMA LÍQUIDA DO GLICEROL**

Leandra Cardoso Toledo

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários à obtenção do título
de Mestre em Química, área de concentração
em Físico-Química**

Uberlândia

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpq@ufu.br - Fone: 3235-4385

ALUNO(A): LEANDRA CARDOSO TOLEDO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 97146

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

"Efeito promotor do rênio ao catalisador Pt/C na reforma líquida do glicerol"

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. RICARDO REIS SOARES

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na sala 108 do Bloco 3Q, no Campus Santa Mônica, no dia 15 de março de 2011, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

(FEQU/UFU)

Prof. Dr. Daniel Pasquini

(IQUFU)

Prof. Dr. Yiu Lau Lam

(CENPES/Petrobrás)

ASSINATURA:

Uberlândia, 15 de março de 2011.

Um agradecimento especial...

Aos meus pais Helder e Vânia pelo carinho amor e apoio de sempre, ao meu irmão Thiago pela amizade e apoio constante. A todos os meus familiares, que mesmo distantes me deram força e torceram para que eu conquistasse os meus objetivos.

Muito Obrigada!!

AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha vida.

Aos meus pais pelo incentivo, pelo respeito às minhas escolhas, por acreditarem sempre em mim e na minha profissão, e por nunca desistirem de ambas. Sendo compreensíveis mediante minha dedicação a este trabalho.

Meu agradecimento especial ao meu irmão pela amizade, compreensão e companheirismo sempre.

Ao Prof. Dr. Ricardo Reis Soares pela orientação, oportunidade de realização deste trabalho, pela exigência, paciência, confiança, incentivo e amizade demonstrada a mim e principalmente por me proporcionar o privilégio de compartilhar seus conhecimentos comigo.

Aos amigos Leandro, Camila, Marcos e Douglas pela companhia agradável e alegre, pela grande ajuda no início, meio e fim dessa dissertação.

Aos colegas do Laboratório de Processos Catalíticos pela amizade e companheirismo durante a permanência no laboratório pela ajuda no projeto e por fazerem o ambiente de trabalho muito prazeroso e agradável.

À todos os meus amigos de Monte Alegre e Uberlândia que sempre me incentivaram.

À **FAPEMIG** pelo auxílio financeiro na forma de bolsa para execução desse estudo.

À **PETROBRÁS** (contrato 0050.0031886.07-2) via projetos TECAPG-5706-6.01/07 e TEC*APQ-02487-08, pelo apoio financeiro ao projeto.

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram, àqueles que acreditaram em minha capacidade e àqueles que não me deram crédito. Fica aqui a prova concreta do meu trabalho.

*"Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis."*

Bertolt Brecht.

RESUMO

O grande aumento no preço do petróleo e conseqüentemente o transporte de combustíveis, juntamente com as preocupações ambientais resultaram em um rápido crescimento na produção de biodiesel. Assim, o mesmo acontece com a produção do subproduto, o glicerol, o qual se tornou um fator preocupante já que para cada tonelada de biodiesel obtido, são gerados 100 Kg de glicerol. Devido a esta realidade pesquisas vem sendo desenvolvidas para buscar alternativas para a utilização deste excedente. Dentro deste contexto, uma aplicação para este álcool é a busca de produtos químicos de valor agregado como o propanodiol e outros. Reações de reforma líquida do glicerol foram realizadas sem a adição de hidrogênio e em fluxo contínuo utilizando catalisadores monometálicos de Re e Pt e bimetálicos Pt-Re todos suportados em carbono “Black”. Foi utilizada uma solução aquosa de alimentação de glicerol 80 % m/m, temperatura de 275°C, e pressão 30 bar. Variou-se o WHSV e teor de Re avaliando, portanto a influência deste sobre os catalisadores de Pt, a estabilidade e atividade. Os catalisadores foram caracterizados por redução à temperatura programada (RTP) quimissorção de CO, dessorção de CO à temperatura programada (DTP-CO) e dessorção de isopropilamina à temperatura programada (DTP-IPA). Os estudos de RTP para os catalisadores bimetálicos de Pt-Re demonstraram que o rênio interage fortemente com a platina e que possivelmente, espécies precursoras de ligas bimetálicas são formadas. Experimentos de quimissorção de CO resultaram na formação de ligas para os catalisadores de Pt-Re/C. Os resultados de DTP-CO demonstraram que a adição de Re ao catalisador de Pt/C altera a superfície da Pt e colabora com o enfraquecimento da força de ligação da molécula do CO aos sítios envolvidos. Através dos testes catalíticos estudados e uma análise qualitativa dos cromatogramas de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS), foi possível verificar a partir da reação de reforma líquida do glicerol, a formação 1,2-propanodiol e outros produtos.

Palavras-chave: Glicerol; Reforma Líquida; 1,2-propanodiol.

ABSTRACT

Dramatic increases in the price of crude oil, and consequently, transportation fuels, coupled with increased environmental concerns have resulted in rapid growth in biodiesel production. Thus, so does production of the primary coproduct, glycerol, which has become a worrying factor because for every ton of biodiesel produced, are generated 100 Kg of glycerol. Because this reality research has been developed to search alternatives for the use of glycerol. So, an application for this alcohol is the search for value-added chemicals such as propylene glycol and others. Reactions of aqueous phase reforming of glycerol were performed without the addition of hydrogen and streaming using monometallic catalysts of Re and Pt and bimetallic Pt-Re all supported on carbon "Black". We used an aqueous solution of glycerol feeding 80% m / m, temperature of 275°C and 30 bar pressure. WHSV was varied and the content thus evaluating Re, its influence on the Pt catalysts, the stability and activity. The catalysts was characterized for temperature-programmed reduction (TPR); chemisorption of CO studies; temperature-programmed desorption-CO (TPD-CO); temperature-programmed desorption-isopropylamine (TPD-IPA). Studies of RTP for the bimetallic catalysts Pt-Re showed that rhenium interacts strongly with the platinum and possibly, precursor species are formed bimetallic alloy. CO chemisorption experiments resulted in the formation of the alloys of Pt-Re / C. The results of TPD-CO demonstrated that the addition of Re to the catalyst Pt / C changes the surface of Pt and collaborates with the weakening of bond strength of the CO molecule to the sites involved. Through the catalytic reactions studied and a qualitative analysis of chromatograms from high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) was possible to verify from the reaction of aqueous phase reforming of glycerol, the formation 1,2-propanediol and other products.

Keywords: Glycerol; Aqueous-Phase Reforming; 1,2-propanediol.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1	Reações de Reforma.....	10
2.2	Catalisadores Bimetálicos Pt-Re.....	36
2.3	Suporte de Carbono.....	44
2.4	Caracterização de Catalisadores.....	46
2.4.1	Redução à Temperatura Programada (RTP).....	46
2.4.2	Quimissorção	51
2.4.3	Dessorção de CO à Temperatura Programada (DTP-CO).....	53
2.4.4	Dessorção de Isopropilamina à Temperatura Programada (DTP-IPA)	
	57	
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1	Materiais Utilizados	62
3.1.1	Materiais Utilizados na Preparação dos Catalisadores	62
3.1.2	Suporte.....	62
3.1.3	Promotor	62
3.1.4	Catalisadores Utilizados	63
3.1.5	Gases e Reagentes Utilizados para os Testes Catalíticos e Testes de	
	Caracterização	63
3.1.6	Equipamentos Utilizados para Caracterização dos Catalisadores....	64
3.1.7	Equipamentos Utilizados para Realização dos Testes Catalíticos ...	64
3.2	Procedimento Experimental.....	65
3.2.1	Preparação dos Catalisadores.....	65
3.2.2	Caracterização dos Catalisadores.....	66
3.2.3	Testes Catalíticos: Reforma Líquida do Glicerol.....	71

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1	Caracterização de Catalisadores.....	80
4.1.1	Redução à Temperatura Programada (RTP).....	80
4.1.2	Quimissorção de CO	84
4.1.3	Dessorção de CO à Temperatura Programada (DTP-CO).....	85
4.1.4	Dessorção de Isopropilamina à Temperatura Programada (DTP-IPA)	
	87	
4.2	Testes Catalíticos	91
4.2.1	Efeito da Adição do Re ao Catalisador de Pt/C	91
4.2.2	Teste do Efeito da Velocidade Espacial (WHSV)	96
5	CONCLUSÃO	102
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	APÊNDICES	i

LISTA DE ABREVIATURAS

A_{i(cromatográficas)}: Áreas Cromatográficas

ASAP-2020C: Analysis of Surface Area and Porosity – Micromeritics

B3: Adição de 3% de Biodiesel ao Diesel

B5: Adição de 5% de Biodiesel ao Diesel

C2 = : Etileno

C2 – : Etano

C3 = : Propeno

C3 – : Propano

CG – : Cromatografia Gasosa

CG/MS: Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DTP-CO: Dessorção à Temperatura Programada de CO

DTP-IPA: Dessorção à Temperatura Programada de Isopropilamina

DRIFTS: Diffuse reflectance infrared spectroscopy

E1: Reação de Eliminação Unimolecular

E2: Reação de Eliminação Bimolecular

F₀: Vazão Molar Inicial do Glicerol

f_i: Fator de Resposta

F_i: Vazão Molar de Cada Composto

FID: Flame Ionization Detector – (Detector de Ionização de Chama)

F_T: Vazão Molar Total

IR: Infravermelho

MSs: Carbonos Mesoporosos

1,2-PDO: 1,2-Propanodiol

1,3-PDO: 1,3-Propanodiol

RTP: Redução à Temperatura Programada

RFL: Reforma em Fase Líquida

S_N1: Reação Nucleofílica Unimolecular

S_N2: Substituição Nucleofílica Bimolecular

S_i (%): Seletividade para os Produtos Gasosos ou Condensados

Síntese de FT: Síntese de Fischer-Tropsch

SMSI: Forte Interação Suporte Metal

SZ: Sulfato de Zircônio

TCD: Detector de Condutividade Térmica

TOF(h⁻¹): Turnover Frequency - Frequência de Reação

X_G^{FG} (%): Conversão de Glicerol para Fase Gasosa

X_G^{FL} (%): Conversão do Glicerol para a Fase Líquida

X_G^{T1} (%): Conversão Calculada em Base no Número de Carbonos Presentes em Cada Produto.

X_G^{T2} (%): Conversão Total Calculada em Base de Glicerol

W_T: massa total da amostra (fase líquida)

W_{FA}: massa da fase aquosa

W_{FO}: massa da fase oleosa

WHSV: Velocidade Espacial (h⁻¹)

Water-Gas Shift (WGS): Reação de Deslocamento

Y_{H2} (%): Rendimento de Hidrogênio

y_i: Fração Molar

Y_i (%): Rendimento para os Demais Compostos

Lista de Figuras

Figura 1.1. Produção de Biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais (Adaptado de Mota et al., 2009).....	4
Figura 1.2. Estimativa da produção mundial de glicerol (Adaptado de Zhou et al., 2007).	5
Figura 1.3. Estrutura do Glicerol (Arruda et al., 2006).....	5
Figura 1.4. Diferentes aplicações do glicerol (Arruda et al., 2006).	7
Figura 1.5. Transformações de glicerol em produtos químicos de valor agregado (Adaptado de Brandner et al., 2009).....	8
Figura 2.1. Resumo da reação global de conversão de glicerol para propanodíóis e 1,2-etanodiol (Adaptado de Dasari et al., 2005).	12
Figura 2.2. Proposta de mecanismo de reação para conversão de glicerol em 1,2-propanodiol (Adaptado de Dasari et al., 2005).	14
Figura 2.3. Mecanismo de reação de conversão de glicerol para 1,2-propanodiol proposto por Montassier et al.....	14
Figura 2.4. Possíveis mecanismos para a reação de reforma líquida do glicerol em catalisadores de Pt/C e Pt-Re/C (Adaptado de King et al., 2010).....	18
Figura 2.5. Desidratação de gliceraldeído por uma reação de eliminação bimolecular (E2)	19
Figura 2.6. Desidratação de propanodiol por reação de eliminação unimolecular (E1)	19
Figura 2.7. Representação esquemática da sequência de reação usada para gerar compostos orgânicos monofuncionais a partir do processamento catalítico de sorbitol ou glicose, fornecendo uma plataforma para a produção de transportes de combustíveis líquidos. As propostas químicas envolvidas na conversão de açúcares e poliois sobre catalisadores de Pt-Re são mostradas esquematicamente na porção de baixo desta figura. Os asteriscos representam sítios catalíticos (Kunkes et al., 2008(A)).	20
Figura 2.8. Seletividades de carbono para a conversão de sorbitol sobre Pt-Re/C. (A) Seletividades de Carbono em pressões entre 18 e 27 bar e temperaturas entre 483 e 523 K. (B) Seletividade de Carbono para fluxo de alimentação entre 0,04 e 0,16cm ³ .min ⁻¹ , 27 bar e 503 K (Adaptado de Kunkes et al., 2008(A)).....	22
Figura 2.9. Reação do glicerol com benzaldeído. Formação de acetais.	24
Figura 2.10. Possível mecanismo para formação do cetel de glicerol/acetona.....	25
Figura 2.11. Possível mecanismo para formação dos acetais de glicerol/formaldeído.	25
Figura 2.12. Esquema de reação da eterificação do glicerol com isobuteno.	26
Figura 2.13. Eterificação do glicerol com etanol catalisada por sólidos ácidos.	26
Figura 2.14. Possíveis produtos de dimerização do glicerol.	27

Figura 2.15. Caminhos da reação para a Reforma de Fase Líquida. As setas pontilhadas indicam um série de reações análogas com a descrita na rota I. (Adaptado a partir de Wawrzetz et al., 2010).	30
Figura 2.16. Representação da geração de hidrogênio in situ utilizado para hidrogenólise do glicerol em 1,2-propanodiol (Adaptado de Roy et al., 2010).	31
Figura 2.17. Possíveis reações de hidrogenólise do glicerol (Adaptado de Roy et al., 2010).	32
Figura 2.18. Efeito de catalisadores Ru, Pt e misturas de Ru-Pt sobre a hidrogenólise do glicerol na ausência de hidrogênio. Condições de reação: glicerol: 3g ; catalisador total (m): 0,25g; temp.:493K; P_{N_2} : 14 bar; solvente: H_2O ; volume inicial do líquido: 30 mL; tempo de reação em batelada: 6 h (Adaptado de Roy et al., 2010).	33
Figura 2.19. Efeito da taxa de massa Ru e Pt na hidrogenólise do glicerol na ausência de adição de hidrogênio. Condições de reação: glicerol:3g, temperatura: 493 K, P_{N_2} : 14 bar, solvente: H_2O , volume do líquido inicial:30 m, tempo de reação em batelada: 6 horas (Adaptado de Roy et al., 2010).	34
Figura 2.20. Frequência de reação em função da Temperatura para catalisadores Pt/C (▲), Pt-Re (10:1)/C (●), Pt-Re(1:1)/C (■) e Pt-Re (1:2)/C (◆) (Simonetti et. al., 2007).	37
Figura 2.21. Seletividade de Carbono versus temperatura e pressão para conversão de glicerol em 5,1% m/m Pt-4,9% m/m Re/C (Pt-Re(1:1)/C). Reações efetuadas usando 0,04 mL.min ⁻¹ de alimentação de solução de glicerol 80% m/m e 3 g de catalisador (WHSV = 0,75 h ⁻¹) (Adaptado de Kunkes et al., 2008(B)).	40
Figura 2.22. Representação esquemática para o efeito de espécies de Re-OH sobre as propriedades catalíticas de catalisadores Pt-Re para reforma de hidrocarbonetos oxigenados (Adaptado de Kunkes et al., 2008(B)).	42
Figura 2.23. Dependência do diâmetro da partícula de Pt sobre a área superficial específica do carbono Black (Antolini, 2009).	45
Figura 2.24. Perfis de redução de diferentes catalisadores de Pt-Ru suportados em carbono: (a) 2% em massa de Pt/XC72R; (b) 2% em massa de Pt-0,52% em massa de Ru/ XC72R; (c) 2% em massa de Pt-1,03% em massa de Ru/XC72R; (d) 2% em massa de Pt-2,03% em massa de Ru/XC72R; (e) 2% em massa de Ru/XC72R (Adaptado de Zhang et al.,2004).	47
Figura 2.25. Perfis de RTP para catalisadores de Pt/ Al_2O_3 e Re/ Al_2O_3 .	48
Figura 2.26. Perfis de RTP de catalisadores Pt-Re/ Al_2O_3 preparado por redução catalítica e ativação por calcinação-redução e método de redução direta.	49
Figura 2.27. Perfis de redução à temperatura programada para catalisadores 5% Pt/C, 5% Re/C e bimetálicos Pt-Re/C (Simonetti et al., 2007(B)).	50
Figura 2.28. 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).	54

Figura 2.29. Perfis de DTP - CO para catalisadores monometálicos e bimetálicos (Kunkes et al., 2008(B))	55
Figura 2.30. Perfis de emissões de CO ₂ para catalisadores monometálicos e bimetálicos. “Pt-Re(1:1)/C oxd” representa um catalisador Pt-Re(1:1)/C que foi submetido a um pré-tratamento oxidativo antes da adsorção de CO (Kunkes et al., 2008).....	56
Figura 2.31. Taxas de dessorção de propeno durante DTP de isopropilamina em SO ₄ ²⁻ , P-25, e p-TiO ₂	58
Figura 2.32. Taxa de dessorção de isopropilamina durante a DTP de isopropilamina em SO ₄ ²⁻ , P-25, e p-TiO ₂	59
Figura 2.33. Taxa de dessorção de NH ₃ durante a DTP de NH ₃ em SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ , P-25, e p-TiO ₂	59
Figura 2.34. Taxa de dessorção da piridina durante DTP de piridina em SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ , p-TiO ₂ , P-25.	60
Figura 3.1. Esquema da Unidade Experimental da Reforma Líquida do glicerol.	64
Figura 3.2. Representação do carregamento do reator.	71
Figura 3.3. Representação da curva de calibração obtida para cada composto a uma vazão (v ₀) pré-determinada, com diferentes frações mássicas a cada injeção.....	74
Figura 4.1. Perfis de Redução à Temperatura Programada para catalisadores monometálicos de 2,5% Re/C, 5% Re/C e 10% Re/C.	81
Figura 4.2. Perfis de Redução à Temperatura Programada para o catalisador monometálico 5% Pt/C e bimetálicos Pt-Re(2:1), Pt-Re(1:1) e Pt-Re(1:2).....	82
Figura 4.3. Perfis de dessorção de CO dos catalisadores monometálicos de 2,5% Re/C, 5% Re/C, e 10% Re/C.	85
Figura 4.4. Perfis de dessorção de CO do catalisador monometálico 5% Pt/C e bimetálicos Pt-Re(2:1)/C, Pt-Re(1:1)/C, Pt-Re(1:2)/C.....	86
Figura 4.5. DTP-IPA para o suporte Carbono Vulcan XC 72 e catalisador monometálico de 5% Pt/C.	87
Figura 4.6. DTP-IPA para os catalisadores monometálicos de Re/C.....	89
Figura 4.7. DTP-IPA para catalisadores bimetálicos de Pt-Re/C.	90
Figura 4.8. Conversão Fase Gasosa (X _G ^{FG}) para catalisadores monometálicos 2,5% Re/C, 5% Re/C e 5% Pt/C. Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min ⁻¹	92
Figura 4.9. Conversão (%) Fase Gasosa (X _G ^{FG}) para catalisadores bimetálicos Pt-Re(2:1)/C e Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(1:2)/C. Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min ⁻¹	92

Figura 4.10. Conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisadores monometálicos 2,5% Re/C, 5% Re/C e 5% Pt/C. Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min ⁻¹	93
Figura 4.11. Conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisadores bimetálicos Pt-Re(2:1)/C e Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(1:2). Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min ⁻¹	93
Figura 4.12. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para o catalisador monometálico 5% Pt/C BASF em diferentes WHSV.....	96
Figura 4.13. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisador bimetálico Pt-Re(2:1)/C em diferentes WHSV.	97
Figura 4.14. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisador bimetálico Pt-Re(1:1)/C em diferentes WHSV.	97
Figura 4.15. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisador bimetálico Pt-Re(1:2)/C em diferentes WHSV.	98
Figura 4.16. Reação do glicerol para formação de acetais.	100
Figura 4.17. Produção de monoalclglicerol.....	100
Figura 4.18. Possível produto de dimerização do glicerol.	100
Figura 4.19. Reação de glicerol para formação de diglicerol.	101

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Principais benefícios dos biocombustíveis.....	2
Tabela 1.2. Propriedades Físico-Químicas do Glicerol.....	6
Tabela 2.1. Distribuição molar de carbono (mol %) para a conversão de sorbitol sobre 10% m/m de Pt-Re/C variando as condições de processo.....	23
Tabela 2.2. Hidrogenólise do glicerol com e sem adição de H ₂	35
Tabela 2.3. Razão molar de carbono em função de temperatura e pressão para a conversão de glicerol em 5,1% m/m Pt-4,9 % m/m Re/C. Condições de reação como mostrado na Figura 23.41	
Tabela 2.4. Propriedades dos catalisadores (Adaptado de Simonetti et. al., 2007).....	52
Tabela 2.5. Quimissorção de CO de catalisadores Seleccionados(Adaptado de Kunkes et al., 2009).	53
Tabela 4.1. Propriedades dos catalisadores de Pt, e Pt-Re utilizados durante os testes catalíticos.	80
Tabela 4.2. Resultados de Quimissorção de CO.....	84
Tabela 4.3. Conversão (%) da fase gasosa (X_G^{FG}), conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) e razão H ₂ /CO.....	94
Tabela 4.4. Resultados dos testes catalíticos no estado estacionário para os catalisadores monometálicos e bimetálicos.....	99

1 INTRODUÇÃO

O século XX pode ser caracterizado como o século do petróleo. A sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima não renovável, na forma de combustíveis e produtos químicos de uso diário, como os plásticos. Derivados do petróleo, esta nova classe de materiais tem sido largamente utilizada desde meados do século passado, substituindo a madeira, os metais e até mesmo o concreto, dando início ao que chamamos de petroquímica.

No entanto, o constante aumento da demanda por fontes de energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, sobretudo nos países em desenvolvimento, têm incentivado a utilização de insumos renováveis, que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como o petróleo, carvão e gás natural. O limite ao uso dos combustíveis fósseis não vai se dar somente pelo esgotamento das reservas, mas também pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão.

O transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, uma vez que depende da combustão de derivados do petróleo como gasolina e óleo diesel. De toda energia primária consumida no mundo em 1999, 43% veio do petróleo, e desta parcela, 58% destinou-se ao setor de transportes. Em 2003, cerca de 50% da energia consumida no país proveio de fontes fósseis, como óleo e seus derivados. O transporte foi a origem de praticamente metade desse total.

As crescentes emissões de dióxidos de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Se nada for feito para conter o aquecimento da atmosfera, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais prementes 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 CO₂, emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois no balanço total diminuem as emissões de CO₂ (**Mota et al., 2009**).

A Tabela 1.1 mostra os principais benefícios dos biocombustíveis.

Tabela 1.1. Principais benefícios dos biocombustíveis.

Impactos Econômicos	Sustentabilidade; Aumento do número de empregos relativo ao trabalho rural; Desenvolvimento agrícola; Competitividade internacional; Reduzir a dependência do petróleo importado.
Impactos Ambientais	Redução do efeito estufa; Redução da poluição do ar; Biodegradabilidade; Maior eficiência de combustão
Segurança energética	Reduzir o uso de combustíveis fósseis; Renovabilidade

Fonte: Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, Ayhan Demirbas, Applied Energy 86 (2009) S108-S117.

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 chuva ácida.

Um combustível, em particular que apresenta elevado potencial como biocombustível é o biodiesel. O biodiesel é obtido a partir de fontes biológicas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais, é biodegradável e apresenta baixa emissão de gases tóxicos, além de apresentar vantagens muito interessantes, como a possibilidade real de substituir grande parte dos derivados do petróleo, diminuindo assim a dependência de combustíveis fósseis. (Demirbas A., 2009).

Os óleos vegetais, como alternativa de combustível, começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel, sendo que estes eram usados *in natura*, ou seja, na forma de óleo. Mas seu uso direto nos motores apresenta muitos problemas, como por exemplo: acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, a queima do óleo é incompleta, formação de depósitos de carvão na câmara de combustão, o rendimento de potência é baixo e, como

resultado da queima, a liberação de acroleína (propenal) que é tóxica. Porém, alternativas têm sido consideradas a fim de melhorar o desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, como por exemplo: diluição, micro-emulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com alcoóis de cadeia pequena. Dentre estas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e o produto obtido (biodiesel) possui propriedades muito similares às do petrodiesel.

O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel, devido sua grande diversidade em grãos de onde é extraído o óleo vegetal, e sua extensa criação de animais bovinos que fornecem gordura animal ou sebo. Frente a esse grande potencial de produção, ao final do século XX, o Governo Federal intensificou as discussões sobre a produção e uso do biodiesel, sendo efetuados vários estudos por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa, e muitas estratégias foram traçadas pelo ministério brasileiro, dentre elas foi criado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), programa que visa à gradual substituição do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel. Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e à exportação **(Gonçalves et al., 2009)**

Hoje a intenção do Brasil é usar uma proporção de 2 a 5% de biodiesel misturado ao diesel de petróleo, o que não causará mudanças significativas no desempenho dos motores e nem adaptações aos mesmos. Entretanto, a demanda nacional na produção de óleos vegetais crescerá em 50%, pois o Brasil consome cerca de 36 bilhões de L/ano de diesel e se misturar cerca de 5% de biodiesel no petrodiesel, haverá uma necessidade de aproximadamente 3,5 bilhões de L/ano de óleo vegetal **(Lima et al., 2007)**

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com alcoóis (metanol e etanol), usando catálise básica (Figura 1.1).

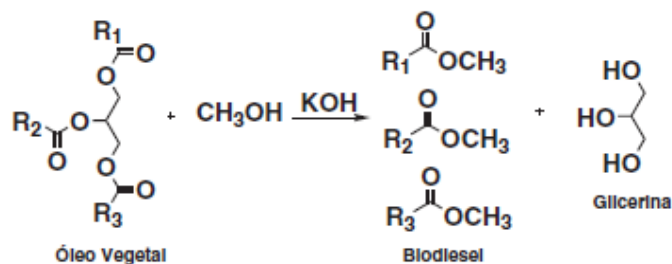


Figura 1.1. Produção de Biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais (Adaptado de Mota et al., 2009)

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 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 2013 está previsto o aumento deste percentual para 5% (B5), mas o governo em diversas ocasiões, já manifestou a possibilidade de antecipação destas metas. 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 co-produtos de produção do biodiesel, como a glicerina.

Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ 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 2013, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional atuais, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais. 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 (Mota et al., 2009).

Com a elevada produção de biodiesel, o preço de mercado de glicerol diminuiu de forma rápida e pode desestabilizar o mercado livre de oleoquímicos. Sendo o mercado de glicerol limitado com a grande produção a partir do biodiesel, qualquer aumento deste provocará uma acentuada diminuição de mais de 60% de seu valor atual (Zhou et al., 2007).

A Figura 1.2 demonstra a estimativa para a produção de glicerol até 2010.

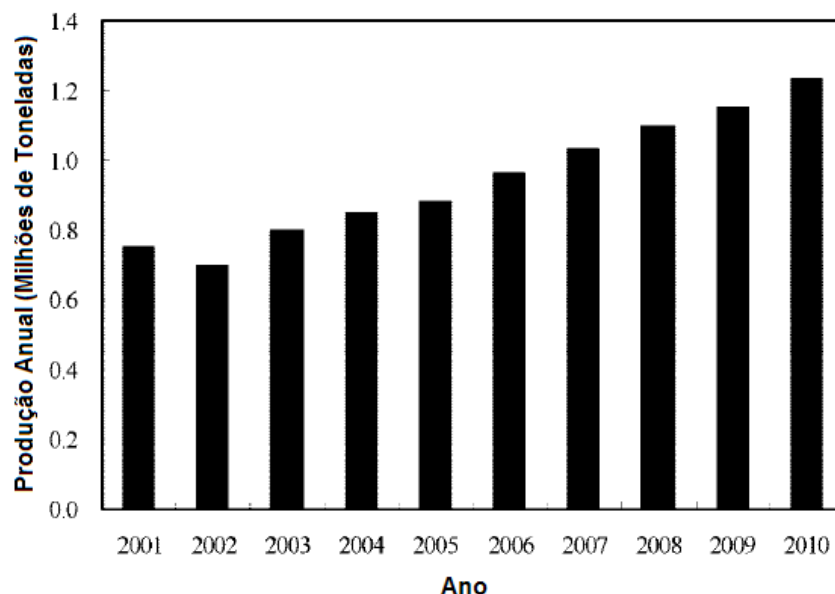


Figura 1.2. Estimativa da produção mundial de glicerol (Adaptado de Zhou et al., 2007).

O glicerol é um poliálcool de fórmula estrutural apresentada na Figura 1.3, o qual está presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos. No entanto, é difícil encontrarmos o glicerol na sua forma “livre” nesses organismos, pois geralmente se encontra como um triglicerídeo combinado como, por exemplo, a ácidos graxos como os ácidos: oléico, palmítico e esteárico. Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas também em óleos ou azeites como o de coco, dendê, soja, algodão e oliva, bem como em gorduras de animais como a banha de porco e sebo.

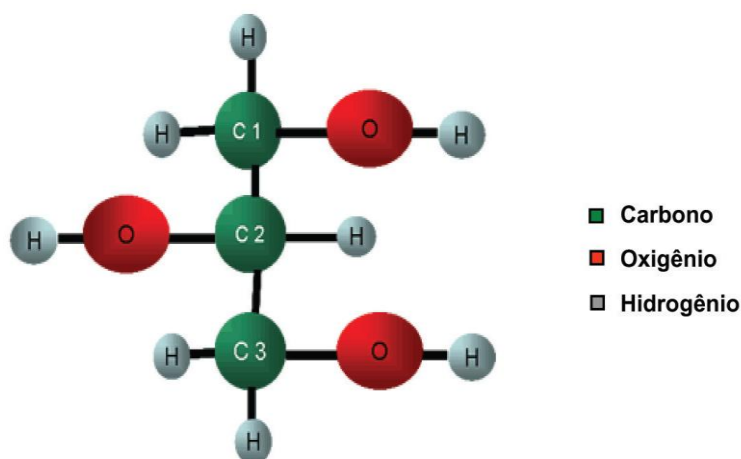


Figura 1.3. Estrutura do Glicerol (Arruda et al., 2006)

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, 1,2,3 propanotriol, enquanto que os produtos comerciais que contem glicerol com diferentes graus de pureza são

denominados glicerina. 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 (Arruda et al., 2006).

Dentre as características físico-químicas do glicerol (Tabela 1.2) 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. Algumas de suas características físico-químicas são apresentadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Propriedades Físico-Químicas do Glicerol.

Peso Molecular	92,09
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade 20°C	939 cps
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290°C
Ponto de fusão	18°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99.94%) 26°C	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

Fonte: Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica Revista Analytica, Dezembro 2006/Janeiro 2007; Nº26 Priscila Vaz de Arruda, Rita de Cássia L. B. Rodrigues e Maria das Graças de Almeida Felipe.

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como a não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol tem uma ampla aplicação na indústria, como apresentado na Figura 1.4. É atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Na indústria alimentícia é utilizado em preparações de molhos e sobremesas geladas e como umectante de alimentos (Arruda et al., 2006). Além disso, é um importante agente crioprotetor, uma vez que não permite a formação de cristais de gelo em meio aquoso e o conseqüente rompimento de células, mantendo sua viabilidade durante os processos de congelamento. Outras aplicações incluem o emprego como

lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de dinamite, no processamento de tabaco e como lubrificante na indústria têxtil.

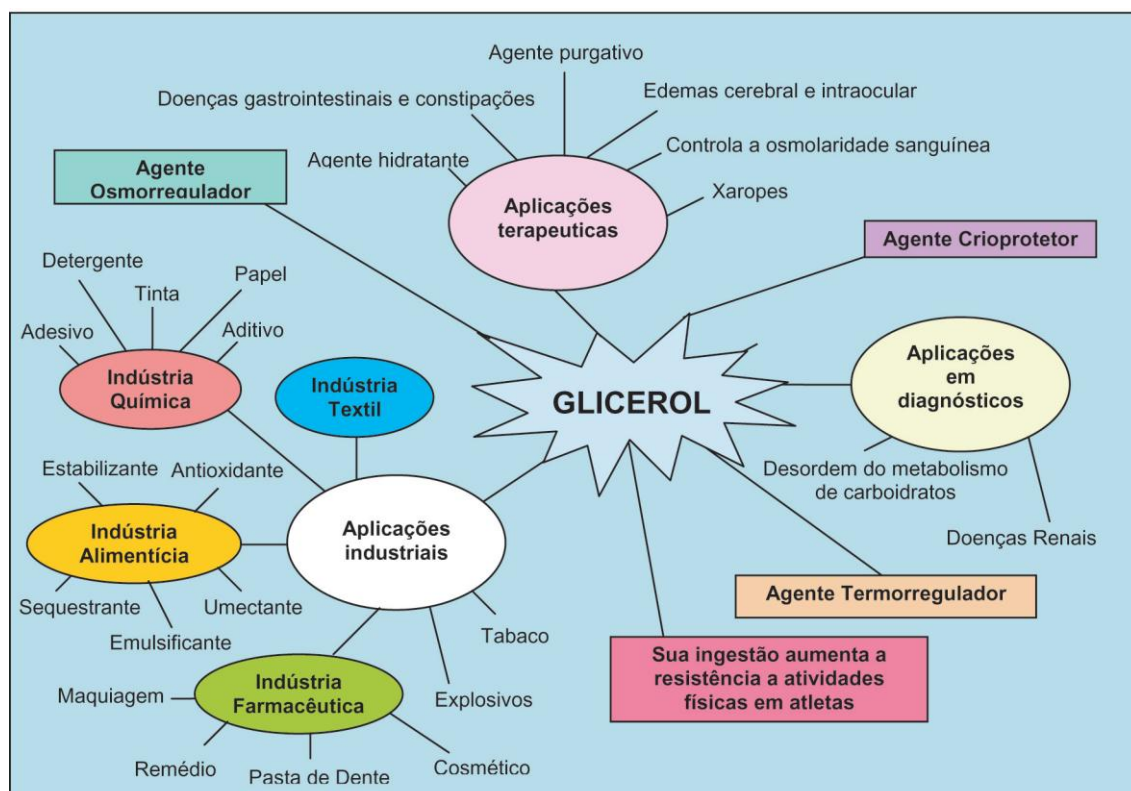


Figura 1.4. Diferentes aplicações do glicerol (Arruda et al., 2006).

Como é mostrado na Figura 1.4, o glicerol é uma substância com uma variedade de aplicações. Entretanto, um grande receio é que o excesso de glicerina produzido possa ser descartado de maneira irresponsável no meio ambiente. Além disso, os mercados tradicionais de glicerol tem uma capacidade limitada de absorção de quantidades maiores do produto. Com isso, vê-se a necessidade de novas utilizações para a glicerina.

O uso de glicerol para a síntese de produtos químicos de valor agregado é de grande importância industrial, não apenas por ser formado em grandes quantidades durante o processo do biodiesel, mas também por ser atóxico, comestível e biodegradável. Sendo assim, um grande número de produtos químicos pode ser obtido a partir do glicerol através de uma variedade de reações químicas como é mostrado na Figura 1.5 (Brandner et al., 2009).

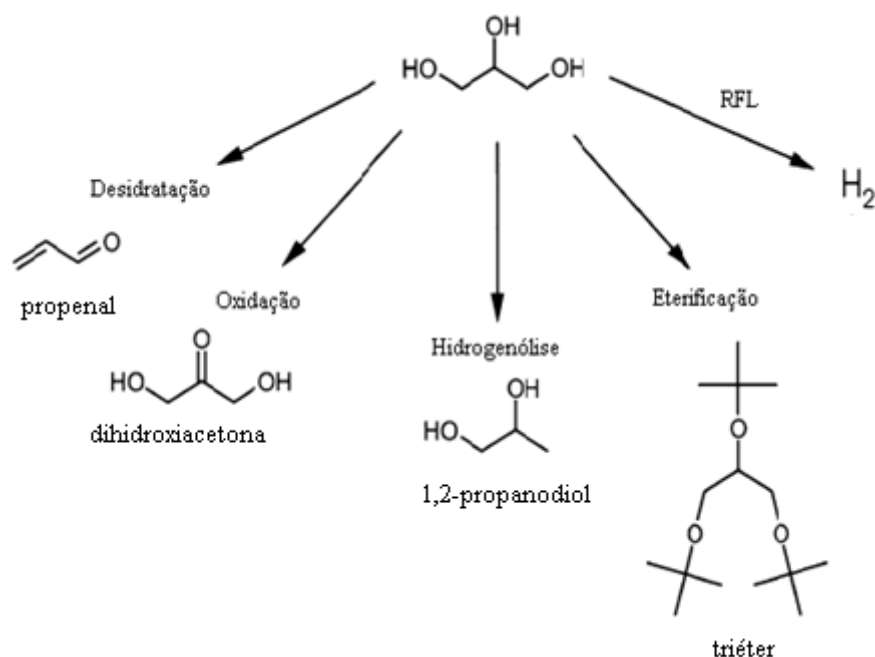


Figura 1.5. Transformações de glicerol em produtos químicos de valor agregado (Adaptado de Brandner et al., 2009).

As reações de reforma para formação de produtos como hidrogênio é uma tecnologia que possibilita a utilização de matérias-primas como açúcares, alcoóis, polióis, procurando, portanto substituir a reforma de compostos orgânicos, provenientes de combustíveis fósseis, pela reforma de combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis. Para tanto, é necessário desenvolver materiais catalíticos que combinem o menor custo, alta atividade, seletividade, estabilidade e resistência à formação de coque.

Pesquisas destinadas ao processo de conversão do glicerol para 1,2-propanodiol, estão em destaque devido ao enorme mercado do mesmo. Este possui uma produção anual de mais de 453,6 mil toneladas nos Estados Unidos e é vendido a cerca de 0,71 dólares por quilo, com um crescimento de 4% no mercado anualmente. O 1,2-propanodiol possui uma excelente ação como solvente; baixa toxicidade; ação umectante e plastificante (**Roy et al., 2010**).

Kunkes et al., 2008(A) demonstraram que sorbitol e glicose podem ser convertidos através da reação de reforma (fase líquida), sobre catalisadores de Pt-Re suportados em carbono à temperatura de 500K, para compostos hidrofóbicos e hidrofílicos. Usando este mesmo sistema catalítico, Soares et al., (2006) e Simonetti et al., (2007) estudaram a reforma gasosa do glicerol, a 543K obtendo gás de síntese, $CO + H_2$ como produto principal.

Logo, a presente dissertação tem como objetivo a utilização do glicerol para a formação de produtos de valor agregado como o propanodiol e outros, sem a adição de hidrogênio e em fluxo contínuo utilizando catalisadores de Pt-Re. Para melhor avaliar a

natureza catalítica da reação, análises de caracterização dos sítios envolvidos, tais como quimissorção de CO, dessorção à temperatura programada de CO (sítios metálicos) e de isopropilamina (sítios ácido) foram realizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

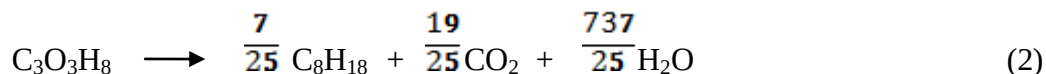
2.1 Reações de Reforma

Adhikari et al., 2008 estudaram o uso da glicerina para a produção de hidrogênio utilizando o processo de reforma a vapor. Eles utilizaram catalisadores de Ni suportados em MgO, CeO₂ e TiO₂ obtendo melhores resultados para Ni/MgO comparado com Ni/TiO₂ e Ni/CeO₂. O rendimento máximo encontrado foi de 56,5% obtido em 650°C com catalisadores suportados em MgO.

Soares et al., 2006 estudaram a reforma do glicerol e mostraram que utilizando catalisadores de Pt o glicerol pode ser convertido em uma mistura de gás H₂ e CO (gás de síntese) os quais são apropriados para uma combinação com o processo de Fischer-Tropsch e síntese do metanol. A conversão do glicerol em CO e H₂ ocorre de acordo com a equação 1:



A variação de entalpia endotérmica desta reação (350 KJ) corresponde a aproximadamente 24% do valor calorífico do glicerol (-1480 KJ.mol⁻¹). O calor gerado pelo Fischer-Tropsch para conversão de CO e H₂ para alcanos líquidos como o octano (-412 KJ.mol⁻¹) corresponde a cerca de 28% do valor calorífico do glicerol. Assim, combinando os resultados destas duas reações, tem-se o seguinte processo exotérmico, com uma variação de entalpia (- 63 KJ.mol⁻¹) que é cerca de 4% do valor calorífico do glicerol, equação 2:



O comportamento do catalisador de Pt suportado em carbono foi estudado submetendo-o a várias condições de testes catalíticos como temperatura e velocidade espacial (WHSV). Os autores obtiveram resultados nos quais a razão H₂/CO obtida pelo catalisador Pt/C ficou em torno de 1,3 estando de acordo com a estequiometria da equação (1). Observou-se também que a conversão gasosa diminuiu quando houve um aumento na vazão volumétrica de alimentação da solução de glicerol. Os autores demonstraram que a taxa de produção de H₂ atinge um máximo com respeito à temperatura reacional e quando se tem uma vazão de

alimentação constante. A taxa de produção de H_2 cresce com o aumento da temperatura de 573 para 673K. Apesar deste favorecimento da produção de H_2 , o catalisador Pt/C sofre uma desativação. Soares et al., 2006 sugerem então que em altas temperaturas, a desidratação é relativamente mais rápida que a formação de H_2 , conduzindo assim a desativação do catalisador. Os autores designaram também que catalisadores como Pt-Ru e Pt-Re possuem propriedades catalíticas da Pt no que se relaciona a quebra seletiva das ligações C-C versus C-O, mas possuem menores mudanças na entalpia exotérmica para 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, quantidade menores de etilenoglicol, metanol, hidroxipropanona e etanol.

Simonetti et al., 2007(A), demonstraram a formação de alcanos líquidos a partir do glicerol na Síntese de Fischer-Tropsch. O gás de síntese foi produzido em taxas elevadas e em seletividades adequadas para a síntese de Fischer-Tropsch (H_2/CO entre 1.0 e 1.6) a partir de soluções concentradas de alimentação de glicerol em temperaturas mais baixas (548 K) e altas pressões (1-17 bar) utilizando catalisadores de Pt-Re/C (1:1). Os intermediários como os hidrocarbonetos oxigenados primários formados durante a conversão de glicerol em gás de síntese foram o etanol, a acetona e o acetol. Os autores estudaram a produção de gás de síntese em uma pressão de 8,3 bar e 548 K em catalisadores de Pt-Re/C (1:1) usando uma solução de glicerol de 30% e pressão de 5 bar.

A produção da fase gasosa e estabilidade catalítica foram similares. Foi destacado que baixas razões de CO/CO_2 são observadas nas pressões mais elevadas (quando comparado a 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 dos produtos de fase líquida em 11 e 17 bar tiveram 25 e 29% em massa de hidrocarbonetos oxigenados (metanol, etanol, propanol, acetona, acetol e propanodíóis) respectivamente.

Mais recentemente, **Kunkes et al., (2009)** estudaram a reação de conversão do glicerol utilizando catalisadores bimetálicos de Pt suportados em carbono com temperaturas de 548 a 623 K mostrando que a adição de Ru, Re e Os em Pt aumenta significativamente a atividade catalítica para a produção de gás de síntese (H_2/CO) em baixas temperaturas (548-573 K). Com base nisto, os autores demonstraram um processo catalítico em fase gasosa para o glicerol, baseado na utilização de dois leitos catalíticos que podem ser ajustados para produzir

H₂ (e CO₂) ou gás de síntese a 573K e a pressão de 1 atm. O primeiro leito catalítico consiste em catalisadores bimetálicos de platina suportados em carbono para atingir a conversão de glicerol em H₂/CO, seguido por um segundo leito catalítico composto de um catalisador que é efetivo para water-gas shift, assim como 1% de Pt/CeO₂/ZrO₂. Este sistema catalítico apresentou 100% de conversão de carbono para soluções de glicerol concentradas (30-80%) em CO₂ e CO, com um rendimento de hidrogênio igual a 80% de uma quantidade que seria idealmente obtida a partir da estequiometria da conversão de glicerol em H₂ e CO seguido por water-gas shift.

Houve um aumento no processo de conversão do glicerol para 1,2-propanodiol por hidrogenólise catalítica sendo este, um processo muito importante devido ao enorme mercado de 1,2-propilenoglicol (**Roy et al., 2010**).

Propilenoglicol, ou seja, 1,2-propanodiol é um diol com três carbonos com um centro estequiométrico no átomo de carbono central. A rota comercial para produzir propilenoglicol é através da hidratação de óxido de propileno derivado de propileno por processo de cloridrina ou processo de hidroperóxido. Existem várias rotas de 1,2-propanodiol a partir de matérias-primas renováveis. A rota mais comum de produção é através da hidrogenólise de açúcares ou alcoóis de açúcares em altas temperaturas e pressões na presença de catalisadores metálicos produzindo propilenoglicol e outros polióis menores. Alguns usos típicos de 1,2-propanodiol estão em resinas de poliésteres insaturados, fluidos funcionais (anticongelante), farmacêuticos, alimentos, cosméticos, detergentes, tabaco, fragrâncias e sabores, produtos de higiene pessoal, tintas e ração animal. A Figura 2.1 resume a reação global de conversão de glicerol para propilenoglicóis. Na presença de catalisadores metálicos e hidrogênio, glicerol pode ser hidrogenado para 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol ou 1,2-etanodiol (**Dasari et al., 2005**).

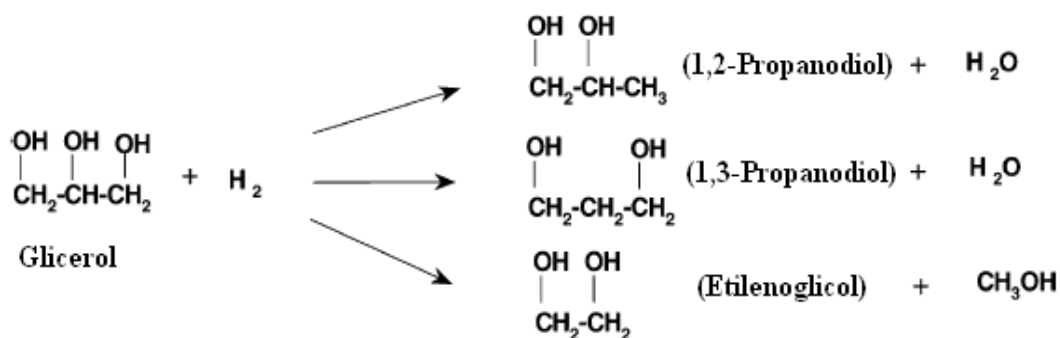


Figura 2.1. Resumo da reação global de conversão de glicerol para propanodióis e 1,2-etanodiol (Adaptado de Dasari et al., 2005).

Muitas publicações e patentes relatam a hidrogenação de glicerol para 1,2-propanodiol. **Casale e Gomez (1993, 1994)**, descreveram um método de hidrogenação de glicerol utilizando catalisadores de cobre e zinco assim como catalisador de sulfeto de rênio em pressões de 2175 psi e temperatura na faixa de 240-270°C. **Ludwig e Manfred 1997** descreveram um método para a produção de propanodióis utilizando um catalisador contendo cobalto, cobre, manganês, molibdênio e um políácido inorgânico atingindo um rendimento de 95% de 1,2-propanodiol a pressões de 3625 psi e uma temperatura de 250°C. **Haas et al., 1995**, descreveram um processo de produção simultânea de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol a partir de solução de glicerol em temperaturas de 300°C.

Chaminand et al., 2004 estudaram a produção de 1,2 e 1,3 propanodiol em solução aquosa de glicerol a 180°C sob pressão de 80 bar na presença de H₂ em catalisadores suportados. Os autores testaram catalisadores (Cu, Pd, Rh), suportes (ZnO, C, Al₂O₃), solventes (H₂O, sulfolane, dioxano) e aditivos (H₂WO₄) para melhorar a taxa de reação e a seletividade para moléculas alvo. A melhor seletividade (100%) para 1,2-propanodiol foi obtida pela hidrogenólise de solução de glicerol em água na presença de catalisadores de CuO/ZnO. Já para melhores seletividade para 1,3-propanodiol a reação foi realizada com catalisadores de ródio com ácido tungstico adicionado na reação. Os melhores resultados que eles obtiveram em termos de conversão e seletividade para 1,3-propanodiol foi através da operação em sulfolane. A presença de ferro dissolvido também foi benéfica para a seletividade de 1,3-propanodiol.

Dasari et al., 2005 estudaram a hidrogenólise de glicerol para 1,2-propanodiol utilizando catalisadores de níquel, paládio, platina, cobre e cobre-cromo. Os autores estudaram os efeitos da temperatura, pressão de hidrogênio, teor de água inicial, a escolha do catalisador, temperatura de redução do catalisador, e a quantidade de catalisador. As reações foram efetuadas utilizando um reator de aço inoxidável multi-clave capaz de desempenhar oito reações simultaneamente. Foi observado que em temperaturas acima de 200°C e pressão de hidrogênio de 200 psi, a seletividade para propilenoglicol diminuiu devido a hidrogenólise excessiva do 1,2-propanodiol. As investigações preliminares destes autores indicaram que acetol foi formado e é possivelmente um intermediário de um caminho alternativo para a formação de 1,2-propanodiol. A análise dos produtos da reação mostrou a presença de acetol em pequenas quantidades sendo este formado por desidratação de uma molécula de glicerol, a qual reage posteriormente com o hidrogênio para formar o 1,2-propanodiol. O mecanismo proposto pelos autores é mostrado na Figura 2.2.

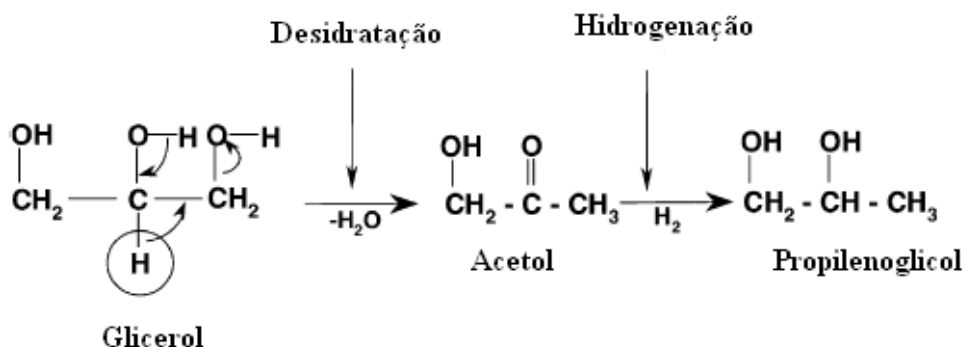


Figura 2.2. Proposta de mecanismo de reação para conversão de glicerol em 1,2-propanodiol (Adaptado de Dasari et al., 2005).

As observações feitas por Mohanprasad et al, contradizem o mecanismo proposto por Montassier et al., o qual propôs o mecanismo de reação para a conversão de glicerol para 1,2-propanodiol como mostrado na Figura 2.3 abaixo:

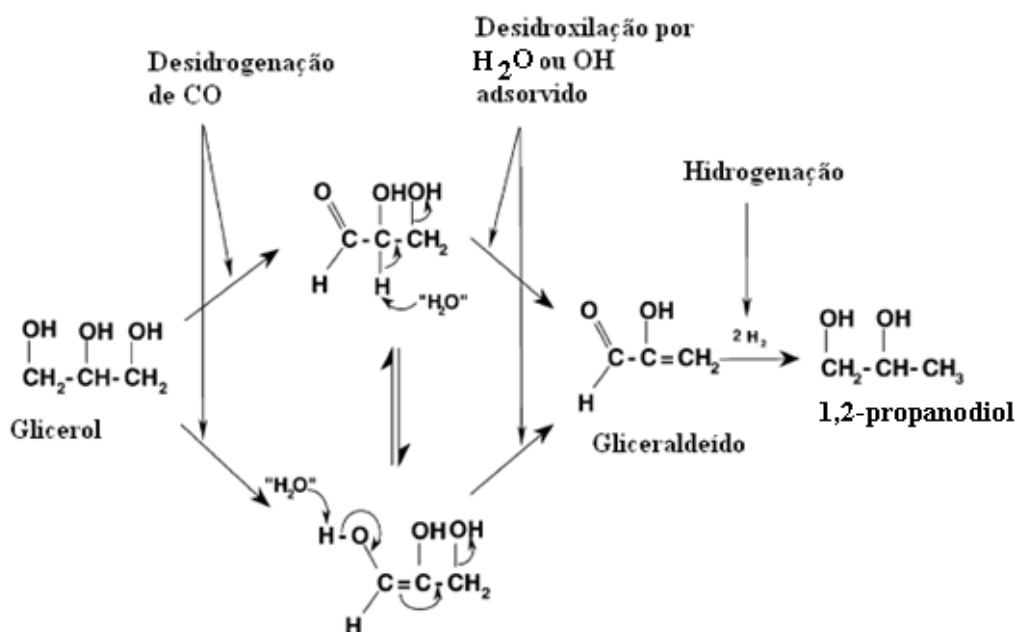


Figura 2.3. Mecanismo de reação de conversão de glicerol para 1,2-propanodiol proposto por Montassier et al.

De acordo com este mecanismo, a desidrogenação do glicerol sobre cobre pode levar a aldeído glicérico em equilíbrio com o seu tautômero enólico. A formação de 1,2-propanodiol foi explicada por uma reação nucleofílica de água ou adsorção de espécies OH, uma reação de desidroxilação, seguido por hidrogenação de um intermediário aldeído insaturado.

Dasari et al., 2005 identificaram o catalisador Cu-Cr como o mais efetivo para a hidrogenólise do glicerol em 1,2-propanodiol em condições de reação de 200°C e 200 psi. O rendimento para 1,2-propanodiol foi maior que 73% . Os autores observaram que em pressão de hidrogênio de 200 psi, e temperaturas maiores que 200°C levam a uma excessiva conversão de hidrogenólise para propanodióis e menor conversão para alcoóis como metanol, etanol, que após nova degradação formam produtos gasosos como metano, etano, propano, dióxido de carbono, etc. Os autores observaram que é necessário operar em pressões mais elevadas para evitar a degradação do glicerol em temperaturas maiores que 200°C.

Maris et al., 2007 estudaram catalisadores bimetálicos PtRu e AuRu preparados por um método de oxidação da superfície em que Pt ou Au foram depositados sobre a superfície do suporte de carbono com nanopartículas de Ru com um diâmetro de 2-3 nm. As partículas bimetálicas foram avaliadas na hidrogenólise de fase líquida de glicerol a 473 K e 40 bar de H₂ em um pH neutro e elevado. Os catalisadores monometálicos de Pt e Ru exibiram diferentes atividades e seletividades para produtos. O catalisador PtRu é mais estável na fase líquida, enquanto que o catalisador AuRu foi alterado em condições de reação mais elevadas. Ambos os catalisadores bimetálicos, Pt-Ru/C e Au-Ru/C, favoreceram a formação de 1,2-etanodiol sobre 1,2-propanodiol durante a hidrogenólise de glicerol em condições de pH neutro. Na presença de base, os catalisadores bimetálicos favorecem a produção de lactato e 1,2-propanodiol. As seletividades dos produtos sobre os catalisadores bimetálicos em ambos pH básico e neutro, foram quantitativamente similares para os observados em catalisadores monometálicos de Ru.

Lan Ma et al., 2008 estudaram catalisadores de Ru/Al₂O₃, Ru/C e Ru/ZrO₂ para a hidrogenólise do glicerol para propanodióis, e o efeito do Re como um aditivo sobre o desempenho catalítico de catalisadores de Ru. A hidrogenólise do glicerol foi realizada em condições de 120-180°C, em pressão de hidrogênio de 4-10 MPa e 4 a 8 horas utilizando uma autoclave de 100 mL com um agitador magnético. A conversão de glicerol variou de 18,7% para 29,7% para catalisadores Ru/Al₂O₃, Ru/C e Ru/ZrO₂. Os resultados da reação indicaram que o Re possui um alto efeito promotor sobre o desempenho catalítico de Ru em hidrogenólise do glicerol.

De acordo com os autores, catalisadores monometálicos de Ru mostraram baixa atividade para a hidrogenólise do glicerol. Entretanto quando Re é adicionado as conversões de glicerol foram promovidas. A conversão de glicerol aumentou para 53,4% para catalisadores de Ru/Al₂O₃ + Re₂(CO)₁₀ enquanto que para Ru/Al₂O₃ era de 18,7%. Ao mesmo

tempo a seletividade para o 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol aumentou para 50,1% e 6,4% respectivamente. A pressão de hidrogênio também influenciou na conversão de glicerol e na seletividade de propanodiol. A conversão aumentou com o aumento da pressão de hidrogênio de 4 para 10 MPa. Quando a pressão de hidrogênio foi menor que 6 MPa, a conversão de glicerol foi menor que 33,9%. Eles demonstraram também o tempo de reação de hidrogenólise do glicerol. Quando a reação foi efetuada por 8h em 160°C sob pressão de hidrogênio de 8 MPa, a conversão alcançada foi de 53,4% com 56,5% de seletividade para propanodiolis.

Quando o tempo de reação foi aumentado para 12h, a conversão foi para 53,7% com seletividade para propanodiolis aumentada para 64%, enquanto metanol, etanol e outros subprodutos diminuíram. Já quando a reação foi efetuada em 16h, a conversão de glicerol aumentou para 64,1%, mas a seletividade para propanodiolis diminuiu para 50,3%. Considerando, portanto a conversão e seletividade, o tempo de reação apropriado foi entre 8-12 horas. Já relacionado à quantidade do efeito promotor, a conversão de glicerol e seletividade sob condições de 160°C e 8 MPa, a primeira aumentou quando a quantidade do promotor foi aumentada de 4,8 para 24,2 mg e a segunda teve a mesma tendência.

Lan Man e Dehua He 2009, estudaram vários catalisadores bimetálicos de Ru-Re em diferentes suportes (Ru-Re/SiO₂, Ru-Re/ZrO₂, Ru-Re/TiO₂, Ru-Re/H-β, Ru-Re/H-ZSM5) e catalisadores monometálicos de Ru (Ru/ SiO₂, Ru/ZrO₂, Ru/TiO₂, Ru/H-β, Ru/H-ZSM5). Eles avaliaram o desempenho catalítico da hidrogenólise do glicerol em propanodiolis em reatores batelada em condições de reação de 160°C, 8,0 MPa e 8h. Comparado com catalisadores monometálicos de Ru, os bimetálicos Ru-Re mostraram uma atividade maior para a hidrogenólise do glicerol, e Re exibiu o efeito promotor sobre o desempenho dos catalisadores. Os catalisadores monometálicos de Ru e os bimetálicos foram caracterizados por RTP-H₂ e quimissorção de CO. Os resultados de quimissorção de CO indicaram que a adição de Re melhora a dispersão de espécies de Ru sobre o suporte. As medidas de RTP-H₂ revelaram que a coexistência de Re e Ru sobre suportes mudaram o comportamento de redução de monometálicos de Re ou Ru indicando a existência de um efeito sinérgico entre espécies de Ru e Re sobre catalisadores bimetálicos.

A hidrogenólise de alguns produtos (como 1,2 propanodiol, 1,3-propanodiol, 1-propanol e 2-propanol) também foram avaliados sobre catalisadores de Ru e Ru-Re para avaliar a influência de Re sobre a rota de reação durante a hidrogenólise de glicerol. Os resultados mostraram que sobre catalisadores de Ru-Re, foi favorável para converter glicerol

em 1,2-propanodiol, mas não favorável para 1,2-etanodiol, enquanto 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol foram favoráveis para conversão em 1-propanol. Os autores destacaram que a existência de Re aumentou não apenas a conversão do glicerol, mas também a seletividade de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, enquanto diminuiu a seletividade de 1,2-etanodiol. Estes resultados implicam que o Re inibiu a reação de degradação durante a hidrogenólise do glicerol.

Lan Ma e Dehua He, 2010 estudaram o efeito promotor do Re sobre a atividade de catalisadores de Ru na hidrogenólise de glicerol para propanodióis e investigaram o comportamento de catalisadores bimetálicos Ru-Re na hidrogenólise do glicerol e confirmaram um significativo efeito sinérgico de Ru e Re no aumento da atividade dos catalisadores. Eles demonstraram que os parâmetros de preparação pode obviamente afetar o desenvolvimento catalítico de catalisadores bimetálicos de Ru-Re e monometálicos de Ru. Os catalisadores bimetálicos Ru-Re/SiO₂ e monometálicos Ru/SiO₂ foram preparados pelo método de impregnação e o desenvolvimento catalítico foi avaliado na hidrogenólise do glicerol para propanodióis (1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol) com um reator em batelada sobre condições de reação de 160°C, 8,0 MPa e 8 h. Os autores mostraram que catalisadores bimetálicos Ru-Re/SiO₂ apresentam atividade (conversão de 51,7%) maior que catalisadores monometálicos Ru/SiO₂ (conversão de 16,8%) na hidrogenólise do glicerol. Re/SiO₂ não tem quase nenhuma atividade (1,7% de conversão), mas o componente Re adicionado em Ru/SiO₂ promove a atividade deste catalisador. Altas temperaturas de pré-redução (450°C) em fluxo de H₂ acelerou a agregação de partículas e diminuiu a dispersão do metal sobre SiO₂, diminuindo também o desempenho catalítico de Ru-Re/SiO₂ e Ru/SiO₂. Isto mostra que espécies de Ru podem estar em estado de Ru⁰, enquanto espécies de Re podem estar na maior parte no estado oxidado de Re durante a hidrogenólise de glicerol.

Stankowlak, A. 2010 descreveu um método de obtenção de 1,2-propanodiol por reação de glicerol, o qual tem uma pureza de 95% m/m, com pressão de hidrogênio de 20 a 100 bar e temperatura de 180-240°C na presença de um catalisador, o qual compreende 20 a 60% m/m de óxido de cobre, 30 a 70% m/m de óxido de zinco e 1 a 10% m/m de óxido de manganês em uma autoclave.

King et al 2010 demonstraram em seus estudos mecanismos para a reação de formação de hidrogênio, 1,2-propanodiol, etanol e outros a partir do glicerol como é mostrado na Figura 2.4.

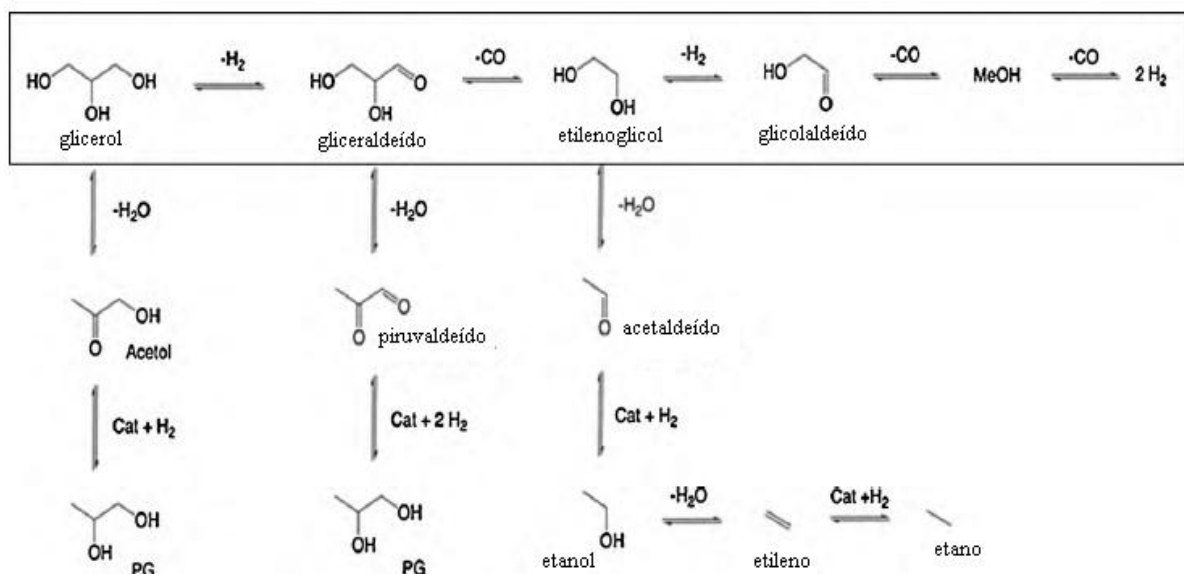


Figura 2.4. Possíveis mecanismos para a reação de reforma líquida do glicerol em catalisadores de Pt/C e Pt-Re/C (Adaptado de King et al., 2010)

Utilizando catalisadores de 3% Pt/C, os autores verificaram que em fase líquida os produtos detectados foram 1,2-etanodiol e propanodiol. Portanto em Pt/C, o único caminho da reação de consumo de H₂ é a conversão do glicerol para 1,2-propanodiol.

As reações de desidratação-hidrogenação através do acetol foi proposta para ocorrer em ambientes ácidos como uma rota para 1,2-propanodiol em catalisadores de Ru/C, Cu-ZnO e recentemente com Pt/Al₂O₃ e Pt/C, onde se afirmou que a Pt/C gera uma acidez necessária para continuar através de um intermediário acetol. Desde que o meio aquoso nos trabalhos de King et al foram levemente acidificados, e 3% Pt/C exibiu alguma acidez por DTP-NH₃, conclui-se que o propanodiol pode ser gerado por uma reação de desidratação-hidrogenação através do intermediário acetol. Isto sugere que, quanto mais ácida ReOx, pode-se favorecer esta reação para converter o glicerol. Eles observaram, entretanto, que o teste com 3% de Re/C não apresentaram atividade, sugerindo que o acetol, embora possa ser um intermediário da desidratação, conversões posteriores para propanodiol requer uma hidrogenação do metal que não é fornecido pelo Re ou por ReO_x.

Uma rota alternativa para desidratação é inicialmente a formação de gliceraldeído à piruvaldeído sendo fácil e o mais provável caminho de reação para a formação de propanodiol em 3% Pt/C.

O gliceraldeído é mais ativo para desidratação química comparado com o propanodiol e 1,2-etanodiol pois ocorre através de uma reação de eliminação bimolecular (E2) como mostrado na Figura 2.5. A combinação da retirada dos grupos hidroxilas terminais e a acidez

do hidrogênio-alfa para formar aldeídos, permite a desidratação do gliceraldeído facilmente na presença de um ácido fraco. Em contraste, os aldeídos de propanodiol e 1,2-etanodiol não possuem um grupo de saída no carbono terminal e, portanto, ocorreria por meio de uma reação de eliminação unimolecular como mostrado na Figura 2.6.

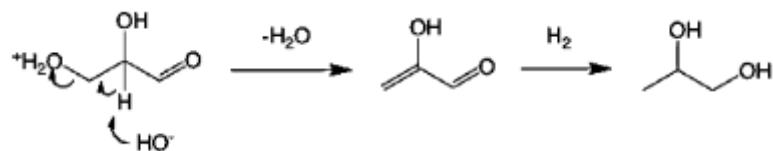


Figura 2.5. Desidratação de gliceraldeído por uma reação de eliminação bimolecular (E2)

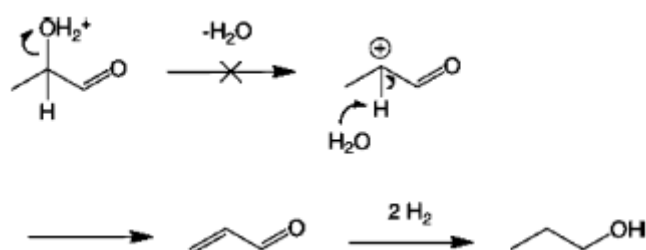


Figura 2.6. Desidratação de propanodiol por reação de eliminação unimolecular (E1)

Kunkes et al 2008 (A) estudaram estratégias de conversão de produtos obtidos da reforma catalítica de açúcar e polióis sobre catalisadores de Pt-Re, para formar compostos de valor agregado, principalmente biocombustíveis, como é mostrado na Figura 2.7.

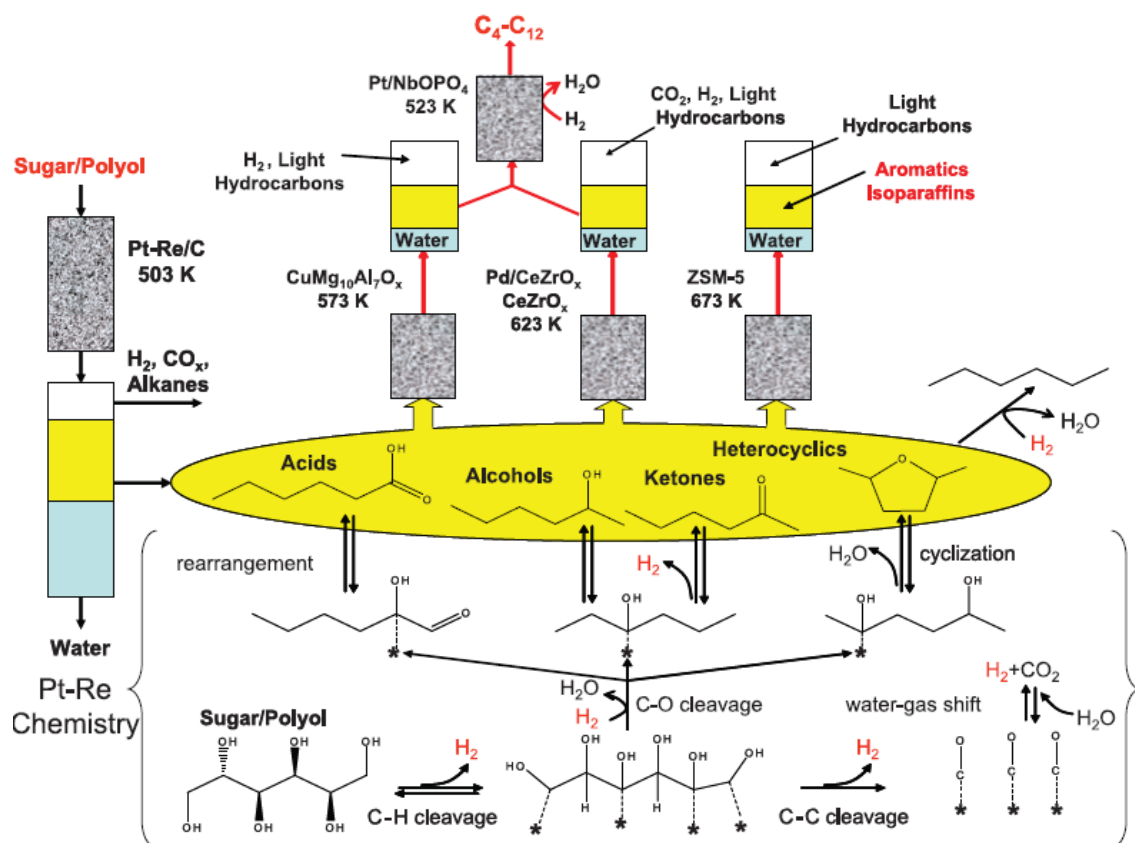


Figura 2.7. Representação esquemática da sequência de reação usada para gerar compostos orgânicos monofuncionais a partir do processamento catalítico de sorbitol ou glicose, fornecendo uma plataforma para a produção de transportes de combustíveis líquidos. As propostas químicas envolvidas na conversão de açúcares e polióis sobre catalisadores de Pt-Re são mostradas esquematicamente na porção de baixo desta figura. Os asteriscos representam sítios catalíticos (Kunkes et al., 2008(A)).

Os compostos intermediários formados durante a conversão de carboidratos derivados da biomassa para transporte de combustíveis líquidos podem servir como valiosos compostos para a indústria química e de polímeros. A conversão de carboidratos sobre catalisadores metálicos via caminhos de reação envolvem quebra de ligação C-C e C-O. Altas taxas de quebra C-C leva a formação de CO, CO₂ e H₂ (chamado reforma), e altas taxas de quebra de ligações C-O produzem alcanos. Os autores estudaram como atingir o controle dessas taxas de quebra de ligação C-C e C-O, levando a formação de hidrocarbonetos monofuncionais. Na etapa inicial do processo de Kunkes et al 2008(A), uma fração de poliol ou açúcar é alimentado utilizando catalisadores de Pt-Re/C para fornecer o hidrogênio necessário para deoxigenar parcialmente o restante da alimentação para hidrocarbonetos monofuncionais. Reações de reforma endotérmica são equilibradas com reações de desoxigenação exotérmica no mesmo reator, de tal forma que a conversão global é ligeiramente exotérmica maior que 90% do conteúdo energético da alimentação de açúcar ou poliol retido na reação de produtos.

Como mostrado na Figura 2.7, para uma alimentação a base de polióis, os autores propuseram que a reação de reforma envolve adsorção e desidrogenação de um poliál, seguido por quebra da ligação C-C, levando a adsorção de CO sobre a superfície do catalisador, o qual reage com água para produzir H_2 e CO_2 por reação de water-gas shift. (Esta produção de CO_2 é necessária para a conversão global de polióis para hidrocarbonetos monofuncionais, porque a fração de polióis alimentados pode se converter a H_2 e CO_2 para gerar o hidrogênio necessário para reações de deoxigenação. Espécies de polióis adsorvidos podem também sofrer quebra da ligação C-O para formar intermediários na superfície com menor sensibilidade para reações de reforma e com baixa energia de ligação sobre a superfície, facilitando a dessorção e resultando em formação de alcoóis e cetonas, ácidos carboxílicos (seguido de migração OH para rearranjo de ácidos benzílicos), e compostos heterocíclicos (seguido de desidratação intramolecular). Estes hidrocarbonetos monofuncionais podem sofrer mais conversão para alcanos.

Os autores demonstraram que sorbitol e glicose podem ser convertidos sobre catalisadores de Pt-Re suportados em carbono em temperaturas de 500 K para líquidos orgânicos hidrofóbicos contendo alcoóis, cetonas, ácidos carboxílicos e alcanos contendo quatro, cinco ou seis átomos de carbono, assim como compostos heterocíclicos tetrahydrofurano e tetrahydropirano (Figura 2.7). Além disso, eles demonstraram processos catalíticos para converter derivados carboidratos líquidos orgânicos em alcanos líquidos, olefinas, e/ou aromáticos com peso molecular e estrutura apropriada para uso em combustíveis para transporte. A vantagem disso é a remoção na primeira etapa catalítica de mais de 80% de oxigênio contido no carboidrato, permitindo processos com capacidade de aumento de eficiência.

A Figura 2.8 e a Tabela 2.1 mostram o efeito de temperatura, pressão, e velocidade espacial sobre a seletividade e distribuição de carbono, respectivamente, para conversão de solução de 60% m/m de sorbitol em água em 10% m/m de catalisador Pt-Re (1:1)/C. Aumentando a pressão de 18 para 27 bar em 483 K resulta em um deslocamento do efluente de carbono a partir de espécies da fase líquida para espécies na fase orgânica (Tabela 2.1). Aumentando a pressão e em temperatura de 503 K verifica um deslocamento de espécies na fase líquida para espécies na fase gasosa, onde a pressão tem um efeito insignificante em 523 K sobre a distribuição de carbono (Tabela 2.1).

Tabela 2.1A produção de alcanos aumenta em detrimento das espécies oxigenadas com o aumento da pressão em temperatura constante, e aumentando a temperatura em pressão

constante leva a um aumento na produção de alcanos e diminuição de oxigenados de alto peso molecular (Figura 2.8A).

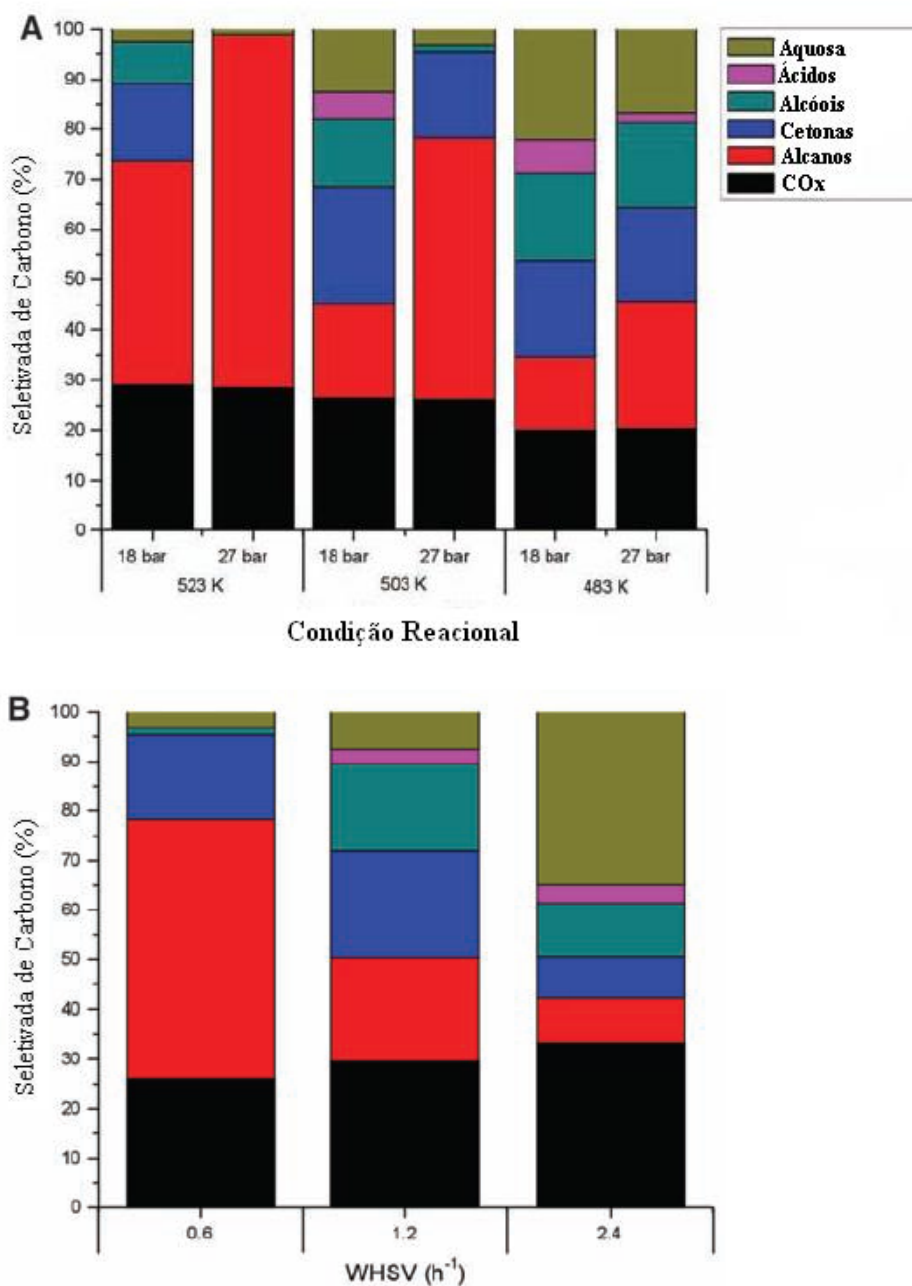


Figura 2.8. Seletividades de carbono para a conversão de sorbitol sobre Pt-Re/C. (A) Seletividades de Carbono em pressões entre 18 e 27 bar e temperaturas entre 483 e 523 K. (B) Seletividade de Carbono para fluxo de alimentação entre 0,04 e 0,16 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 27 bar e 503 K (Adaptado de Kunkes et al., 2008(A))

Tabela 2.1. Distribuição molar de carbono (mol %) para a conversão de sorbitol sobre 10% m/m de Pt-Re/C variando as condições do processo

PT-RK e variando as condições do processo			
		Estudo de Temperatura e Pressão	
523 K	18 bar	27 bar	
% Gás	53	54	
% Orgânica	43	44	
% Aquosa	4	2	
503 K	18bar	27 bar	
% Gás	36	49	
% Orgânica	52	48	
% Aquosa	12	4	
483 K	18 bar	27 bar	
% Gás	26	30	
% Orgânica	46	57	
% Aquosa	29	13	
Estudo da velocidade espacial			
503 K, 27 bar	0,6 horas ⁻¹	1,2 horas ⁻¹	2,4 horas ⁻¹
% Gás	49	33	28
% Orgânica	48	60	49
% Aquosa	4	7	24

Fonte: Kunkes et al., Catalytic Conversion of Biomass to Monofunctional Hydrocarbons and Targeted Liquid-Fuel Classes; SCIENCE, vol 322,p. 417, 2008.

Um aumento na velocidade espacial de 0,60 para 1,2 horas⁻¹ em temperaturas e pressão constantes causam um aumento na produção de espécies na fase orgânica em detrimento dos produtos gasosos (Figura 2.8B e Tabela 2.1) e mais especificamente, um aumento no rendimento de cetonas, alcoóis e ácidos, com uma redução simultânea no rendimento de alcanos. Um aumento da velocidade espacial para 2,4 horas⁻¹ desloca a distribuição de carbonos para oxigenados na fase aquosa. Todas as condições reacionais foram testadas em pelo menos um tempo de reação de 24 horas, e os balanços fechados dentro de 10%.

A Figura 2.7 que é mostrada pelos autores é suficientemente simples e pode ser utilizada em um número limitado de reatores de fluxo, atingindo baixos custos, sendo flexível e podendo ser empregado para produzir uma variedade de componentes de combustível líquido. Portanto é importante destacar como a composição do fluxo de hidrocarbonetos monofuncional é controlada pela natureza da alimentação de derivados da biomassa, do catalisador e condições de reação, de tal forma que altos rendimentos de classes específicas de combustíveis para transporte pode ser atingido durante as etapas catalíticas.

Acetais e cetais são substâncias obtidas da reação de alcoóis com aldeídos ou cetonas, respectivamente, sob ação de catalisadores ácidos. Os cetais e acetais derivados do glicerol

têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina.

Deutsch et al., 2007 estudaram a condensação do glicerol com benzaldeído catalisada por sólidos ácidos, como a resina Amberlyst-36, zeólita H-Beta e arila K-10 (montmorilonita), utilizando solventes como benzeno, tolueno, clorofórmio e diclorometano, para remoção da água formada. A acetalização é reversível e a remoção da água do meio ajuda a aumentar o rendimento. Após 2 h de reação eles conseguiram entre 80 a 94% de rendimento nos acetais, dependendo do catalisador e solvente empregados. O procedimento também funcionou para a reação do glicerol com acetona e formaldeído, mas os rendimentos foram um pouco menores no caso do formaldeído, provavelmente devido ao excesso de água no meio reacional, já que eles utilizaram uma solução a 37%. Nas reações com benzaldeído foram produzidas misturas dos acetais [1,3]-dioxan-5-ol (Z e E) e [1,3]-dioxolan-4-metanol (Z e E) como mostrado na Figura 2.9. A proporção variou com o tempo de reação, mostrando que pode haver interconversão das espécies no meio reacional.

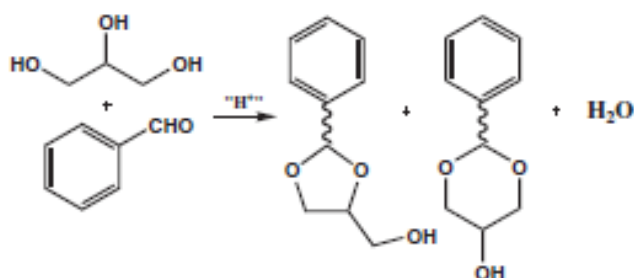


Figura 2.9. Reação do glicerol com benzaldeído. Formação de acetais.

As reações do glicerol com aldeídos, em geral, fornecem dois acetais; um com anel de 5 membros e outro com anel de 6 membros. Já nas reações com cetonas, forma-se quase que exclusivamente o cetel com anel de 5 membros. Não existem estudos sistemáticos na literatura sobre este comportamento. Uma possibilidade é que na reação com cetonas, como acetona, a desidratação do hemiacetal ocorra com a formação de um carbocátion terciário, que é rapidamente atacado pela hidroxila central, formando o cetel com anel de 5 membros como é mostrado na Figura 2.10.

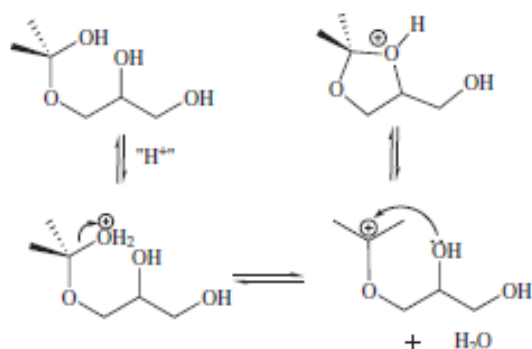


Figura 2.10. Possível mecanismo para formação do cetal de glicerol/acetona.

É conhecido na literatura que a ciclização para formação de anéis de 5 membros é cineticamente mais favorecida em relação à formação de anéis de 6 membros. Assim, uma vez formado o carbocátion ele sofre o ataque nucleofílico para formar o produto de controle cinético. Já com os aldeídos, como o formaldeído, a desidratação do hemiacetal se dá por um mecanismo S_N2 , onde a saída da água ocorre simultaneamente ao ataque nucleofílico (Figura 2.11). Isto permitiria uma reorganização estrutural levando aos produtos de controle cinético (acetal com anel de 5 membros) e termodinâmico (acetal com anel de 6 membros).

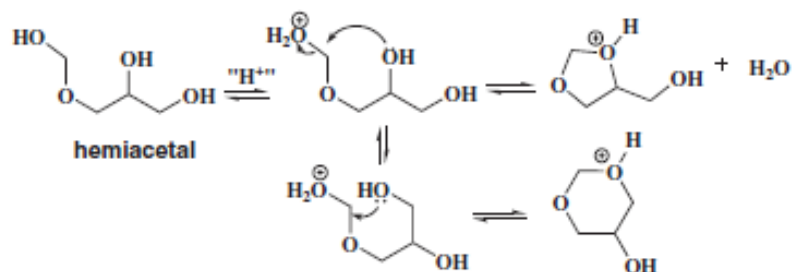


Figura 2.11. Possível mecanismo para formação dos acetais de glicerol/formaldeído.

Outra forma de utilização do glicerol é a eterificação do mesmo que produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isto faz com que os éteres do glicerol tenham inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes.

O principal método de eterificação do glicerol é a reação com alquenos, catalisada por ácidos (Figura 2.12).

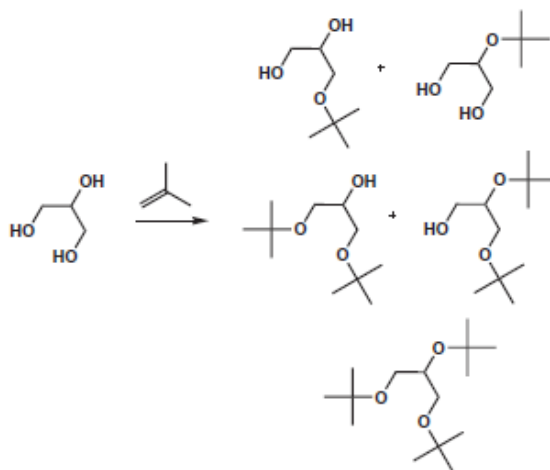


Figura 2.12. Esquema de reação da eterificação do glicerol com isobuteno.

A eterificação do glicerol com alcoóis primários e secundários é bem menos estudada na literatura. Os éteres oriundos da reação do glicerol com etanol (Figura 2.13) têm grande potencial de aplicação em mistura com combustíveis, já que são formados a partir de matérias-prima renováveis.

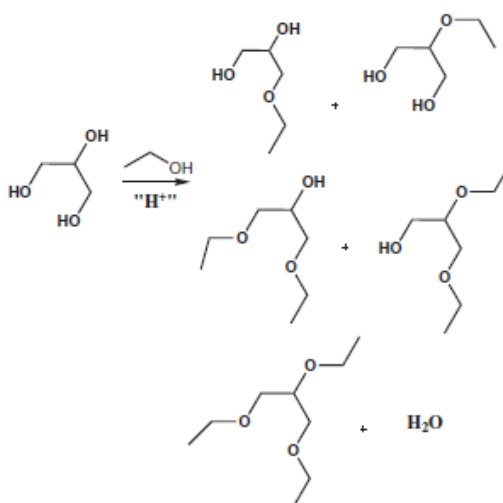


Figura 2.13. Eterificação do glicerol com etanol catalisada por sólidos ácidos.

A oligomerização do glicerol leva a éteres com potencial de 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 2.14). O uso

de catalisadores heterogêneos pode alterar a seletividade dos poliglicerois formados, levando à maior seletividade no éter advindo da condensação com a hidroxila secundária do glicerol.

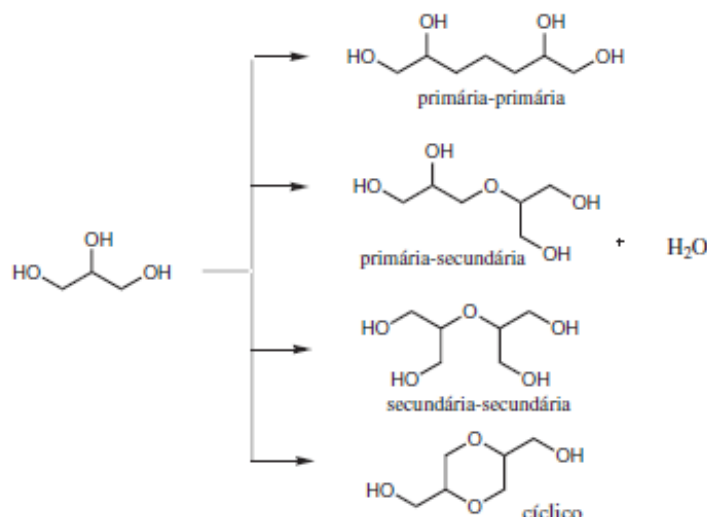
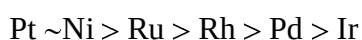


Figura 2.14. Possíveis produtos de dimerização do glicerol.

As reações de reforma com moléculas de biomassa teve um marco importante na publicação de artigos do grupo do professor Dumesic (Universidade de Wisconsin), neste, hidrogênio era gerado mediante reforma líquida de derivados da biomassa. (**Cortright et al., 2002; Davda et al., 2003 e Davda and Dumesic 2003**). A reação ocorre em temperaturas de aproximadamente 500 K (230 °C) e em pressões suficientes para manter o líquido, cerca de 35-50 atm. A temperatura é otimizada para maximizar a formação de produtos desejados enquanto limita a formação de produtos secundários irreversíveis. Os parâmetros físicos específicos do sistema são definidos com base na reação escolhida, matéria-prima, concentração, e catalisador (**Chheda et al., 2007**).

Davda et al., 2003 estudaram a RFL do 1,2-etanodiol em catalisadores de Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir suportados em sílica utilizando temperaturas de 483 e 498 K e pressão de 22 bar. Os estudos cinéticos demonstraram que a atividade catalítica para RFL do 1,2-etanodiol diminui na seguinte ordem de metais suportados em sílica:



Rh, Ru e Ni suportados em sílica demonstraram baixas seletividades para a produção de H_2 e altas seletividades para a produção de alcanos. Já Ni/SiO₂ mostraram uma desativação

em temperaturas de 498 K. Os catalisadores Pt e Pd suportados em sílica exibiram altas seletividades para a produção de H_2 , com baixas taxas de produção de alcanos. De acordo com os autores, Pt e Pd são materiais promissores para a produção de H_2 por RFL de etilenoglicol.

Davda et al., 2005, revisaram seus trabalhos sobre o desenvolvimento do processo de reforma fase líquida (RFL) para produzir hidrogênio ou alcanos em altos rendimentos. Os autores demonstraram que carboidratos como (açúcares) e polióis (ou seja, metanol, etilenoglicol, glicerol e sorbitol) podem ser convertidos utilizando RFL em temperaturas de 500 K para produzir H_2 e CO_2 . Os autores indicaram que catalisadores de Pt são efetivos para a produção de H_2 via RFL e que várias reações podem ocorrer dependendo da natureza do catalisador, do suporte e das condições do processo.

Luo et al., 2008 produziram hidrogênio a partir da solução de glicerol por RFL utilizando catalisadores de Pt. Eles demonstraram que considerando termodinamicamente a conversão da glicerina em hidrogênio e dióxido de carbono sendo altamente favorável à uma temperatura relativamente baixa ($\sim 227^\circ C$). Os autores discutem que é possível o glicerol sofrer desidratação e ou hidrogenação/desidrogenação para formar produtos líquidos, assim como metanol, etanol, acetona, ácido acético, propilenoglicol, e diglicerol. Certamente, a degradação do glicerol para formar produtos líquidos diminui a evolução do hidrogênio, o qual ocorre devido à quebra da ligação C-O ao invés de C-C.

Os metais do Grupo VIII geralmente possuem maior atividade para a quebra de ligações C-C. Nos estudos de Luo et al., 2008, catalisadores de Pt apresentaram maior atividade de reforma do que os outros metais nobres (como o níquel, cobre e cobalto), quando empregado alumina como suporte. Entretanto catalisadores de cobre são eficazes para a Reforma de Fase Vapor de metanol para produzir hidrogênio, eles não são efetivos para RFL do glicerol, a qual requer catalisadores que possuem excelentes atividades para a quebra de ligações C-C antes de C-O. Entretanto a utilização do suporte também influencia as atividades para a reforma do glicerol. Supõe-se que durante o processo de reforma o glicerol sofre desidrogenação para produzir intermediários adsorvidos antes da quebra da ligação C-C ou C-O. As espécies adsorvidas podem ser formadas na superfície do metal por formação de ligação metal-carbono ou ligação metal-oxigênio. Quanto ao catalisador de platina, é mais estável para formar ligação metal-carbono do que metal-oxigênio.

Demirel et al., 2007 estudaram a conversão catalítica do glicerol a hidrogênio em RFL utilizando catalisadores de platina os quais foram preparados utilizando uma variedade

de precursores do metal, como etanolamina platina, nitrato de platina (II), sulfito de platina e nitrato de tetraamino platina (II). Os catalisadores mostraram atividade (conversão de glicerol 45%) e seletividade para hidrogênio (85%) semelhantes. Os autores demonstraram que catalisadores com diferentes condições de pré-tratamento resultaram em catalisadores com tamanhos de partícula do metal no intervalo de 1,6 - 3,2 nm e que a seletividade da reação catalítica de hidrogênio aumentou com o aumento do tamanho de partícula de 78% para 95% enquanto que a conversão do glicerol permaneceu constante em aproximadamente 20%. Além disso, variando o suporte a partir de uma γ -alumina pura para uma mistura de γ -, δ - e fases- θ houve um aumento na produção de hidrogênio. Já a utilização de glicerol bruto como material de partida obteve-se bons resultados. Entretanto, devido às impurezas (por exemplo NaCl) a taxa de produção de hidrogênio foi menor do que o observado para o glicerol puro.

Wawrzetz et al., 2010 estudaram catalisadores de Pt/Al₂O₃, tamanho de partícula e condições reacionais. Os autores verificaram a quebra de ligações C-C e C-O relacionados a conversão da fase líquida de polióis. O catalisador Pt/Al₂O₃ foi estudado em condições de reação que favorecessem a formação de intermediários. Os autores destacaram as vias que levam a hidrogênio e óxidos de carbono, assim como hidrodeoxigenação utilizando o hidrogênio gerado a partir da conversão de uma fração de glicerol. A conversão global e o efeito de tamanho de partícula de Pt foram estudados em 498 K e uma solução de glicerol 20% m/m e pressão total de 29 bar. Os principais produtos gasosos formados foram H₂ e CO₂ com pequena concentração de alcanos (C1-C3) e CO. Já os produtos líquidos oxigenados foram 1,2-propanodiol, hidroxiacetona, 1,2-etanodiol e etanol. Todos os outros produtos aparecem em concentrações mais baixas. Embora a taxa de conversão de glicerol aumentou levemente com o tamanho das partículas de metal, sendo a distribuição do produto a mais afetada.

A seletividade para a reforma (que se manifesta por H₂ e CO₂) diminuiu com o aumento do tamanho das partículas de metal de 35% para 21%. A formação de 1,2-propanodiol (e em menor grau 1,2-etanodiol) também aumentou. A taxa de etanol foi aproximadamente constante, enquanto que a hidroxiacetona diminuiu levemente. Essas mudanças induzidas pelo aumento do tamanho de partícula de Pt diminuíram a formação de H₂ e CO₂ e aumento na hidrodeoxigenação. Isto está relacionado com a diminuição da concentração de sítios metálicos que favorecem a reação de desidratação.

As reações que ocorrem com o glicerol em Fase Líquida com catalisador de Pt/Al₂O₃ podem ser organizadas em quatro produtos principais, ou seja, a conversão de hidrogênio e de

CO₂, assim como produtos via gliceraldeído, hidroxiacetona e 3-hidroxiopropanal. Os autores mostraram que a formação de H₂ e de CO₂ não constitui um caminho distinto, mas segue a partir da transformação de moléculas de glicerol em desidrogenação e dois passos de desidratação iniciais. A reação é demonstrada na Figura 2.15.

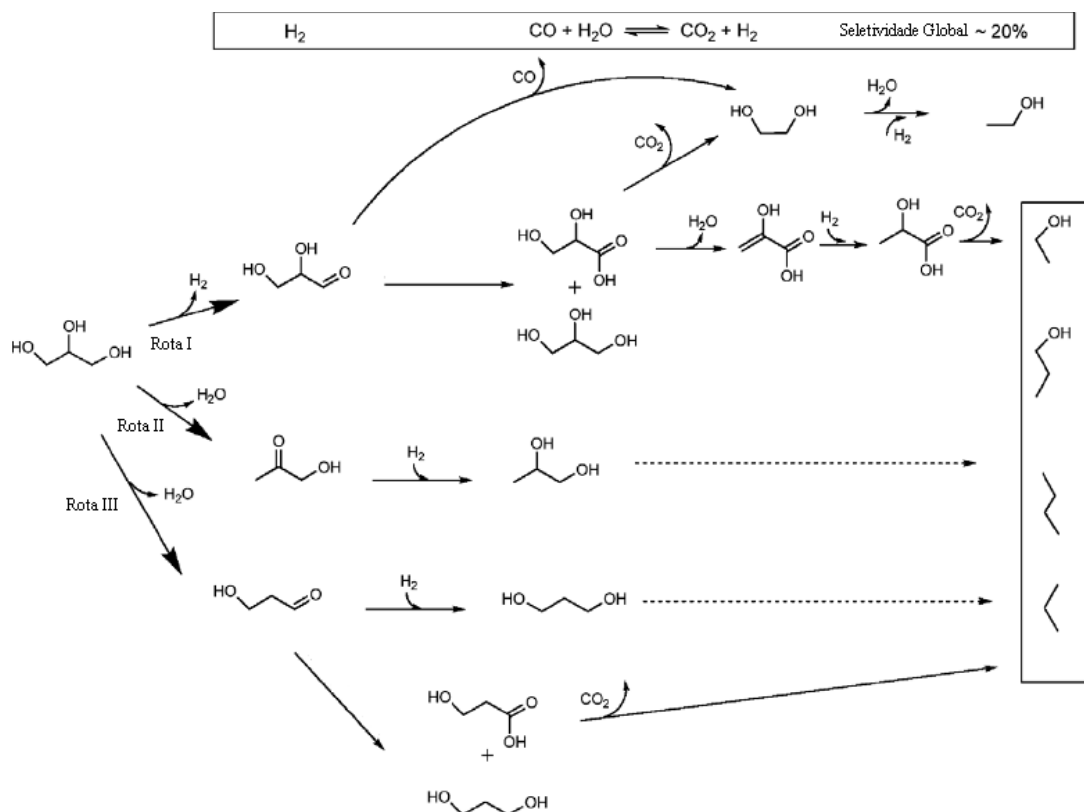


Figura 2.15. Caminhos da reação para a Reforma de Fase Líquida. As setas pontilhadas indicam um série de reações análogas com a descrita na rota I. (Adaptado a partir de Wawrzetz et al., 2010).

Em geral, para todas as vias de reação em Fase Líquida o aumento da pressão de hidrogênio desfavorece a presença de aldeídos e, conseqüentemente, limita as reações levando a formação de CO₂. Por outro lado, favorece todas as reações que podem ser catalisadas por partes oxidadas de um metal ou por suporte (ou seja, desidratação). Da mesma forma, maior tamanho de partícula limita a disponibilidade da função do metal e, portanto, favorece a indução pelo suporte (Wawrzetz et al., 2010).

Roy et al., 2010 estudaram a reforma em fase líquida para a hidrogenólise de glicerol em 1,2-propanodiol, utilizando uma mistura de catalisadores de 5% m/m Ru/Al₂O₃ e 5% m/m Pt/Al₂O₃ sem adição de hidrogênio e uma caracterização de produtos na fase líquida e fase gasosa. A reforma de fase aquosa de glicerol para produção de hidrogênio utilizando

catalisadores de Pt já é conhecido (70% de seletividade para hidrogênio com 77% de conversão de glicerol em um reator tubular com 10% m/m de alimentação de glicerol em 498-538 K). Sendo assim, é possível avaliar a possibilidade da realização de hidrogenólise de polióis usando hidrogênio gerado in situ. O conceito está presente na Figura 2.16.

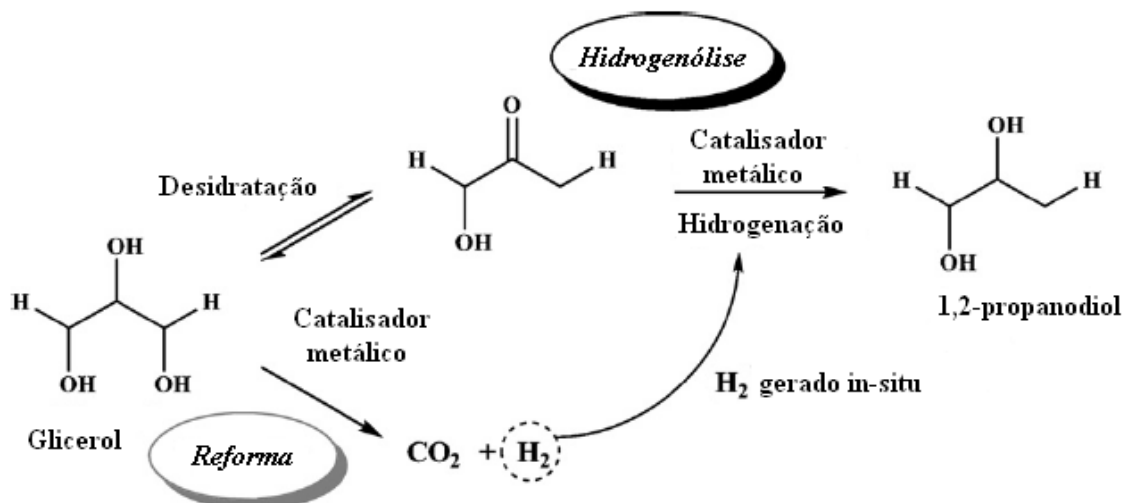


Figura 2.16. Representação da geração de hidrogênio in situ utilizado para hidrogenólise do glicerol em 1,2-propanodiol (Adaptado de Roy et al., 2010).

A produção de hidrogênio in situ para hidrogenólise tem várias vantagens sobre a reação convencional como por exemplo utilizando pressões com gás inerte, levando a melhoria da segurança operacional.

Roy et al., 2010 conduziram seus experimentos em pressões e temperaturas elevadas, e seis reatores autoclaves que podem ser operados simultaneamente em diferentes temperaturas e pressões. Os produtos na fase líquida da hidrogenólise do glicerol revelaram que todos os produtos (incluindo metanol) sofrem reforma nas condições experimentais (473-523K; 14 bar e pressão de N_2 inicial). A reforma do metanol para metano foi observada com e sem adição de hidrogênio. Embora o metano foi o principal produto a partir do metanol quando hidrogênio foi adicionado, CO_2 foi o maior produto (60% com 20% de CH_4) em experimentos sem adição de hidrogênio. Através da literatura e estudos de Roy et al., foi possível demonstrar através da Figura 2.17 os possíveis caminhos envolvidos na reação de hidrogenólise do glicerol.

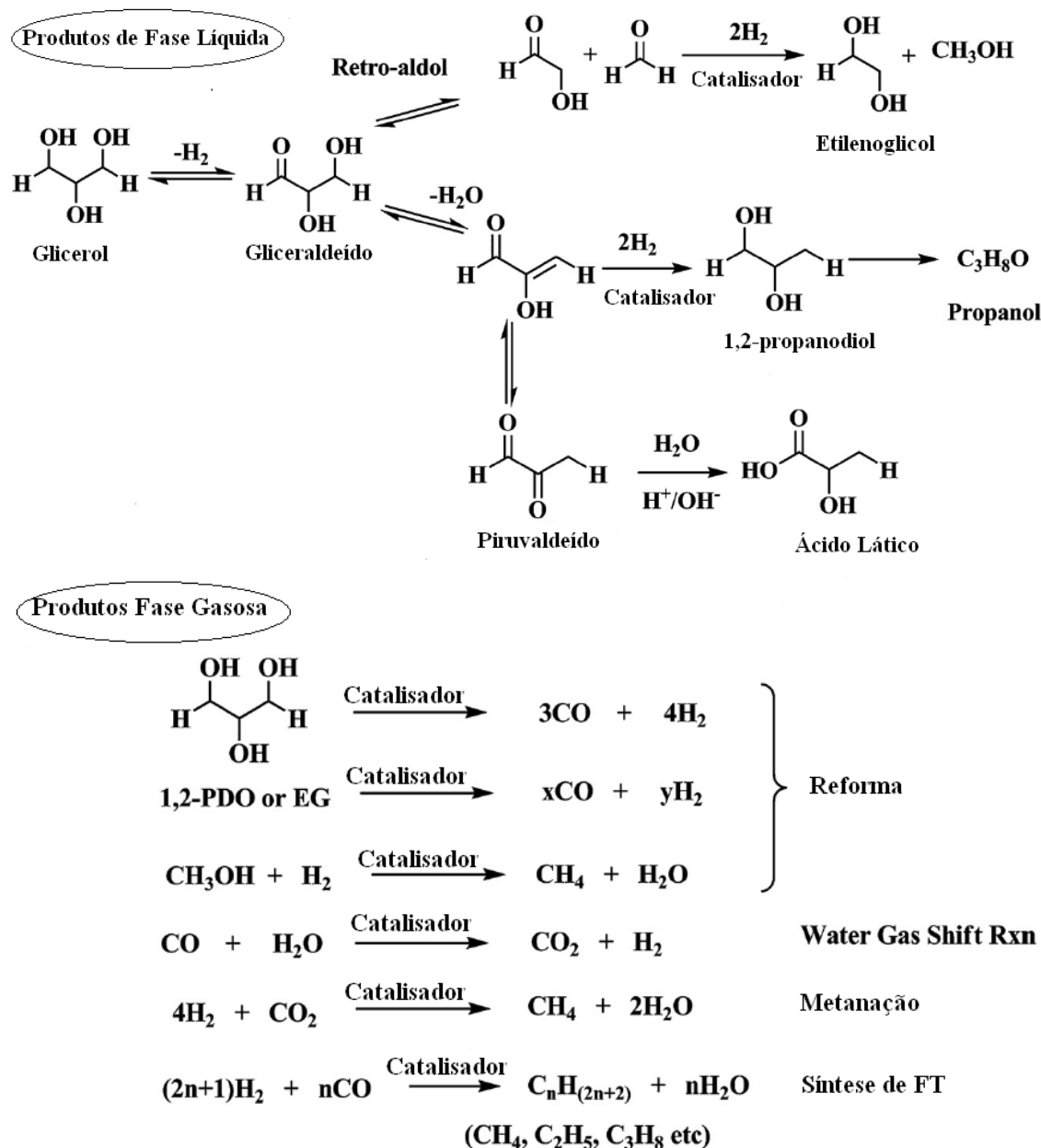


Figura 2.17. Possíveis reações de hidrogenólise do glicerol (Adaptado de Roy et al., 2010).

O principal objetivo de Roy et al., foi demonstrar a prova do conceito de usar uma combinação de catalisador Ru-Pt para gerar hidrogênio in-situ a partir da reforma líquida de glicerol e utilizar este hidrogênio para hidrogenólise do glicerol restante. Os resultados de misturas com 5% Ru/Al₂O₃ e 5%Pt/Al₂O₃ e catalisadores monometálicos sobre a hidrogenólise do glicerol na ausência de adição de hidrogênio em 493K são comparados na Figura 2.18:

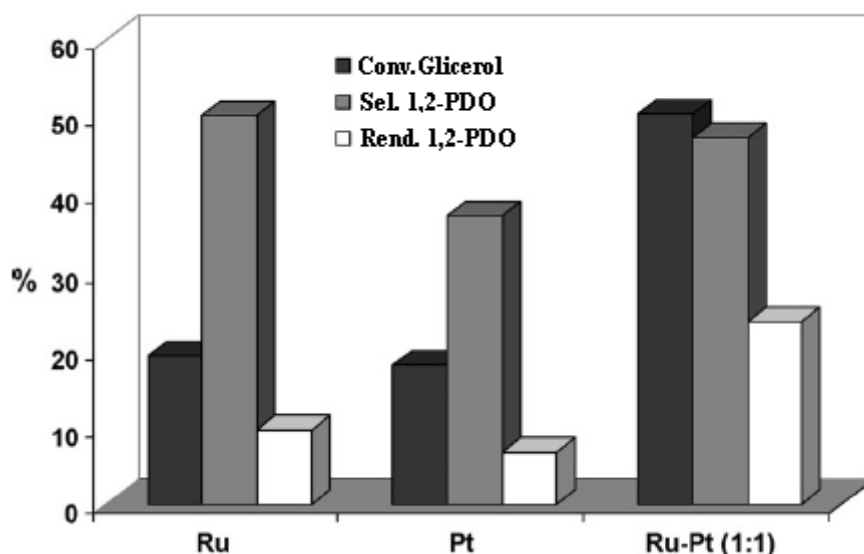


Figura 2.18. Efeito de catalisadores Ru, Pt e misturas de Ru-Pt sobre a hidrogenólise do glicerol na ausência de hidrogênio. Condições de reação: glicerol: 3g ; catalisador total (m): 0,25g; temp.:493K; P_{N_2} : 14 bar; solvente: H_2O ; volume inicial do líquido: 30 mL; tempo de reação em batelada: 6 h (Adaptado de Roy et al., 2010).

É evidente a partir da Figura 2.18 que 1:1 (m/m) misturas de Ru-Pt exibem um melhor rendimento de 1,2-PDO comparado com catalisadores monometálicos. Embora a conversão de glicerol foi semelhante (20%), o catalisador 5% Ru/ Al_2O_3 demonstra maior seletividade para 1,2-PDO (50,1%) comparado com 5% Pt/ Al_2O_3 (37,2%). A baixa seletividade de 1,2-PDO com catalisador de Pt/ Al_2O_3 foi atribuída a alta atividade de reforma de catalisadores de Pt sobre reação de hidrogenólise comparado com catalisadores de Ru. Para misturas dos catalisadores com peso igual de Pt e Ru, houve um aumento significativo da conversão do glicerol (50,2%) e notou-se que a conversão do 1,2-PDO manteve-se alta (47,1%). O fato é que a conversão do glicerol com a mistura de catalisadores é duas vezes maior do que o valor atingido com uma quantidade idêntica de ambos os catalisadores de Pt ou Ru. Já os resultados do efeito da quantidade de Ru e Pt na mistura são mostrados na Figura 2.19.

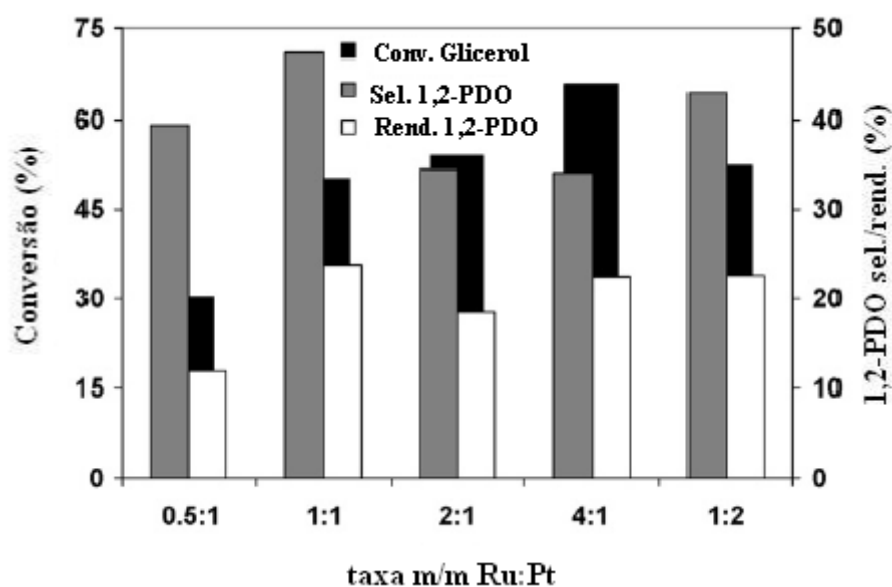


Figura 2.19. Efeito da taxa de massa Ru e Pt na hidrogenólise do glicerol na ausência de adição de hidrogênio. Condições de reação: glicerol:3g, temperatura: 493 K, P_{N_2} : 14 bar, solvente: H_2O , volume do líquido inicial:30 m, tempo de reação em batelada: 6 horas (Adaptado de Roy et al., 2010).

A quantidade de catalisadores individuais (5% Ru/ Al_2O_3 e 5% Pt/ Al_2O_3) foram usados em várias misturas de Ru:Pt. A conversão de glicerol melhorou relacionada à taxa Ru:Pt da mistura e aumentou de 0,51:1 para 4:1 (30,2-65,8%). O aumento é devido a quantidade crescente de catalisador de Ru/ Al_2O_3 utilizado. Porém, a conversão não aumenta linearmente com o aumento de Ru. Isto se deve ao fato de que Ru/ Al_2O_3 não é um bom catalisador para reforma sendo insuficiente para gerar hidrogênio in-situ para converter o glicerol a 1,2-PDO. A fase líquida de concentração de 1,2-PDO com misturas de catalisadores de 1:1 e 4:1 Ru:Pt foi similar (0,253 e 0,245 $Kmol/m^3$ respectivamente) embora a conversão de glicerol foi maior no último caso (65,8% para 4:1 Ru:Pt comparado com 50,2 para 1:1). Isto indicou que o hidrogênio avaliado para reação de hidrogenólise do glicerol foi similar nos dois casos indicando que a quantidade de catalisador Pt/ Al_2O_3 foi idêntico (0,125 g) nos dois casos sugerindo que o hidrogênio gerado in situ é praticamente devido ao catalisador de Pt.

Os autores estudaram também os efeitos de temperatura sobre a conversão de glicerol e na seletividade de 1,2-PDO utilizando faixas de 473-523 K e verificaram que a conversão de glicerol aumentou de 20,6% em 473 K para 82,6 % em 523 K. Entretanto, a seletividade para 1,2-PDO diminuiu de 53,1% para 26,5%. A diminuição da seletividade para 1,2-PDO com a temperatura é atribuído a maior taxa de reforma de produtos de hidrogenólise em temperaturas mais elevadas. O rendimento de metano aumentou em fase gasosa a

temperaturas mais elevadas indicando a atividade para metanação que reduz a disponibilidade de hidrogênio para a reação de hidrogenólise. Os autores observaram, portanto que em maiores temperaturas o rendimento dos produtos na fase líquida diminuiu com o aumento da temperatura. Para avaliar a vantagem de geração de hidrogênio in situ para a hidrogenólise do glicerol, Roy et al., realizaram experimentos com misturas de catalisadores de 1:1 Ru:Pt com e sem adição de hidrogênio e em condições idênticas. Os resultados em 493K são mostrados na Tabela 2.2:

Tabela 2.2. Hidrogenólise do glicerol com e sem adição de H₂.

	Ausência de H ₂	Presença de H ₂
Conversão de Glicerol (%)	50,2	62,8
Seletividade dos Produtos na Fase Líquida (%)		
EG	6,26	11,1
1,2-PDO	47,2	31,9
Gliceraldeído	0,0	0,01
Ácido Lático	1,6	1,01
MeOH	0,3	0,0
EtOH	1,1	1,0
2-propanol	0,0	0,1
Seletividade dos Produtos na Fase Gasosa (%)		
CH ₄	18,3	34,6
C ₂ H ₆	0,9	9,3
C ₃ H ₈	0,4	5,5
n-C ₄ H ₁₀	1,2	0,4
n-C ₅ H ₁₂	0,6	0,2
CO	1,3	1,0
CO ₂	14,3	2,4

Condições de reação: glicerol: 3g, 5%Ru/Al₂O₃:0,125g; 5%Pt/Al₂O₃ 0,125g; Temp: 493 K; solvente: H₂O; tempo de reação em batelada: 6h. **Fonte:** Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R.V.; Catalysis Today, v. 156, p.31-37, 2010.

Os resultados da Tabela 2.2 demonstram claramente a vantagem da geração de hidrogênio in situ para hidrogenólise do glicerol (seletividade 1,2-PDO: 47,2%) sobre a condição de adição de hidrogênio (seletividade 1,2-PDO: 31,9%). Nota-se que seletividade para alcanos aumentou e a de CO₂ diminuiu com a adição de hidrogênio. Neste caso, mais hidrogênio (além do hidrogênio gerado in-situ) foi avaliado para converter o CO e CO₂ em metano e outros alcanos. O aumento da seletividade do 1,2-etanodiol com a adição de hidrogênio sugere um aumento da atividade da reforma de glicerol (via quebra de ligações C-C).

2.2 Catalisadores Bimetálicos Pt-Re

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

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

Pieck et al., 1995 estudaram a influência no procedimento de preparação na interação Pt-Re na reforma catalítica de Pt-Re/Al₂O₃. Os autores utilizaram três diferentes métodos de preparação: a clássica co-impregnação e a técnica de impregnação sucessiva e o método de redução catalítica. Eles demonstraram que a interação metal-metal é alta quando reduzidos apenas depois da deposição do metal e que a calcinação diminui o nível de interação Pt-Re.

Pieck et al., 1996 investigaram a influência do meio ácido na deposição de Re pela redução catalítica e a natureza da interação dos metais na preparação do catalisador. Os autores preparam catalisadores bimetálicos Pt-Re sobre atmosfera de hidrogênio por reação

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

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

Os autores demonstraram de acordo com a Figura 2.20 as taxas da conversão de glicerol para catalisadores bimetálicos Pt-Re e monometálico Pt. Os catalisadores Pt-Re (1:2) tiveram alta para frequência de reação (TOF) para a produção de CO e uma energia de ativação de 70 KJmol⁻¹. Já para Pt-Re (1:1) o TOF diminuiu em um fator de 1,5. Entretanto, a atividade ainda foi cinco vezes maior do que o catalisador monometálico Pt/C e a energia de ativação (60 KJmol⁻¹) é similar para Pt-Re(1:2). O catalisador Pt-Re/C(10:1) mostraram atividades semelhantes para os catalisadores monometálicos de Pt, sugerindo que a superfície daquele é similar a este.

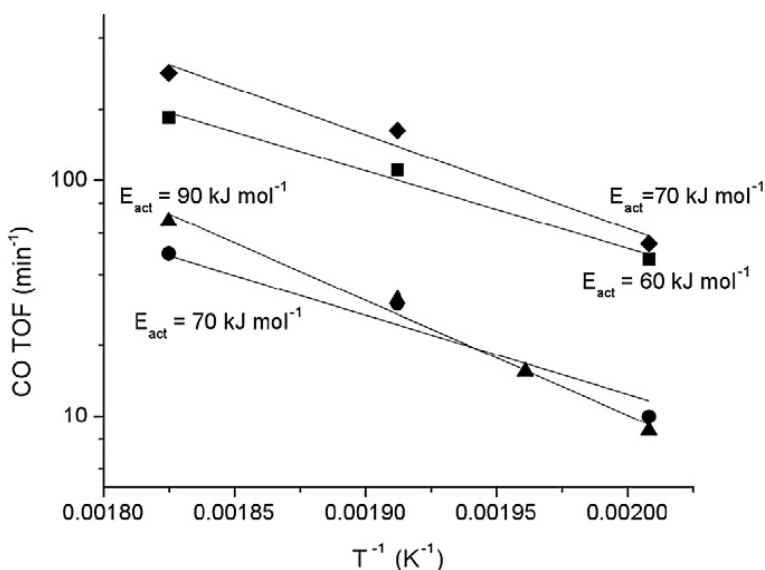


Figura 2.20. Frequência de reação em função da Temperatura para catalisadores Pt/C (▲), Pt-Re (10:1)/C (●), Pt-Re(1:1)/C (■) e Pt-Re (1:2)/C (◆) (Simonetti et. al., 2007).

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

Kunkes et al., 2008(B) investigaram a função do Re em catalisadores Pt-Re suportados em carbono. Os estudos foram realizados em várias condições sobre catalisadores monometálicos de Pt/C e bimetálicos de Pt-Re/C para identificar o efeito das condições no processo e a adição de Re na reação de reforma de glicerol. Os autores estudaram a dessorção à temperatura programada de CO (DTP-CO) para determinar o efeito do Re sobre a superfície dos catalisadores. Estudos anteriores deste mesmo autor, demonstraram que Pt e Re formam uma liga em catalisadores bimetálicos e que a função do Re é diminuir a energia de ligação de CO sobre sítios de Pt, aumentando assim a atividade catalítica em baixas temperaturas. Para investigar o efeito das condições de reação de catalisadores de Pt/C e Pt-Re/C e para destacar a função do Re, os estudos destes autores foram realizados utilizando catalisadores Pt-Re e Pt suportados em carbono em temperaturas de 548 K. Um grama do catalisador foi utilizado em cada experimento correspondendo a um WHSV de 1,6 h⁻¹ para condições em pressão atmosférica e 2,3 h⁻¹ para pressão de 10,7 bar. A adição de Re em Pt em condições de pressão atmosférica fornece um aumento do TOF e assim a conversão para espécies em fase gasosa. O TOF para produção de H₂ e CO aumentou em um fator de 2 em consequência do Re em uma razão de Re:Pt 1/10 e uma quantidade equimolar de Re para Pt. O TOF para produção de CO₂ é similar ao catalisador monometálico Pt e bimetálico Pt-Re(10:1). Entretanto, um aumento de Re mostra um aumento significativo na produção de CO₂. Já a taxa de produção de alcanos é similar para Pt, Pt-Re(10:1) e Pt-Re (1:1), mas aumenta em um fator de 2 para Pt-Re(1:2). O aumento do teor de Re para reações em pressão atmosférica leva a um aumento na razão molar de H₂/CO e diminui a razão molar CO/CO₂. A razão H₂/CO foi a mesma para Pt e Pt-Re(10:1), mas aumenta em um fator de 2 para Pt-Re(1:1) e um fator de 4 para Pt-Re (1:2). Similarmente, a razão de CO/CO₂ foi a mesma para catalisadores Pt e Pt-Re (10:1), mas diminuiu duas ordens de magnitude para Pt-Re(1:1) e três ordens para Pt-Re(1:2).

Os resultados de Kunkes et. al. 2008(B) demonstraram também que a atividade dos catalisadores Pt e Pt-Re(10:1) são similares , indicando que a superfície da Pt não foi afetada significativamente pela adição de pequenas quantidades de Re. Entretanto, 1:1 ou 1:2 Pt:Re leva a um aumento na atividade catalítica e uma alteração na seletividade. Os estudos mostraram que etapas de reação de hidrocarbonetos oxigenados (com estequiometria de C:O de 1:1) envolve a desidrogenação e quebra de bandas C-C para formar H_2 e espécies de CO adsorvidas que ainda reagem pra formar H_2/CO_2 via water-gas shift (WGS) ou CH_4 via metanação. Estas moléculas podem sofrer também quebra de ligação C-O seguindo por hidrogenação para formar alcanos e hidrocarbonetos oxigenados com C:O > 1. A adição de Re a Pt leva a uma diminuição na razão de CO/CO₂, indicando que o Re facilita a conversão de CO para CO₂ via WGS.

A diminuição da conversão para espécies em fase gasosa e razões CO/C_{alcanos} com o aumento da pressão e/ou concentração de alimentação de glicerol indicam que as condições do processo favoreceram a quebra das ligações C-O como oposição a quebra das ligações de C-C. Os estudos da cinética de reação de catalisadores Pt-Re(1:1)/C em condições de pressão 10,7 bar também mostraram a função do Re. A Figura 2.21 mostra o efeito da variação da pressão sobre a seletividade do carbono para a conversão de uma solução de 80% m/m de glicerol em temperaturas entre 483 e 523 K e 3 g de catalisador Pt-Re(1:1)/C e WHSV = 0,75 h⁻¹. Em temperatura constante, um aumento na pressão de 6,5 bar para 18 bar resultou em um aumento na produção de alcanos. Entretanto, a 27 bar, a produção de hidrocarbonetos oxigenados aumentou na fase aquosa enquanto a produção de espécies gasosas (alcanos e CO_x) diminuíram. O aumento de hidrocarbonetos oxigenados indica a alteração na seletividade a partir da quebra de ligações C-C para a quebra de ligações C-O em elevadas pressões. Com o aumento da pressão, a taxa de quebra das ligações C-O diminui, e a produção de mais espécies oxigenadas (alcoóis) tornam-se favorecidas em relação à formação de alcanos.

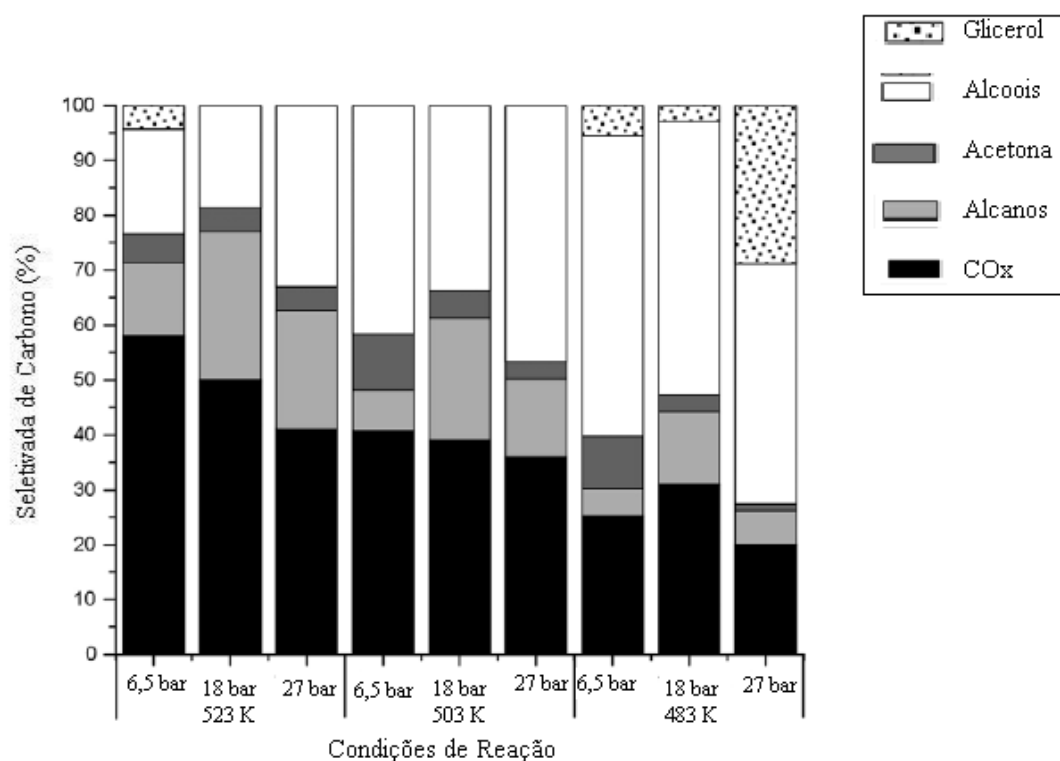


Figura 2.21. Seletividade de Carbono versus temperatura e pressão para conversão de glicerol em 5,1% m/m Pt-4,9% m/m Re/C (Pt-Re(1:1)/C). Reações efetuadas usando 0,04 mL.min.⁻¹ de alimentação de solução de glicerol 80% m/m e 3 g de catalisador (WHSV = 0,75 h⁻¹) (Adaptado de Kunkes et al., 2008(B)).

Os autores demonstraram também que os valores das razões de CO_x/ (álcool + cetona) e CO_x/alcanos listados na Tabela 2.3 diminuem com o aumento da pressão, além disso mostra a mudança na seletividade a partir de espécies de CO_x via quebra da ligação C-C para hidrocarbonetos oxigenados e alcanos via quebra da ligação C-O.

Tabela 2.3. Razão molar de carbono em função de temperatura e pressão para a conversão de glicerol em 5,1% m/m Pt-4,9 % m/m Re/C. Condições de reação como mostrado na Figura 23.

	6,5 bar	18 bar	27 bar
(A) 523 K			
CO _x /alcanos	4,36	1,86	1,91
CO _x /(álcool + cetona)	2,39	2,18	1,1
CO/CO ₂ x 10	8,32	0,75	0,32
(B) 503 K			
CO _x /alcanos	5,52	1,77	2,53
CO _x /(álcool + cetona)	0,79	1,01	0,72
CO/CO ₂ x 10	5,73	0,58	0,28
(C) 483 K			
CO _x /alcanos	5,06	2,35	3,28
CO _x /(álcool + cetona)	0,39	0,59	0,45
CO/CO ₂ x 10	1,79	0,16	0,08

Fonte: Kunkes et al., 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(B).

A diminuição da razão de CO/CO₂ indica um aumento na taxa de WGS. Já a diminuição da temperatura em pressão constante tem um efeito similar ao aumento da pressão. A taxa de produção de CO e CO₂ diminui com o aumento da produção de alcanos e oxigenados na fase líquida, indicando assim, um deslocamento a partir da quebra de C-C para quebra de C-O. Altas taxas de quebra da ligação C-C leva a produção de gases CO/CO₂ e altas taxas na quebra de ligações C-O favorece a produção de alcanos. Com a diminuição da temperatura, o valor da razão CO_x/(álcool + cetona) diminui e a razão CO_x/alcanos permanece inalterado, indicando que o aumento da temperatura favorece a formação de alcoóis, diois e acetona, sendo este efeito similar ao aumento da pressão. A observação do glicerol não reagido em baixa temperatura (483 K) e de alta pressão (27 bar) indica ainda a diminuição das taxas de quebra de ambas as ligações C-C e C-O.

O aumento da taxa de water-gas shift provocada pela adição de Re a Pt é evidenciado neste estudo por uma diminuição significativa da razão CO/CO₂, e um aumento na taxa de hidrogenólise de C-O em condições de reação em pressão de 10,7 bar e mostrado também pela diminuição na taxa de CO/C_{alcanos}. Isto é devido a energia de ligação de átomos de oxigênio e grupos hidroxilas serem mais fortes em Re do que em Pt, este efeito de Re sobre as propriedades dos catalisadores de Pt-Re pode ser causado pela presença de espécies de oxigênio, por exemplo grupos hidroxilas associados com átomos de Re na superfície das partículas de Pt-Re, conforme descrito na Figura 2.22:

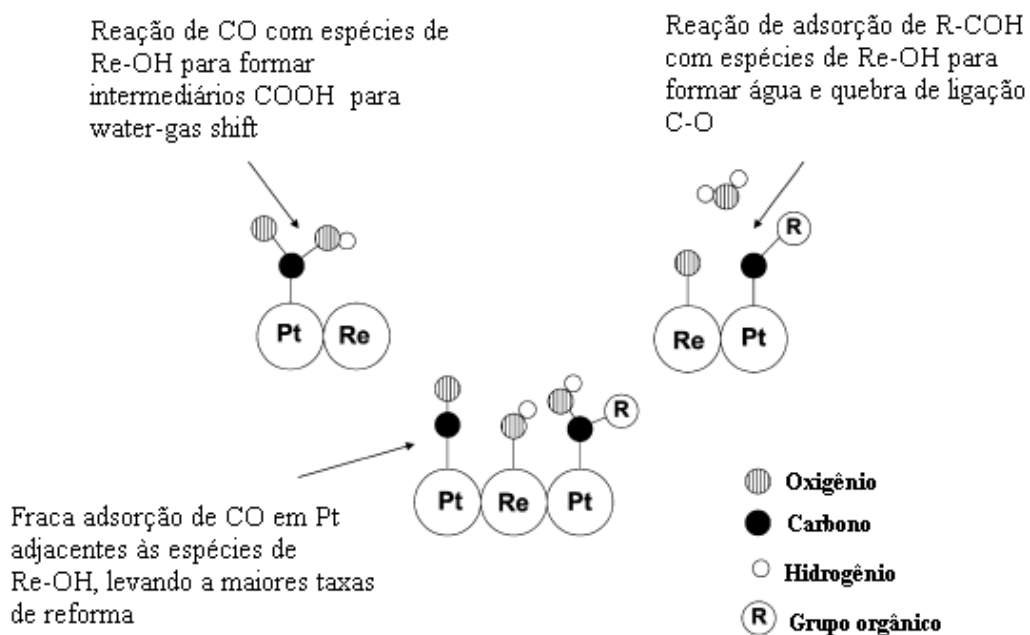


Figura 2.22. Representação esquemática para o efeito de espécies de Re-OH sobre as propriedades catalíticas de catalisadores Pt-Re para reforma de hidrocarbonetos oxigenados (Adaptado de Kunkes et al., 2008(B)).

O esquema desta figura para catalisadores de Pt-Re consiste com os efeitos sobre as propriedades catalíticas de aumentar a pressão do sistema para a reforma do glicerol. A partir dos resultados que os autores demonstraram, o aumento da pressão do sistema diminui a razão $\text{CO}:\text{CO}_2$ e desloca a seletividade do produto de reforma de glicerol para alcanos e hidrocarbonetos oxigenados em perda de CO/CO_2 .

King et al., 2010 estudaram a produção de hidrogênio pela reforma líquida de glicerol utilizando catalisadores de 3% Pt-Re/C (1 e 3% Re) na ausência e presença de base e os resultados foram comparados com catalisadores de Re e Pt/C. Embora o catalisador Pt/C seja muito seletivo para a produção de hidrogênio, a atividade catalítica é baixa. A adição de Re aumenta significativamente a conversão do glicerol e a diminuição da seletividade para hidrogênio e hidrocarbonetos leves. A adição de 1% de KOH ao glicerol resultou em um pequeno aumento na conversão do glicerol em 3% Pt-3% Re/C, um aumento na seletividade dos produtos da fase gasosa em termos de razão H_2/CO e um aumento na obtenção de moléculas oxigenadas na fase líquida.

O efeito promocional do Re em catalisadores de Pt para a reforma de fase líquida, ainda não foi resolvido. O papel do Re em aumentar a atividade foi atribuído a presença de espécies ReO_x em reações de deslocamento (WGS). As espécies fornecem uma via redox adicional, a qual ReO_x é reduzido pelo CO, gerando CO_2 , e re-oxidado pela H_2O , formando

H₂. Por outro lado, estudos da literatura atribuíram o aumento da atividade de Pt-Re/TiO₂ pela formação do bimetálico Pt-Re, o qual resultou em uma forte adsorção de CO. Um aumento na atividade de Pt/ZrO₂ por Mo e o promotor de Re também foi destacado. A formação das ligas Pt-Re, Pt-Mo e Pt-Re-Mo mostraram ser responsáveis pelo aumento da atividade. Já para a reforma de fase gasosa de glicerol, Kunkes e colaboradores atribuíram o aumento da atividade pela adição de Re, pois enfraquecem a adsorção de CO. As discussões sobre a adição de Re em Pt resulta de uma forte ou fraca adsorção de CO sendo possivelmente atribuída ao tamanho de partícula. Encontra-se na literatura que a adsorção de CO é fraca em partículas menores e forte em partículas Pt-Re maiores. Como parte do Re está presente como ReO_x, os autores acreditam que o efeito de ReO_x poderá ter dois efeitos sobre a Pt:

- Formação de ligas Pt-Re levando a um aumento da taxa de desidrogenação e descarbonilação.
- Espécies de ReO_x (ácidos) promovem a desidratação levando a produtos líquidos (propanodiol, ácidos e álcoois) e alcanos.

2.3 Suporte de Carbono

Catalisadores suportados são de interesse especial já que permitem a dispersão e estabilização de pequenas partículas metálicas. Na indústria química catalisadores baseados em metais preciosos são suportados em carbono ativado e são freqüentemente utilizados, pois tais sistemas exibem interessantes características quanto a sua aplicação. Metais preciosos sobre catalisadores de carbono são usados principalmente em hidrogenação em fase líquida, desidrogenação ou reações de oxidação (**Auer et al., 1998**).

Carbono Black são amplamente utilizados como suporte de catalisador em baixas temperaturas em células a combustível. Eles são fabricados por pirólise de hidrocarbonetos, como o gás natural ou de frações de óleo a partir do petróleo. O carbono Black é produzido pelo processamento de fornalha de petróleo e processo de acetileno. O método de produção mais importante é o processo de forno-Black, o qual a matéria-prima é alimentada a um forno e queimada com ar em aproximadamente 1400°C. Devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, o carbono Black de forno de petróleo (ou seja Vulcan XC – 72) vem sendo utilizado como suporte para catalisadores de platina em baixas temperaturas de células combustíveis (**Antolini, 2009**).

A deposição do metal sobre a superfície do carbono foi através do método de impregnação, a área superficial específica do suporte de carbono parece ter pouco efeito sobre a dispersão de Pt. Como é mostrado na Figura 2.23, o tamanho de partícula de Pt diminui com o aumento da área superficial específica do carbono Black.

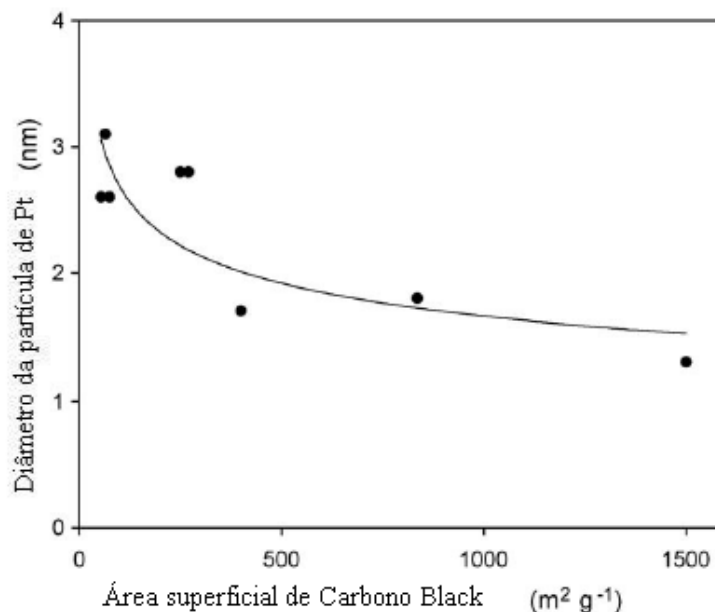


Figura 2.23. Dependência do diâmetro da partícula de Pt sobre a área superficial específica do carbono Black (Antolini, 2009).

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

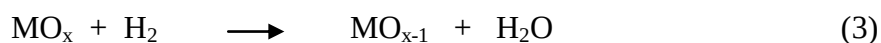
Geralmente os carbonos mesoporosos (MSs) apresentam uma área superficial maior e baixas quantidades ou ausência de microporos quando comparados ao carbono Black. Em um catalisador suportado por carbono mesoporoso, as partículas do metal são distribuídas e suportadas sobre a superfície ou nos poros do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

2.4 Caracterização de Catalisadores

2.4.1 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. A RTP tem seu fundamento na medida do consumo de hidrogênio (ou agente redutor) associado com a redução das espécies oxidadas 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 oxidadas são reduzidas conforme a equação 3:



Zhang et al., 2004 estudaram a RTP de uma série de catalisadores Pt-Re como mostra a Figura 29. Pode ser visto que somente um pico aparece em 388 K para o catalisador de platina (Figura 2.24a). O consumo de hidrogênio corresponde à redução do metal precursor de Pt^{4+} a Pt^0 . Por outro lado, o catalisador rutênio monometálico mostra dois picos de redução à 403 K e 488K. Os dois picos podem ser atribuídos à reação de redução do RuCl_3 ao estado de valência zero do rutênio. A diferença na temperatura de redução pode ser uma consequência do tamanho do cristal do precursor metálico. É conhecido que o RuCl_3 reduz a temperatura maiores que o RuCl_3 disperso-suportado.

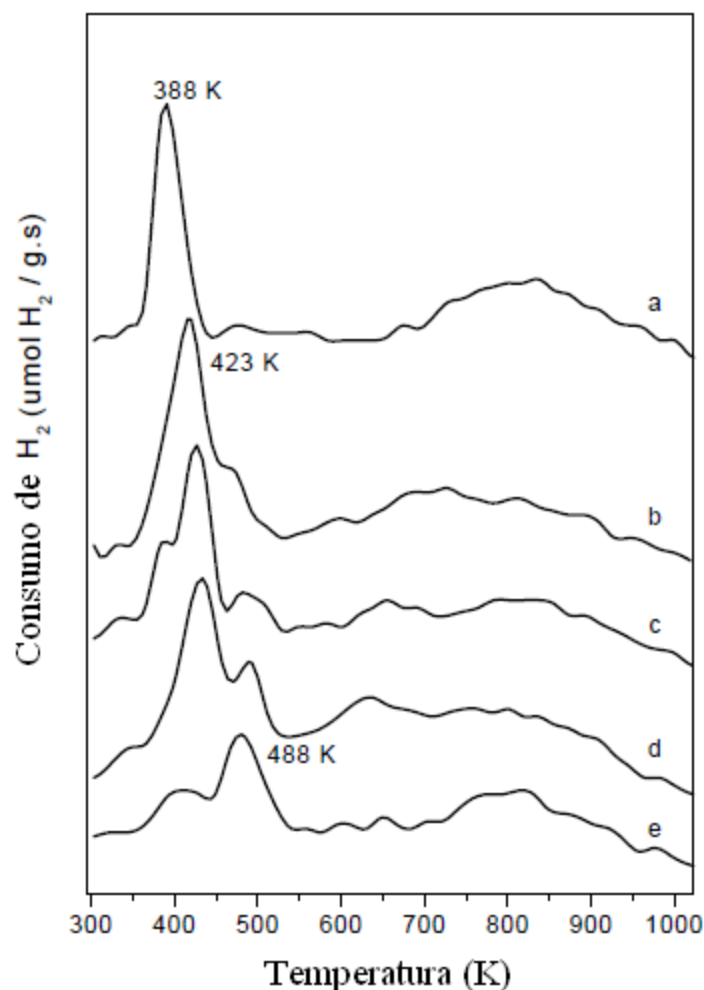


Figura 2.24. Perfis de redução de diferentes catalisadores de Pt-Ru suportados em carbono: (a) 2% em massa de Pt/XC72R; (b) 2% em massa de Pt-0,52% em massa de Ru/ XC72R; (c) 2% em massa de Pt-1,03% em massa de Ru/XC72R; (d) 2% em massa de Pt-2,03% em massa de Ru/XC72R; (e) 2% em massa de Ru/XC72R (Adaptado de Zhang et al.,2004).

O máximo de consumo de hidrogênio para amostras bimetálicas é deslocado para temperaturas maiores (423 K) pois a quantidade de Ru aumenta em comparação com o catalisador de Pt puro (Figura 2.24a). O deslocamento da temperatura de redução da platina de 35-45 K indica uma forte interação entre os átomos de Pt e Ru, provavelmente porque Pt e Ru estão muito próximos. A temperatura maior que 523 K o consumo de hidrogênio observado nos perfis de redução estão associado à gaseificação parcial do suporte ao redor de partículas metálicas desde que acompanhada pelo aumento de CH_4 .

Pieck et al., 2001 estudaram a caracterização de catalisadores de Pt, Re e Pt-Re suportados em γ alumina pela técnica de redução à temperatura programada. O espectro de RTP para Pt/ Al_2O_3 e Re/ Al_2O_3 são mostrados na Figura 2.25.

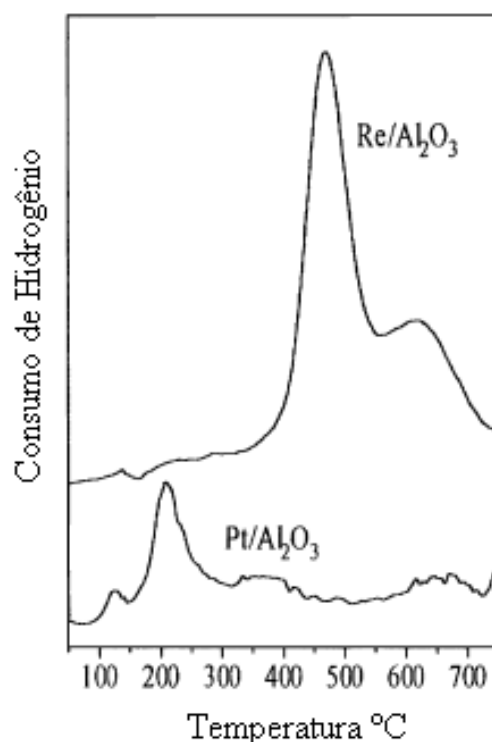


Figura 2.25. Perfis de RTP para catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Re/Al₂O₃.

Uma pequeno pico de redução em aproximadamente 130°C seguido por um pico principal central em 230°C foi observado para Pt/Al₂O₃. O tamanho e posição dos picos de redução dependem do tamanho do cristalito e força do metal/interação suporte. A redução de óxidos de Re inicia em aproximadamente 400°C, com um pico de forma maior em 480-490°C e um ombro menor em 600°C. A localização dos picos de redução para catalisadores de Pt-Re/Al₂O₃ dependem do grau de interação entre Pt e Re. A influência do tipo de método de ativação (calcinação-redução ou redução direta) é mostrada na Figura 2.26 para o catalisador Pt-Re/Al₂O₃ preparado por redução catalítica e uma atividade usando ambos procedimentos de ativação.

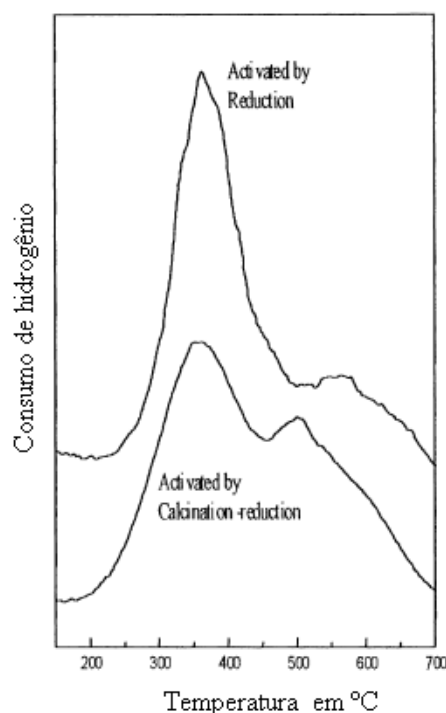


Figura 2.26. Perfis de RTP de catalisadores Pt-Re/Al₂O₃ preparado por redução catalítica e ativação por calcinação-redução e método de redução direta.

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

Simonetti et al., 2007(B) demonstraram de acordo com a Figura 2.27 os perfis de RTP de 5% Pt/C, 5% Re/C, 10% Pt-Re (Pt:Re = 1:1)/C, 5,6% Pt-Re (10:1)/C, e 10% Pt-Re(1:2)/C.

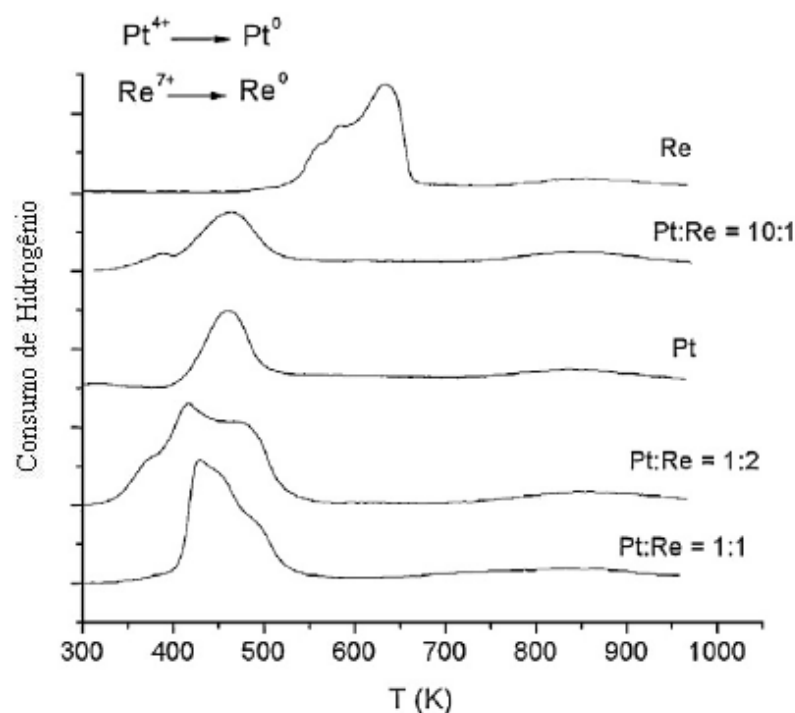


Figura 2.27. Perfis de redução à temperatura programada para catalisadores 5% Pt/C, 5% Re/C e bimetálicos Pt-Re/C (Simonetti et al., 2007(B)).

Os perfis de redução de Pt/C mostraram um pico de redução uniforme em 460 K o qual é acompanhado pela emissão de HCl, indicando a decomposição de H_2PtCl_6 (sal precursor). Já o perfil de redução de Re/C consiste no maior pico com um máximo de 640 K. A medida do consumo de hidrogênio indica a completa redução de Pt^{4+} e Re^{7+} em Pt^0 e Re^0 respectivamente. A adição de pequenas quantidades de Re em 5% Pt/C (5,6% Pt-Re(10:1)/C) causou uma diminuição do pico de Pt sem afetar a posição do máximo. Já a adição de grandes quantidades de Re resultaram em uma mudança na forma do pico e um deslocamento do máximo para 431 K para catalisador de 10% Pt-Re(1:1) e 417 K para Pt-Re(1:2). O perfil de redução para os catalisadores bimetálicos não contem picos na mesma região de 5% Re/C e estes catalisadores Pt-Re tem consumo de hidrogênio correspondente a completa redução de Pt^{4+} e Re^{7+} . Este comportamento demonstra que a presença da Pt diminui significativamente a temperatura de redução do Re. Todos os perfis de redução contem um amplo pico de consumo de hidrogênio centrado em 840-850 K o qual é acompanhado pela emissão de metano e resulta a partir da hidrogenação de grupos funcionais na superfície do suporte de carbono. (Simonetti et al., 2007(B)).

2.4.2 Quimissorção

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

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

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

As análises de quimissorção só podem ser realizadas para avaliar a superfície metálica se a densidade dos sítios metálicos e a estequiometria da adsorção forem 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 tem importância fundamental na determinação da área metálica ou na dispersão de sistemas monometálicos. Sem a presença do SMSI (forte interação suporte-metal), essa análise pode dar uma idéia real da quantidade de sítios ativos, aptos para adsorver e promover as reações com as moléculas existentes no meio. Os catalisadores, sujeitos ao efeito SMSI, podem servir para investigar a influência do suporte nos sítios ativos e determinar as mudanças que ocorrem no óxido reduzido. Em sistemas bimetalicos, 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 condizidas a uma determinada temperatura e as medias 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 fisissorvido. Por subtração obtem-se a quantidade dos mesmos quimicamente adsorvida para cada valor de pressão. Para cálculo da área metálica, foi utilizada a média destes valores e feita a consideração de que a estequiometria de quimissorção de CO é conhecida.

Simonetti et al., 2007(B) fizeram experimentos de quimissorção de CO e H₂. Os autores obtiveram os seguintes resultados de acordo com a Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Propiedades dos catalisadores (Adaptado de Simonetti et al., 2007(B))

Catalisador	Pt (%m)	Re(%m)	Taxa Pt-Re	CO (μmolg^{-1})	H ₂ (μmolg^{-1})
Re/C	-	5,0	-	30	-
Pt/C	5,0	-	-	130	130
Pt-Re/C	5,1	4,9	1:1	150	64
Pt-Re/C	5,1	0,5	10:1	120	90
Pt-Re/C	3,4	6,6	1:2	64	48

A Tabela 2.4 mostra adsorções de CO para catalisadores monometálicos Pt/C e Re/C juntamente com catalisadores Pt-Re/C. O catalisador Pt/C é o mais altamente disperso (definido como número de moléculas de CO adsorvidas dividido pelo número total de átomos do metal), e a dispersão diminui quando aumenta o teor de Re. A adição de pequenas quantidades de Re (Pt-Re = 10:1) resultaram em uma diminuição da adsorção de CO comparado com monometálicos de Pt. Entretanto, o catalisador com iguais quantidades de Pt e Re mostraram um aumento na adsorção de CO comparado com monometálicos de Pt. Já quando Re está presente em excesso, comparado com Pt (Pt-Re(1:2)/C), a dispersão aproxima do monometálico Re/C. Para ambos Pt/C e Pt-Re/C, a adsorção de H₂ diminui com a adição de pequenas quantidades de Re em Pt (Pt-Re = 10:1). A adição de quantidades equimolares de Re em Pt reduz a adsorção de H₂ por um fator de 2.

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

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

Kunkes et al., 2009 realizaram um estudo de catalisadores bimetálicos mantendo a platina como o metal base, no estudo da reação de reforma a vapor do glicerol para a

produção de hidrogênio. A quimissorção de CO e dispersões para Pt/C e catalisadores bimetálicos são mostrados na Tabela 2.5. A adição de Fe, Cu e Sn reduziu a quantidade de CO, enquanto que a adição de Ir dobrou aproximadamente o valor original quando comparado ao catalisador Pt/C. A adição de rênio não mudou a quantidade adsorvida de CO e a adição de ósmio reduziu 25%. Os metais rênio e ósmio são conhecidos por adsorver CO a temperatura ambiente e seu efeito na adsorção de CO sugerem que a adição de Re ou Os pode aumentar ligeiramente a média do tamanho de partícula da fase metálica.

Tabela 2.5. Quimissorção de CO de catalisadores Selecionados(Adaptado de Kunkes et al., 2009).

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

2.4.3 Dessorção de CO à Temperatura Programada (DTP-CO)

A técnica de dessorção à temperatura programada de CO (DTP-CO) consiste basicamente em dessorver a molécula de CO previamente adsorvida nos sítios metálicos. Portanto, além de nos informar a quantidade de sítios metálicos, ou melhor de sítios que quimissorveram CO, fornece também a força deste.

Miyazawa et al., 2007 mostram os comportamentos dos DTPs de CO e CO₂ em vários suportes de carbono (Figura 2.28). Nestes fica claro que a dessorção de CO e CO₂ no carbono C(I) foi muito menor que em outros suportes. A dessorção de CO₂ 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 CO₂ dessorvidos (C(IV) >> C(III) > C(II) >> C(I)) pode ser relatada para a ordem de atividade catalítica na reação do glicerol (Ru/C(I) >> 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.

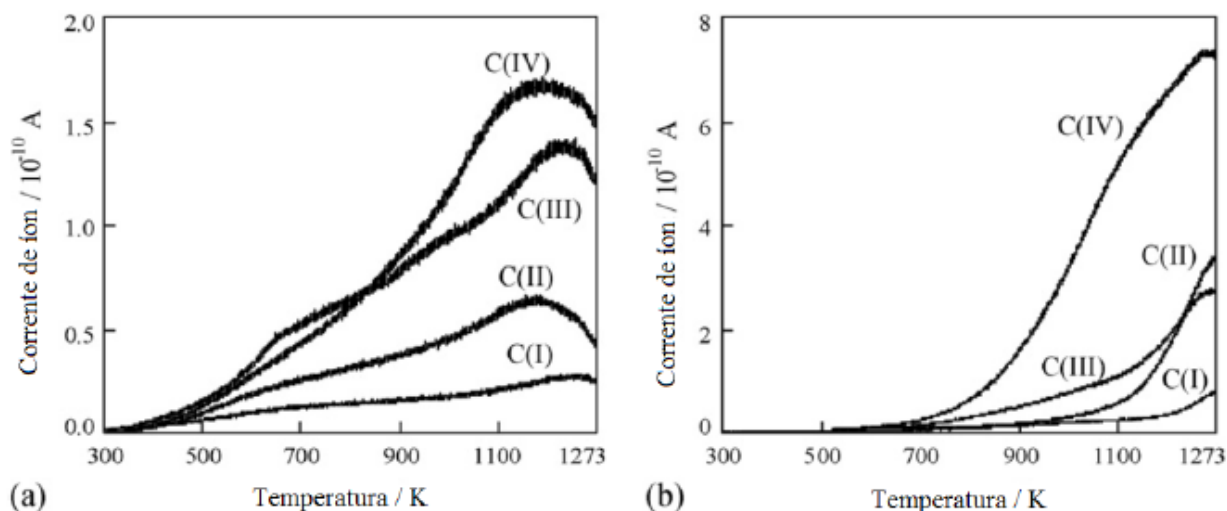


Figura 2.28. Perfis de DTP de vários suportes de carbono. (a) Dessorção de CO_2 ; (b) Dessorção de CO ; C(I) - Vulcan-XC72; C(II) - Shirasagi DO-2; C(III) - Shirasagi M; C(IV)-Carboraffin. Peso da amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 K/min. Todas as amostras foram usadas sem pré-tratamento (Miyazawa et al., 2007).

Kunkes et al., 2008(B) estudaram o perfil dos testes de dessorção à temperatura programada de CO utilizando catalisadores de Pt/C e Pt-Re/C como é mostrado na Figura 2.29. Estes perfis mostraram temperaturas máximas em 403 e 470 K respectivamente, e contem “ombros” estendidos até 800 K.

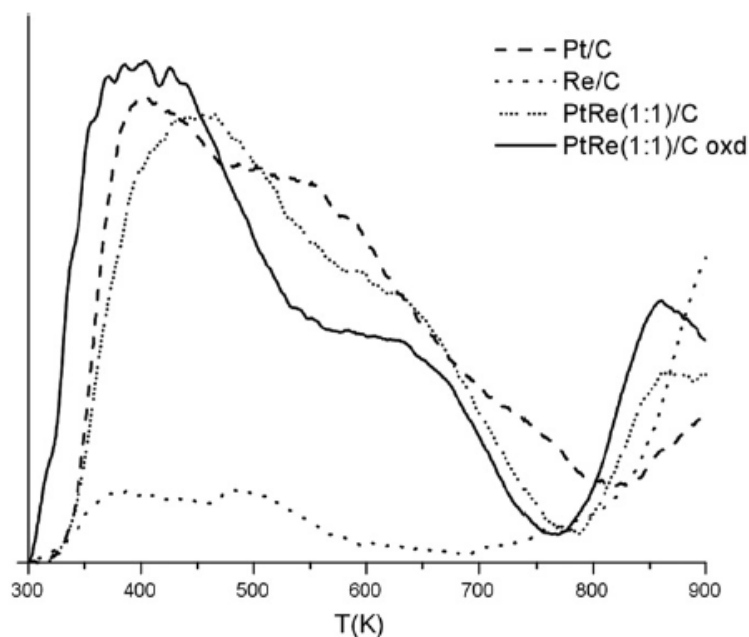


Figura 2.29. Perfis de DTP - CO para catalisadores monometálicos e bimetálicos (Kunkes et al., 2008(B))

Os autores discutiram que o perfil de desorção de Re/C contém dois máximos, um em 378 K e outro em 480 K. A emissão de CO depois de 750 K resulta a partir da decomposição de grupos funcionais encontrados sobre a superfície do carbono, devido a emissão de CO nesta região a qual foi observada em catalisadores de carbono que não foram expostos ao CO antes da rampa de temperatura. A quantidade de CO desorvido por Pt/C, Re/C e Pt/Re/C (1:1) é consistente com a medida de adsorção de CO por quimissorção a 300 K. A mudança no pico máximo em altas temperaturas para a adição de Re indica a formação de sítios de adsorção com alta energia de ligação de CO. Todos os catalisadores estudados demonstraram um grau de emissão de CO₂ durante a desorção de CO. Isto foi observado durante DTP-CO de Pt/Al₂O₃, e foi atribuída a reação de CO adsorvido em grupos hidroxila sobre a superfície do suporte e misturas residuais presentes no sistema.

Rênio é mais suscetível a oxidação do que a platina e pode tornar-se parcialmente oxidado sob condições de reação. Com base de que rênio modifica os sítios da platina sendo responsáveis pelo aumento da atividade de Pt-Re, um pré-tratamento oxidativo foi realizado para oxidar seletivamente a superfície do rênio, enquanto a platina se encontra em um estado reduzido. O resultado da desorção de CO é mostrado na figura acima. Estes perfis de desorção contem um máximo em 385K, e a desorção de CO começa imediatamente depois do início da rampa de temperatura. Além disso, o ombro em alta temperatura (540 -750K) diminui em área comparada com os encontrados nos perfis de desorção de Pt/C e Pt-Re/C

sem tratamento. A ausência de um pico máximo em 480 K indica que a superfície do Re foi seletivamente oxidada, uma vez que ambas reduzidas, catalisadores contendo Re (Re/C e Pt-Re/C sem tratamento) contem um máximo nesta região.

Os resultados demonstrados pelos autores sugerem que a oxidação parcial da superfície pode criar sítios com menor energia de ligação de CO. A Figura 2.30 mostra os perfis de dessorção de CO₂ que acompanham a dessorção de CO de cada uma das amostras de catalisador.

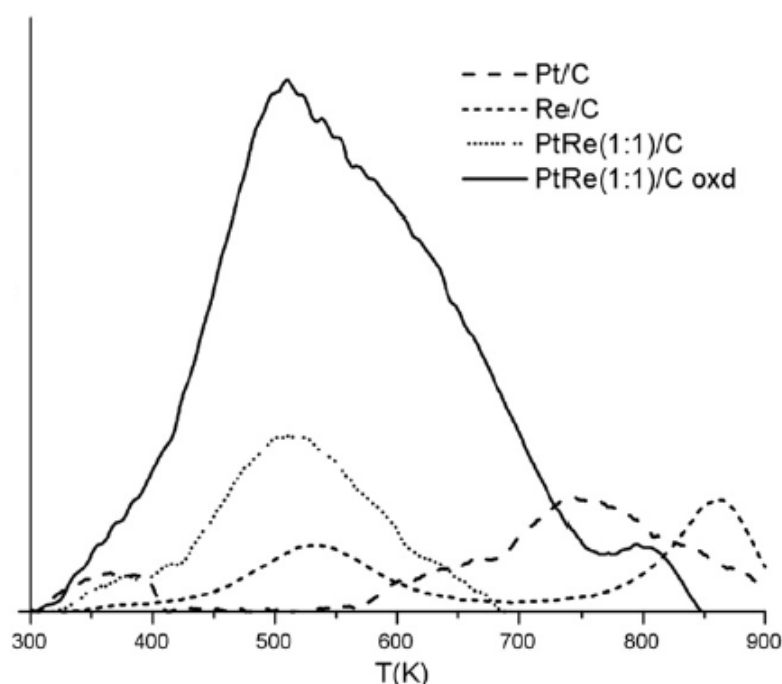


Figura 2.30. Perfis de emissões de CO₂ para catalisadores monometálicos e bimetálicos. “Pt-Re(1:1)/C oxd” representa um catalisador Pt-Re(1:1)/C que foi submetido a um pré-tratamento oxidativo antes da adsorção de CO (Kunkes et al., 2008).

O catalisador Pt-Re (1:1)/C pré-tratados por oxidação parcial, exibe um pico de dessorção de CO₂ significativamente maior (510 K) que Pt/C e catalisadores sem tratamento Pt-Re/C e Re/C. Este CO₂ pode ser proveniente da redução de fortes ligações de oxigênio (sobre sítios de Re) pelo CO adsorvido sobre sítios de Pt vizinhos. Além disso, a produção de CO₂ é consistente com a alta taxa de water-gas shift sobre catalisadores de Pt-Re.

Os autores demonstraram que este estudo de caracterização sugere que Re altera a superfície da Pt e a alta atividade catalítica de catalisadores de Pt-Re (comparado a Pt) para H₂ e CO a partir da reforma de glicerol pode ser causada pela diminuição do extenso bloqueio de sítios pelos intermediários de reação e/ou produtos. Além disso, o efeito do Re em

catalisadores de Pt-Re é enfraquecer a força de adsorção de CO e promover a taxa de reação de reforma através da remoção de espécies de CO adsorvido na superfície, facilitando a reação de water-gas shift assim como a realização de hidrogenólise de ligações C-O em hidrocarbonetos oxigenados.

2.4.4 Dessorção de Isopropilamina à Temperatura Programada (DTP-IPA)

A técnica de dessorção à temperatura programada de isopropilamina (DTP-IPA) consiste basicamente em dessorver a molécula de isopropilamina previamente adsorvida. Portanto, além de nos informar a quantidade de sítios ácidos, ou melhor de sítios que quimissorveram IPA, fornece também a força deste.

Ácidos e bases presentes nas superfícies são altamente ativos em reações catalíticas como a desidratação de álcoois e a isomerização de alquenos. Um ácido de Brønsted é um doador de prótons e um ácido de Lewis é um receptor de par de elétrons.

Kulkarni e Muggli (2006) estudaram o efeito da H₂O sobre a acidez de catalisadores sólidos através de um estudo comparativo de SO₄²⁻/TiO₂, TiO₂-precipitado (P-TiO₂) e Degussa P-25 TiO₂ e caracterizaram o material por dessorção à temperatura programada usando isopropilamina, NH₃ e piridina como forma de investigar moléculas para comparação de métodos para determinar número e força de sítios ácidos. Os autores utilizaram estes testes de DTP em conjunto com espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para quantificar os sítios ácidos, investigar a força dos sítios ácidos, e determinar o efeito da água sobre a acidez de catalisadores sólidos ácidos. Em seus estudos, Kulkarni e Muggli demonstraram que água não converte um número significativo de sítios a partir de Lewis para Brønsted. Os resultados mostraram que a água deslocou facilmente todas as moléculas utilizadas (isopropilamina, NH₃ e piridina) de ambos os sítios de Lewis e de Brønsted e também bases fortes a partir de sítios de Brønsted, o qual é esperado ser um sítio ativo em muitas reações de catalisadores ácidos. O método tradicional utilizado para determinar a acidez usando DTP e DRIFTS demonstraram que o método de infravermelho indicou a formação de sítios ácidos de Brønsted sobre a hidratação e os resultados de DTP mostraram significativamente menos sítios ácidos de Brønsted. A sulfatação do catalisador de titânio converte os sítios de Lewis para sítios de Brønsted com uma razão de 1:1. Assim, sulfatos de titânio possuem mais sítios de Brønsted do que P-25 ou P-TiO₂.

Sobre os estudos **Kulkarni e Muggli (2006)** de DTP de isopropilamina formou-se propeno em aproximadamente 600K em sítios de Brønsted via reação de eliminação de Hoffman. A Figura 2.31 mostra que $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ possui mais sítios ácidos de Brønsted, seguido por p-TiO₂ e Ps5.

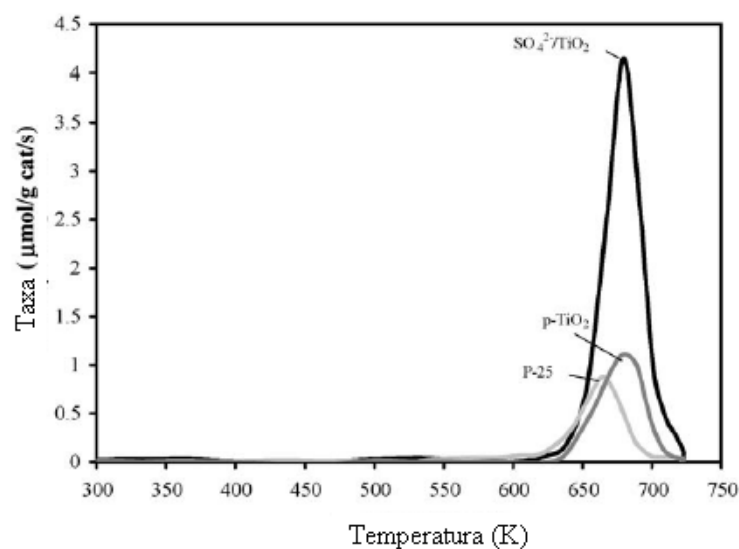


Figura 2.31. Taxas de dessorção de propeno durante DTP de isopropilamina em SO_4^{2-} , P-25, e p-TiO₂.

A isopropilamina não reagida que dessorveu durante a DTP foi quantificada e os sítios mais fracos são mostrados na Figura 2.32;

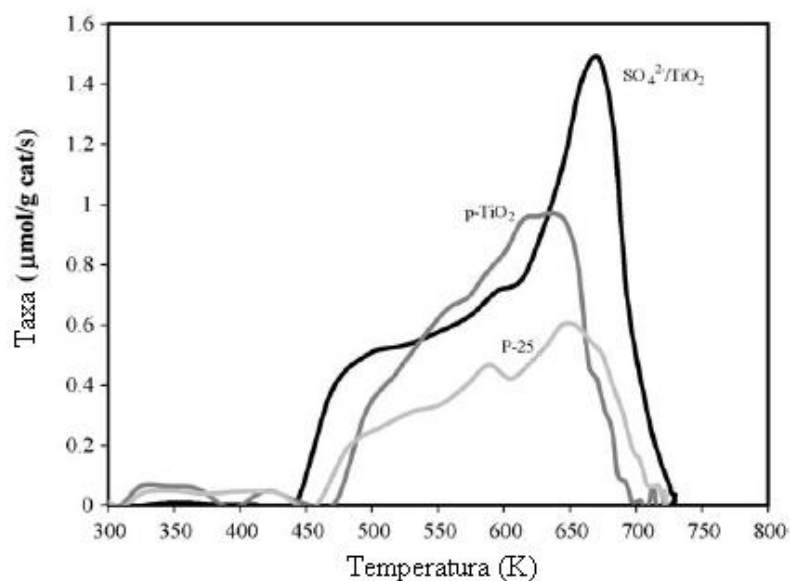


Figura 2.32. Taxa de dessorção de isopropilamina durante a DTP de isopropilamina em SO_4^{2-} , P-25, e p-TiO_2 .

Aproximadamente 170, 150, e 130 μmol/g de catalisador dessorvido a partir de SO_4^{2-} ; p-TiO_2 ; P-25, respectivamente. Para comparação, DTP também foi realizado usando NH_3 e piridina. As curvas de DTP são mostradas na Figura 2.33 destacando a dessorção de NH_3 a partir de P-25, p-TiO_2 .

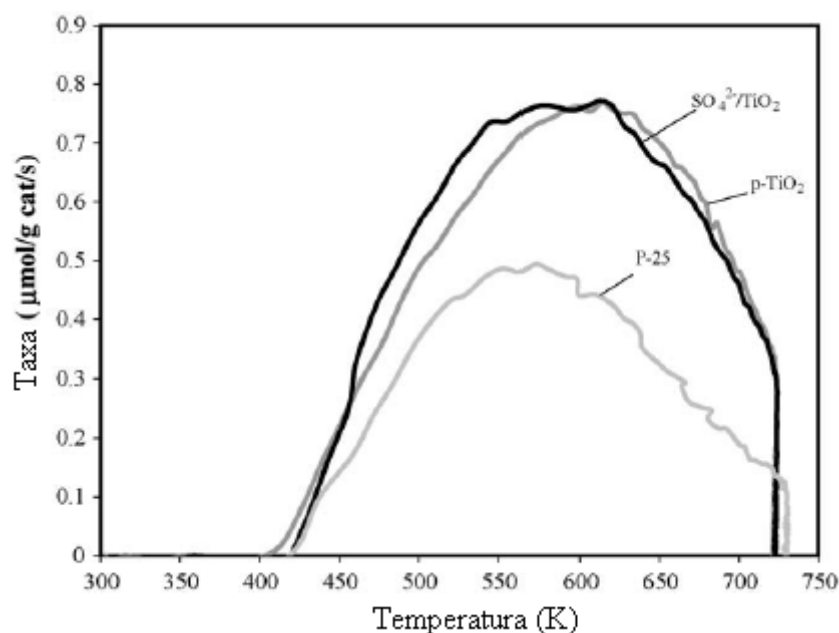


Figura 2.33. Taxa de dessorção de NH_3 durante a DTP de NH_3 em $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, P-25, e p-TiO_2 .

A ampla curva de dessorção da Figura 2.33 mostra que NH_3 é adsorvido tanto em sítios ácidos de Lewis quanto em Brønsted e o pico de dessorção destes dois tipos de sítios ainda não foi resolvido. Ou seja, a DTP de NH_3 não foi tão sensível o suficiente para diferenciar entre os dois sítios ácidos. A acidez total, a soma de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted foi determinada pela quantidade de DTP de NH_3 demonstrando ser igual para $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e p-TiO_2 . A Figura 2.34 para DTP de piridina não mostra claramente a distinção entre sítios de Lewis e Brønsted e o número total de sítios ácidos é o mesmo para $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e p-TiO_2 .

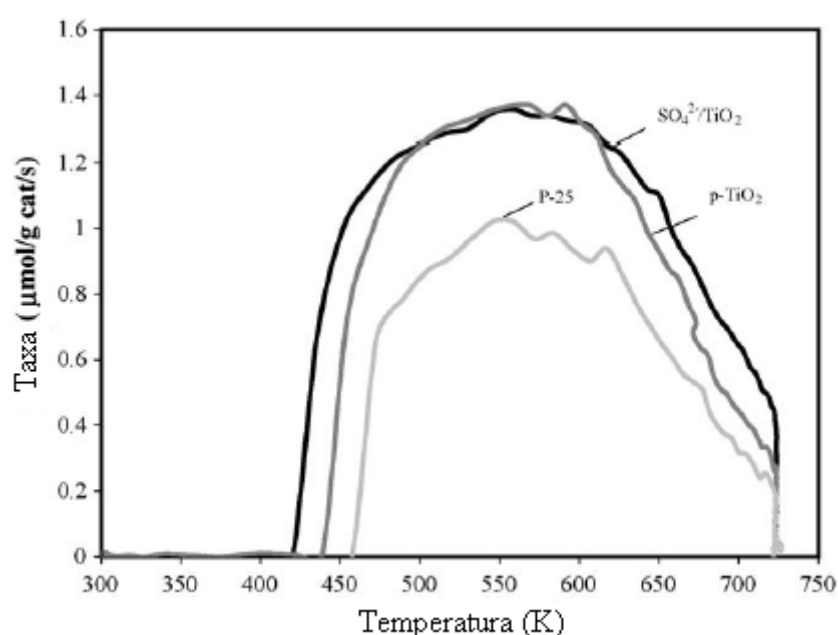


Figura 2.34. Taxa de dessorção da piridina durante DTP de piridina em $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, p-TiO_2 , P-25.

Estudos têm concluído que a acidez é essencial para diversas reações catalíticas e que a relação entre o tipo de acidez (Brønsted ou Lewis) e a atividade catalítica deve ser discutida. Complicando ainda mais a discussão sobre a importância da acidez de Brønsted ou Lewis muitos estudos propõem que a água como produto da reação converte sítios de Lewis para sítios de Brønsted.

Outras pesquisas determinaram que a quantidade de água necessária para otimizar a atividade catalítica depende do número de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Outros pesquisadores sugerem que a água converte sítios de Lewis para sítios de Brønsted, os quais aumentam a atividade catalítica.

Em relação aos óxidos de metais pesquisas indicaram que a água sozinha não produz sítios de Brønsted pois são moléculas suficientemente protonadas sendo necessário a combinação de sulfatação e tratamento de água. Além disso encontra-se na literatura que a água converte sítios de Lewis em sítios de Brønsted que são inativos para a isomerização do n-butano. Outras observações demonstraram que ambos os catalisadores secos e hidratados tem a mesma atividade para a isomerização do n-butano. Nestes estudos, questionou-se a importância da acidez de Brønsted na atividade catalítica de sulfato de zircônio (SZ). Embora outros estudos mediram o efeito da hidratação da superfície na atividade do catalisador durante as reações de catalisadores ácidos. A atividade de catalisadores foi melhor entendida, uma vez que a mudança da natureza da acidez devido a presença de água, foi determinada (Lovelles et al., 2008).

Lovelles et al., 2008 estudaram a diferença entre DTP e medidas baseadas em IR de acidez de Brønsted e Lewis e a diferença nas conclusões de cada método. Os resultados apresentados pelos autores demonstraram que o método de determinação de sítios ácidos devem ser considerados na avaliação de vários estudos que relatam o efeito da acidez sobre as reações catalisadas por sulfato de zircônio. Os autores concluíram que o DTP de isopropilamina, amônia e piridina revelaram a presença de ambos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis sobre nos catalisadores estudados. Resultados de DTP de isopropilamina mostraram que não houve um aumento da acidez de Brønsted com hidratação, ao contrário da tradicional interpretação de experimentos de DRIFTS. Os resultados de DTP de todas as detecções sobre SZ mostraram que a água desloca previamente a adsorção de moléculas a partir da quebra de sítios de Lewis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os materiais e equipamentos utilizados, os procedimentos experimentais, a preparação dos catalisadores e a caracterização dos mesmos. Além disso, detalhou-se a unidade experimental empregada para os testes catalíticos e também o método de identificação de amostras da fase condensada e gasosa resultante da reação de reforma líquida do glicerol.

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Materiais Utilizados na Preparação dos Catalisadores

3.1.2 Suporte

Chamamos de suporte de catalisador a um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada (Remolo Ciola - Fundamentos de Catálise). Neste trabalho, o suporte utilizado foi o Carbono Black (Vulcan XC-72R).

3.1.3 Promotor

Promotor ou ativador é uma substância que por si possui baixa ou nenhuma atividade, porém que, adicionada em pequenas proporções ao catalisador, na sua preparação ou no sistema catalítico, acarreta melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada que a obtida quando realizada sem ele (Remolo Ciola - Fundamentos de Catálise).

Neste trabalho, verificou-se o efeito promotor do Rênio ao catalisador de Pt/C. Utilizou-se uma solução de ácido per-rênico (HReO_4) fornecido pela Stream Chemicals contendo 70 % m/m de Re.

3.1.4 Catalisadores Utilizados

Para esta dissertação utilizou-se o catalisador comercial 5% Pt/C da BASF. Os demais catalisadores utilizados, isto é, contendo rênio, foram preparados por impregnação seca de uma solução aquosa de ácido per-rênico (HReO_4) sobre o catalisador 5%Pt/C (BASF) no caso dos bimetálicos, ou sobre carbono Black para monometálicos de rênio. Após a impregnação, os catalisadores foram secos em estufa a 120°C durante a noite. Desta forma, foram preparados os seguintes catalisadores 2,5; 5 e 10% em peso de Re e bimetálicos Pt-Re com razões atômicas “Pt:Re” iguais a 2:1; 1:1 e 1:2. Os materiais utilizados para preparo dos catalisadores são descritos abaixo:

- Água destilada e deionizada;
- Catalisador 5% Pt/C BASF;
- Ácido per-rênico (HReO_4) Stream Chemicals 70 % m/m Re;
- Carbono Black (Vulcan XC-72R).

3.1.5 Gases e Reagentes Utilizados para os Testes Catalíticos e Testes de Caracterização

- Água destilada e deionizada;
- Glicerol fornecido pela Aldrich (pureza de 99,5%);
- Catalisador comercial da BASF: 5% Pt/C
- Hidrogênio fornecido pela IBG (pureza 99,9%);
- Hélio fornecido pela IBG (pureza 99,9%);
- Argônio fornecido pela IBG (pureza 99,9%);
- Ar sintético fornecido pela IBG (pureza 99,9%);
- Mistura 2% H_2 /Ar fornecido pela IBG (pureza 99,9%);
- Nitrogênio líquido fornecido pela White Martins

3.1.6 Equipamentos Utilizados para Caracterização dos Catalisadores

- Análise de área superficial e porosidade ASAP-2020 C Micromeritics;
- Experimentos de Redução à Temperatura Programada (RTP) e Dessorção à Temperatura Programada de (DTP) foram realizados em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum.

3.1.7 Equipamentos Utilizados para Realização dos Testes Catalíticos

De acordo com a Figura 3.1 os equipamentos que compõem a unidade experimental para os testes catalíticos são:

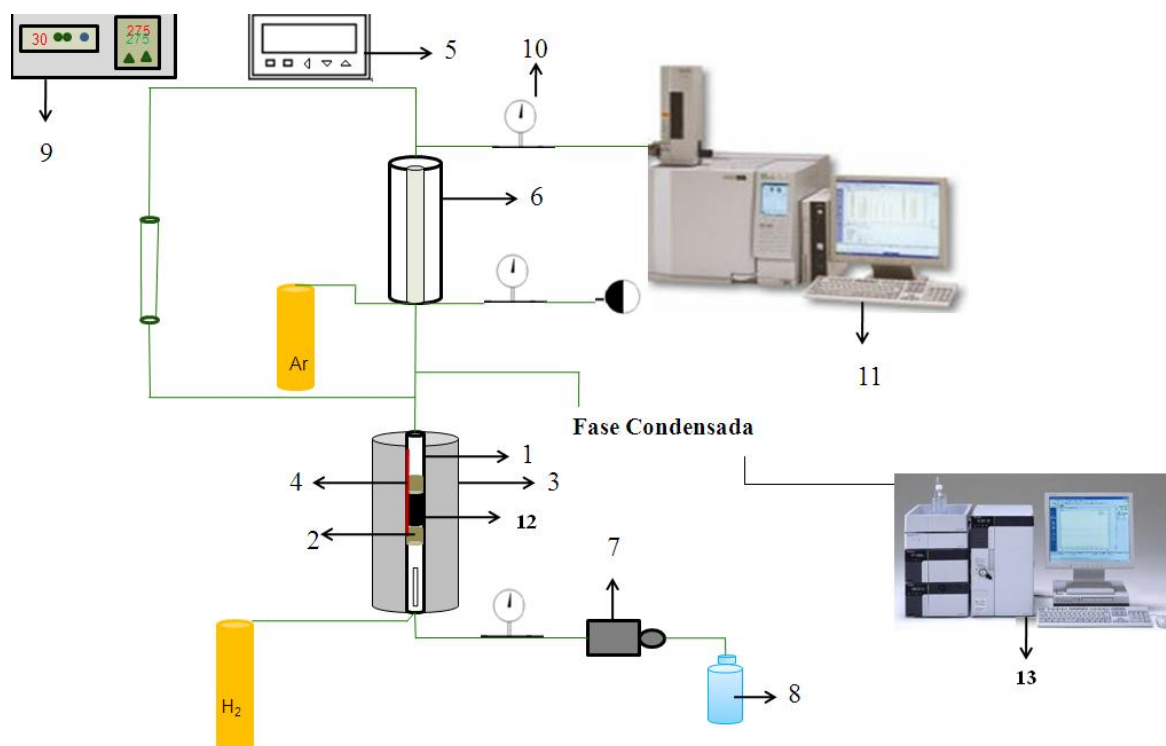


Figura 3.1. Esquema da Unidade Experimental da Reforma Líquida do glicerol.

1. Reator fluidizado de leito empacotado de aço inoxidável;
2. Lã de vidro fibra média – Reagen – ultrapure chemicals do Brasil LTDA;
3. Forno de vidro pirex em formato tubular, envolto por uma resistência elétrica e isolado termicamente por camadas de lã de vidro;
4. Termopar tipo K marca ECIL;

5. Controlador eletrônico de fluxo mássico de gás – Brooks Instrument Read Out e Control Electronics 0154;
6. Condensador de aço inoxidável;
7. Bomba HPLC modelo LC-10AD Shimadzu;
8. Recipiente (pisseta) para a solução reacional;
9. Controlador de temperatura do forno (Therma modelo TH 2131P);
10. Manômetros tipo Bourdon (máximo de 100 bar);
11. Cromatógrafo gasoso modelo GC-17 – Shimadzu;
12. Catalisador;
13. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) - Shimadzu.
14. Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG/MS)- modelo: GC-2010 Shimadzu e GCMS-QP 2010 Plus-Shimadzu.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Preparação dos Catalisadores

Todos os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca, o qual consiste em impregnar o suporte (Carbono Black) ou o catalisador comercial 5% Pt/C BASF à uma solução de ácido per-rênico (HReO_4) de concentração $0,139 \text{ mol.L}^{-1}$.

Adicionou-se uma quantidade do catalisador 5% Pt/C BASF (ou Carbono Black) a um cadinho de porcelana e a este foi adicionado lentamente com auxílio de uma bureta, a solução do sal precursor (solução de HReO_4). A mistura foi mantida sob agitação manual com auxílio de um pistilo até obter o ponto de lama. Os catalisadores foram secos em estufa a 100°C por 12 horas. Assim, foram preparados os seguintes catalisadores 2,5; 5 e 10% em peso de Re e bimetálicos Pt-Re com razões atômicas “Pt:Re” iguais a 2:1; 1:1 e 1:2.

3.2.2 Caracterização dos Catalisadores

Redução à Temperatura Programada (RTP)

A técnica de Redução a Temperatura Programada tem o fundamento na medida do consumo de hidrogênio associadas com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. A técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como agente redutor o que possibilita a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector.

Os métodos experimentais podem, portanto, ser divididos em termos de controle da redução. O precursor metálico previamente oxidado (ou não) é submetido a um aumento de temperatura programada, enquanto uma mistura de gás redutor (normalmente hidrogênio diluído em gás inerte) passa sobre ele, então, a velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator. As informações derivadas destes efluentes gasosos fornecem os perfis de redução característicos do metal analisado. A posição de cada pico de concentração no perfil de redução reflete a natureza química e o ambiente do componente químico. A área do pico permite a quantificação da concentração do elemento químico no sólido em análise. A resposta relativa à taxa máxima de redução correspondente a uma temperatura que é função do tipo de metal e da força de adsorção dos seus sítios, pode ser influenciada pelo suporte ou por um segundo metal.

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

Na unidade para realização da RTP, a mistura gasosa passa por um controlador de vazão (MKS tipo 247) e segue em direção ao reator de leito fixo. O reator de quartzo em forma de tubo em U é envolvido por um forno cerâmico controlado por um programador linear de temperatura Therma TH 2031P. A mistura efluente do reator é analisada pelo

espectrômetro de massas. No final de cada análise os dados foram gravados e em seguida transformados em perfis de redução. A redução a temperatura programada dos catalisadores permitiu identificar a temperatura em que houve o consumo de H₂ para reduzir o catalisador.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do óxido estudado, ou seja, o óxido de platina como é mostrado na equação 3.1:



O consumo teórico de hidrogênio pode ser escrito pela equação 3.2:

$$N_{T(\text{moles})} = n_{\text{oxido}} \cdot n_{\text{H}_2} \quad (3.2)$$

Onde:

n_{oxido} = massa do óxido na amostra dividida pela massa molar do mesmo

n_{H_2} = número de moles de H₂ estequiométricos da reação.

Para determinação do consumo real de hidrogênio nas curvas de RTP, utilizou-se o padrão de CuO. Pela equação 3.3 nota-se que 1 mol de H₂ são necessários para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰.



Assim, a área sob a curva de redução de CuO, para uma determinada massa de CuO, indica que há $1,4959 \times 10^{-4}$ mol de CuO que equivalem a um consumo de $1,4959 \times 10^{-4}$ mol de H₂. Com a relação entre as áreas e o consumo de H₂ obtidos através da curva de RTP, determinou-se de acordo com a equação 3.4 o número de moles real de H₂ consumido na análise.

$$N_{R(\text{moles})} = \frac{A_{\text{CuO}}^{\text{Pulso}} \cdot A_{\text{cat.}}^{\text{TFR}} \cdot n_{\text{CuO}}}{A_{\text{CuO}}^{\text{TFR}} \cdot A_{\text{cat.}}^{\text{Pulso}}} \quad (3.4)$$

Onde,

n_{CuO} = representa o número de moles do CuO;

$A_{\text{cat.}}^{\text{TPR}}$ e $A_{\text{cat.}}^{\text{Pulso}}$ = representam as áreas de RTP e dos Pulsos H₂/Ar respectivamente de uma determinada amostra de catalisador.

$A_{\text{CuO}}^{\text{TPR}}$ e $A_{\text{CuO}}^{\text{Pulso}}$ = representam as áreas do RTP e dos Pulsos de H₂/Ar respectivamente do padrão de CuO.

Quimissorção de Monóxido de Carbono

O método de quimissorção é empregado para determinar a área metálica acessível aos reagentes, a dispersão do metal no suporte e o tamanho médio de partículas metálicas.

A quimissorção de CO foi realizada no equipamento Micromeritics - Análise de Área Superficial e Porosidade – ASAP 2020 C. A massa do catalisador utilizada foi de 0,5 g. As amostras foram submetidas a um vácuo de 30 mL.min⁻¹ de He por 1 hora. Em seguida, iniciou-se a redução com fluxo de H₂ de 30 mL.min⁻¹ partindo de uma temperatura de 35°C até 350°C permanecendo nesta por mais duas horas e a taxa de aquecimento foi de 0,5°C.min⁻¹. Após a redução, o forno foi resfriado sob fluxo de ar sintético até 35 °C. Em seguida iniciou-se a quimissorção pelo método estático, o qual consiste em injetar pressões conhecidas de CO na amostra e medir o volume adsorvido. Este é calculado pela diferença entre o volume de CO colocado em contato com a amostra dentro do sistema e o volume de CO que saiu do sistema através de vácuo. O CO é injetado na amostra até a saturação. Neste ponto, é possível calcular o número de moles adsorvidos através do volume adsorvido. As isotermas dos catalisadores estudados são demonstradas no Apêndice A.

Cálculo da Dispersão do Metal

A dispersão do metal é a porcentagem do metal ativo disponível para interação com o adsorvato conforme mostra a equação (3.5).

$$\%M_{\text{DISP}} = \frac{100\% \times 100\%}{22414} \times \frac{V \times SF_{\text{CALC}}}{\frac{\% \text{Peso } 1}{W_1} + \frac{\% \text{Peso } 2}{W_2}} \quad (3.5)$$

onde:

%M_{DISP} = Dispersão do Metal (%);

SF_{CALC} = Fator estequiométrico usualmente adotado como 1 para CO e 2 para H₂;

% Peso 1: % da massa da amostra do primeiro metal;

% Peso 2: % da massa da amostra do segundo metal;

% Peso 3: % da massa da amostra do terceiro metal;

W₁ = peso atômico do primeiro metal (g/mol);

W₂ = peso atômico do segundo metal (g/mol);

W₃ = peso atômico do terceiro metal (g/mol)

V = representa o volume de gás ativo quimissorvido (cm³/g nas CNTP) determinado na monocamada;

* O volume ocupado por um mol de gás (cm³ CNTP = mol de gás)

Cálculo do Tamanho de Partícula

Denomina-se o tamanho da partícula ativa se as partículas são consideradas esféricas ou de alguma outra geometria regular. Sendo assim o seu tamanho médio é calculado pela equação (3.6).

$$d(m) = \frac{6}{A_{sm} \cdot \rho \cdot D_M} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde,

D_m = Dispersão do metal

A_{sm} = Área ativa por grama de metal

ρ = Densidade do metal

(As fórmulas acima se encontram no manual de instruções do equipamento ASAP 2020C – Micromeritics).

Dessorção a Temperatura Programada de CO (DTP-CO)

A DTP foi realizada em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum. 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/adsorvato (medir a dispersão dos catalisadores).

A ativação consiste na redução de 0,4 g de catalisador sob fluxo de 30 mL/min de H_2 a uma taxa de aquecimento de $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra foi resfriada à temperatura ambiente e exposta a um fluxo de 20% de CO em He com vazão de $30\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ para adsorção do mesmo. Em seguida, iniciou-se uma rampa de temperatura de 25°C a 900°C utilizando uma taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para dessorção de CO, o qual foi registrado por um espectrômetro de massas juntamente com os sinais m/e de, CO_2 e H_2 .

Para quantificação desta técnica foi realizado pulsos de CO, CO_2 e H_2 após o término do aquecimento. Posteriormente foram comparadas as áreas de dessorção com as áreas dos pulsos de quantidades conhecidas dos gases dessorvidos. Os passos para quantificação estão descritos no Apêndice B.

Dessorção Temperatura Programada de Isopropilamina (DTP-Isopropilamina).

Para determinar a acidez dos catalisadores, experimentos de DTP de isopropilamina foram realizados em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas Balzers OmniStar. Primeiramente foi realizado a ativação do catalisador que consiste na redução de 0,4 g de catalisador sob fluxo de 30 mL/min de H_2 a uma taxa de aquecimento de $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta por mais 2 horas. Em seguida, o fluxo de gás foi modificado para He a uma vazão de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ e a temperatura foi elevada até 550°C em 15 min. permanecendo nesta por 30 min. Utilizou-se o gás He a uma vazão de 30 mL/min para borbular a Isopropilamina matida a 15°C dentro de um saturador. O catalisador foi exposto a este fluxo de He mais isopropilamina para adsorção da mesma. Em seguida, iniciou-se uma rampa de temperatura de 25°C até 550°C utilizando uma taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para dessorção da isopropilamina, a qual foi registrado por um espectrômetro de massas acompanhando os sinais m/e de isopropilamina, amônia e propeno.

Para quantificação desta técnica foi realizado pulsos de isopropilamina, e H_2 após o término do aquecimento. Posteriormente foram comparadas as áreas de dessorção com as áreas dos pulsos de quantidades conhecidas dos gases dessorvidos.

3.2.3 Testes Catalíticos: Reforma Líquida do Glicerol

O teste catalítico para reforma líquida de glicerol se inicia com o processo de ativação do catalisador. Primeiramente, carregou-se um reator tubular de aço-inox (diâmetro de 1,27 cm, comprimento de 30 cm e espessura da parede de 0,1 cm) com 0,3 g de catalisador localizado entre duas camadas de lã de vidro (1,5 cm e 3 cm respectivamente) com intuito de sustentar o catalisador no reator. Colocou-se também entre a parte inferior e superior as camadas de lã de vidro um pequeno cilindro de aço com a finalidade de eliminar o volume morto do leito. Isto é observado Figura 3.2 a seguir:

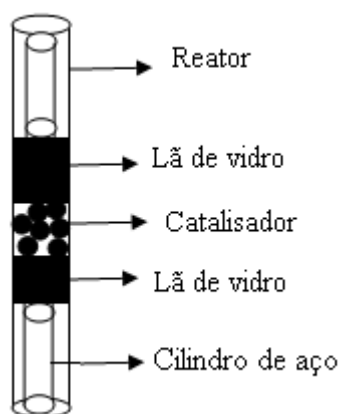


Figura 3.2. Representação do carregamento do reator.

Para iniciar o processo de ativação do catalisador, o qual consistiu em partir da temperatura ambiente até 400°C em 10 horas em uma taxa de 0,6°C.min.⁻¹, a temperatura permaneceu constante por 2 horas e após esse período atingiu-se a temperatura de 275°C em 15 minutos que é a temperatura da reação. Para esta etapa, utilizou-se um fluxo de H₂ de 30 mL.min.⁻¹.

Terminada a ativação do catalisador a unidade foi preparada para o início da reação. Primeiramente igualou-se a pressão do sistema para 30 bar utilizando um gás inerte (argônio) e este foi ajustado para um fluxo de aproximadamente 13 mL.min.⁻¹. Em seguida igualou-se a pressão do sistema com a tubulação da bomba e começou a alimentação da solução aquosa de glicerol 80% m/m pelo reator, variando-se a vazão. Após 2 horas, iniciaram-se as análises cromatográficas, relativas a fase gasosa as quais foram feitas a cada 45 minutos utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo GC17A e dois detectores ligados em série: Detector de Condutividade Térmica (TCD) e Detector de Ionização de Chama (FID) para se obter as

áreas cromatográficas necessárias para o cálculo de conversão e seletividade dos produtos gasosos (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2 , C_3 , outros).

A fase condensada acumulada no condensador foi coletada e pesada em intervalos de tempo dependendo da vazão de alimentação da solução de glicerol e foi analisada utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG/MS).

Em alguns testes catalíticos foi observado a formação de duas fases condensadas, uma solúvel em água (W_{FA}) e a outra não solúvel (W_{FO}). Nestes casos, pesava-se a massa total (W_T) e depois de separar estas fases, pesou-se uma das fases encontrando portanto o valor da massa da outra ($W_T = W_{FA} + W_{FO}$)

Análise dos Produtos da Reação – Fase Gasosa

Os produtos da fase gasosa foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo gasoso modelo GC17A-Shimadzu utilizando-se uma coluna empacotada e os detectores TCD e FID ligados em série.

Na cromatografia gasosa (CG), a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel, a qual não interage com as moléculas do analito. Sua função única é transportar o analito através da coluna. O detector de condutividade térmica (TCD) está baseado em variações da condutividade térmica de uma corrente gasosa que carrega as moléculas do analito. O seu elemento sensível é um elemento aquecido eletricamente, cuja temperatura, se a potência elétrica for constante, depende da condutividade térmica do gás. Já o detector de ionização de chama, o efluente da coluna é misturado com hidrogênio e ar e então entra em ignição eletricamente. A maioria dos compostos orgânicos, quando pirolisados na temperatura da chama de hidrogênio/ar, produz íons e elétrons que podem conduzir eletricidade através da chama. A corrente resultante é então dirigida para um amplificador operacional de alta impedância para a medida.

As condições cromatográficas empregadas na avaliação catalítica são citadas abaixo:

Especificações da coluna cromatográfica:

- Coluna empacotada Haysep D

- Comprimento: 6m
- Diâmetro interno: 0,25mm

Condições utilizadas no cromatógrafo

- Temperatura da coluna: 50°C
- Temperatura do Detector de Ionização de Chama (FID): 250°C
- Temperatura do Detector de Condutividade Térmica: 250°C
- Temperaturodo injetor: 250°C
- Gás de arraste: Argônio

Metodologia de Cálculo para a Fase Gasosa

Para a quantificação dos produtos da fase gasosa, foi ajustada uma curva de calibração que quantificasse a vazão molar de cada composto a partir das áreas geradas nos cromatogramas. Para esta calibração, ajustou-se uma vazão volumétrica do gás de arraste (Argônio) e uma rampa de temperatura para que fossem feitas injeções na coluna cromatográfica de várias amostras de gases (que possivelmente estão presentes na amostra) cujas frações molares (y_i) fossem conhecidas. Após a injeção, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas (A) eram características das frações molares de seus respectivos compostos. Uma série de injeções com frações molares diferentes foi realizada a fim de obter uma série de pontos (y_i , A_i) para cada composto possibilitando gerar um gráfico semelhante ao mostrado na Figura 3.3 e obter o coeficiente angular da reta gerada. Este coeficiente é denominado fator de resposta (f_i) o qual é utilizado para quantificar a fração molar de cada composto presente na amostra gasosa.

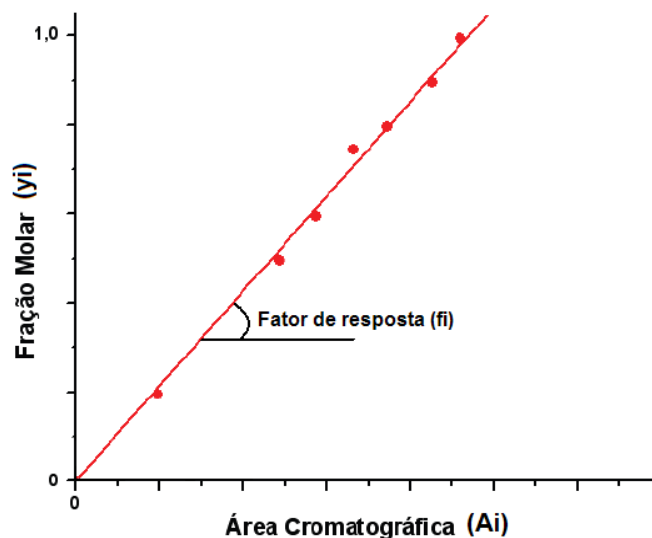


Figura 3.3. Representação da curva de calibração obtida para cada composto a uma vazão (v_0) pré-determinada, com diferentes frações mássicas a cada injeção.

Durante todo o período de reação, foram feitas análises cromatográficas dos produtos gasosos. A cada injeção mediu-se a vazão volumétrica com auxílio de um bolhômetro, e a temperatura a qual estava submetida o gás que fluía pelo bolhômetro (temperatura ambiente). Utilizando estes dados, a pressão atmosférica de Uberlândia (0,978 atm) e o valor da constante dos gases ($R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), calculou-se a vazão molar total (F_T) a cada injeção:

$$F_T = \frac{P_{\text{atm}} \cdot V_0}{R \cdot T_{\text{amb.}}} \quad (3.7)$$

Utilizando o fator de resposta (f_i), e as áreas cromatográficas ($A_{i(\text{cromatográficas})}$) apresentadas por cada composto obteve-se a fração molar (y_i) e a vazão molar (F_i) de cada composto como mostram as equações (3.8) e (3.9)

$$y_i = f_i \cdot A_{i(\text{cromatográfica})} \quad (3.8)$$

$$F_i = y_i \cdot F_T \quad (3.9)$$

Além disso, foi calculado para quantificação dos produtos gasosos a conversão de glicerol na fase gasosa ($(X_G)_{FG} (\%)$), o rendimento de hidrogênio ($Y_{H_2} (\%)$) e de outros

produtos (Y_i (%)) e a seletividade de cada composto (S_i (%)). Para obter estes valores foi calculada primeiramente a vazão molar inicial do glicerol pela equação (3.10).

$$F_{0(Glicerol)} = \frac{\dot{m}_{Glicerol}}{PM_{Glicerol}} \quad (3.10)$$

Calculou-se a conversão de glicerol para a fase gasosa dividindo-se a vazão molar de carbono na corrente de produtos gasosos, pela vazão molar de carbono que entra no reator, ou seja, a vazão de glicerol alimentada inicialmente como mostra a equação (3.11).

$$(X_G)_{FG}(\%) = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} + 2F_{C_2} + 3F_{C_3} + 4F_{C_4} + \dots}{3F_{0(Glicerol)}} \times 100 \quad (3.11)$$

O rendimento de hidrogênio 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 de acordo com a equação (3.12).

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{2F_{H_2}}{8F_{C_3H_8O_3} + 2F_{H_2O}} \times 100 \quad (3.12)$$

O rendimento para os demais compostos gasosos obtidos durante a reação, foram calculados dividindo-se a vazão molar do carbono de cada composto produzido pela vazão molar de carbono que entram no reator, ou seja, a vazão molar de glicerol alimentada:

$$Y_i(\%) = \frac{n_{ci} \cdot F_i}{3F_{C_3H_8O_3}} \times 100 \quad (3.13)$$

onde,

n_{ci} = 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:

$$S_i(\%) = \frac{n_{ci} \cdot F_i}{\sum n_{ci} F_i} \times 100 \quad (3.14)$$

Os cromatogramas obtidos pelo detector de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID) para os produtos na fase gasosa são mostrados no Apêndice C.

Análise dos Produtos da Reação – Fase Condensada

Os produtos da fase condensada foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um cromatógrafo modelo Shimadzu.

As condições cromatográficas e características da coluna estão descritas abaixo:

Especificações da Coluna Cromatográfica:

- Marca: Supelcogel C-610H
- Comprimento: 30cm
- Diâmetro interno: 7,8mm

Condições Utilizadas para análise:

- Fase móvel: 0,1% de Ácido Fosfórico
- Fluxo da fase móvel: 0,7 mL.min.⁻¹
- Temperatura do forno: 50°C
- Faixa de análise do detector PDA: 190-800nm
- Volume do injetor: 20 µL

Metodologia de Cálculo para Fase Condensada

Realizou-se o mesmo procedimento da fase gasosa para quantificar os produtos da fase líquida, a qual era recolhida através de drenos feitos periodicamente. Da mesma forma que na fase gasosa, fez-se a calibração utilizando padrões para os possíveis produtos presentes na fase condensada. Para isto, determinaram-se as massas das amostras a serem injetadas no cromatógrafo e conseqüentemente as suas frações mássicas.

Para a quantificação dos possíveis produtos resultantes da reação, fez-se uma curva de calibração para cada produto, cujo objetivo era obter as vazões molares medidas. Para esta calibração, ajustou-se uma vazão volumétrica da solução da fase móvel (0,1% de ácido

fosfórico) para 0,7 mL.min.⁻¹ e foi utilizado uma coluna supelcogel C610H para que fossem realizadas as injeções de várias amostras da fase condensada cujas frações mássicas eram conhecidas. Depois de injetadas, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas são características das frações molares de seus respectivos compostos. Uma quantidade de pontos (X_i , A_i) para cada composto foi obtido, possibilitando assim gerar um gráfico semelhante ao mostrado na figura 3.3, o qual obteve-se o coeficiente angular da reta e o valor do fator de resposta (f_i) utilizado para o cálculo da fração mássica de cada composto presente no dreno:

$$X_i = f_i \cdot A_{i(\text{cromatográfica})} \quad (3.15)$$

Após recolhido o dreno, este foi injetado manualmente no HPLC obtendo-se as áreas cromatográficas de cada composto. Com a utilização desta e do valor da massa de cada dreno (m_T) calculou-se a massa de cada composto presente no dreno (m_i) e a vazão molar média de cada composto na amostra líquida ($\bar{F}_i$) de acordo com as equações (3.16) e (3.17). Para estes cálculos utilizou-se o valor da pressão atmosférica da cidade de Uberlândia (0,978 atm) e o valor da constante dos gases R (0,082 atm.L.mol⁻¹.K).

$$m_i = x_i \cdot m_T \quad (3.16)$$

$$\bar{F}_i = \frac{m_i}{P \cdot M_i \cdot t_{\text{reação}}} \quad (3.17)$$

Para quantificação dos produtos da fase líquida, calculou-se a conversão do glicerol ($(X_G)_{FL}$ (%)), o rendimento (Y_i (%)) e as seletividades de cada composto (S_i (%)). A conversão de glicerol para a fase líquida é calculada pela divisão da vazão molar de carbono nos produtos condensados pela vazão molar de carbono que entram no reator (vazão de glicerol alimentado inicialmente).

$$X_G^{FL}(\%) = \frac{\sum n_{ci} \bar{F}_{ci}}{3F_0(\text{Glicerol})} \times 100 \quad (3.18)$$

Onde, n_{ci} é o número de átomos de carbono presentes no composto i.

A conversão total de glicerol foi calculada de dois modos: primeiramente o $((X_G)_{T1}(\%))$ foi calculado baseando no número de carbonos presentes em cada produto. Para isto, somou-se a conversão obtida na fase gasosa $((X_G)_{FG}(\%))$ com a conversão na fase líquida $((X_G)_{FL}(\%))$ como mostra a equação (3.19). Em seguida foi calculado o $((X_G)_{T2}(\%))$ através da divisão da diferença entre os fluxos molares de entrada e saída de glicerol pelo fluxo molar de entrada do mesmo de acordo com a equação (3.20).

$$X_G^{T1}(\%) = X_G^{FG} + X_G^{FL} \quad (3.19)$$

$$X_G^{T2} = \frac{F_{\text{Glicerol (entrada)}} - F_{\text{Glicerol (saída)}}}{F_{\text{Glicerol (entrada)}}} \times 100 \quad (3.20)$$

O cálculo do rendimento para cada produto e a seletividade para os produtos na fase líquida foi calculada de modo análogo ao feito para a fase gasosa.

Foi calculado também para cada corrida o WHSV (h^{-1}) como mostra a equação (3.21).

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\dot{m}_{\text{solução}}}{m_{\text{catalisador}}} \quad (3.21)$$

Onde,

$\dot{m}_{\text{solução}}$ = é a vazão mássica da solução de glicerol (g.h^{-1}) alimentada ao sistema reacional

$m_{\text{catalisador}}$ = representa a massa do catalisador (g).

Para um melhor acompanhamento dos testes catalíticos calculou-se a frequência de reação (TOF) para algumas moléculas. A definição desta é mostrada pela equação (3.22)

$$\text{TOF}_i (\text{h}^{-1}) = \frac{F_i / m_{\text{catalisador}}}{N_{\text{ads}}} \quad (3.22)$$

Onde,

F_i = fluxo molar do composto ($\mu\text{mol.h}^{-1}$)

$m_{\text{catalisador}}$ = massa de catalisador utilizada para a reação (g)

N_{ads} = quantidade do gás adsorvido ($\mu\text{mol.g}^{-1}$).

Todavia, este acompanhamento foi muitas vezes forçado, uma vez que para cálculos de TOF, deveríamos trabalhar com reatores diferenciais, ou seja, com conversões abaixo de 15%.

O cálculo do fator de resposta para cada produto e exemplos de cromatogramas são mostrados do Apêndice D. Além do método de identificação utilizando CLAE, foi realizado também uma análise qualitativa para identificação de produtos utilizando cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS). Os resultados são mostrados no Apêndice D.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.1 lista os catalisadores preparados Re/C e Pt-Re/C, além do catalisador comercial 5% Pt/C da BASF com as respectivas frações de mássicas utilizadas e razões atômicas.

Tabela 4.1. Propriedades dos catalisadores de Pt, e Pt-Re utilizados durante os testes catalíticos.

Catalisador	% m/m Pt	%m/m Re	Razão Atômica Pt:Re
Re/C	-	2,37	-
Re/C	-	4,75	-
Re/C	-	9,5	-
Pt/C	5,0	-	-
Pt-Re/C	5,0	2,37	2,1
Pt-Re/C	5,0	4,75	1:1
Pt-Re/C	5,0	9,5	1:2

4.1 Caracterização de Catalisadores

4.1.1 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A análise de redução à temperatura programada teve como objetivo verificar a redutibilidade das espécies de Pt e Re presentes nos catalisadores. Uma vez que a redutibilidade dos óxidos ou íons metálicos no carbono depende do seu potencial de redução e de sua interação com o carbono e entre os metais presentes, tornando-se possível inferir sobre os diferentes graus de redução destes íons e, naturalmente, da identificação destes.

A Figura 4.1 mostra os perfis de redução dos catalisadores monometálicos de Re todos suportados em carbono Black.

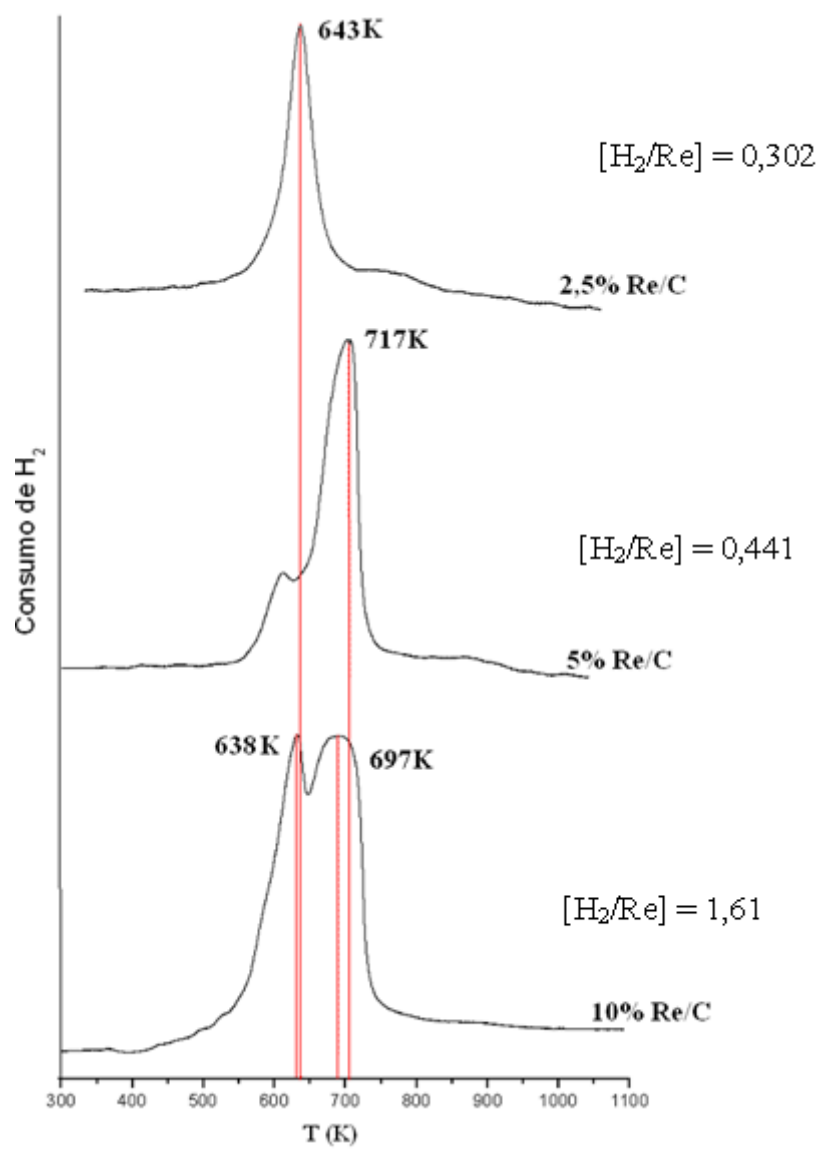


Figura 4.1. Perfis de Redução à Temperatura Programada para catalisadores monometálicos de 2,5% Re/C, 5% Re/C e 10% Re/C.

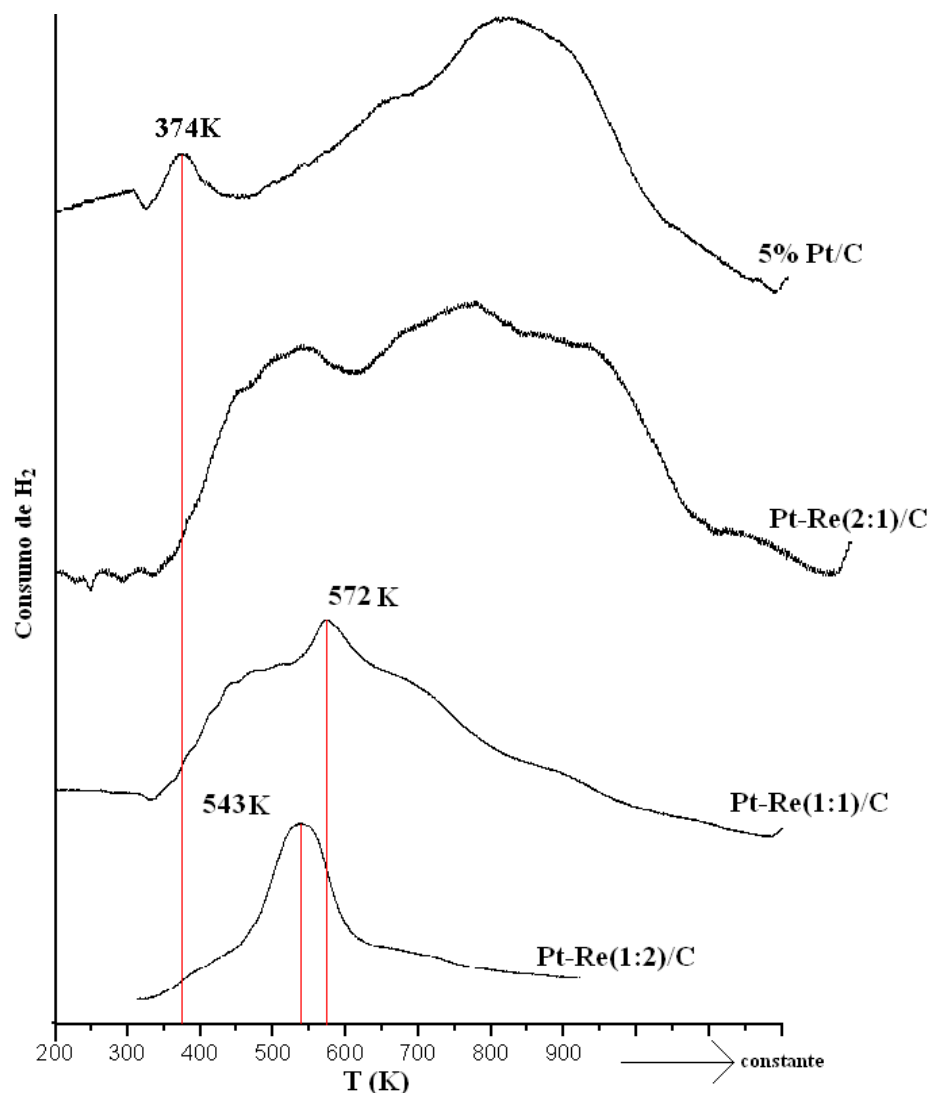


Figura 4.2. Perfis de Redução à Temperatura Programada para o catalisador monometálico 5% Pt/C e bimetalícos Pt-Re(2:1), Pt-Re(1:1) e Pt-Re(1:2).

A Figura 4.1 mostra os perfis de RTP para os catalisadores monometálicos de rênio suportados em carbono “black”.

O perfil de redução do catalisador 2,5% Re mostra a presença de um pico acentuado e simétrico situado a 643 K e um pequeno consumo a temperatura de 720 K. O baixo consumo de hidrogênio apresentado por este, demonstra que o rênio foi parcialmente reduzido, uma vez que o consumo total, considerando $\text{Re}^{7+} \rightarrow \text{Re}^0$, apresentaria um valor de $[\text{H}_2/\text{Re}] = 3,5$.

Analisando o perfil de redução do catalisador 5%Re/C, verifica-se a presença de um pico de redução principal situado a 717 K e um menor a 610 K. Isto pode ser interpretado como um deslocamento do potencial de redução da espécie principal para temperaturas maiores devido a uma maior interação com o suporte ou, principalmente, pela presença de partículas maiores. Uma outra alternativa seria o aparecimento de uma outra espécie de rênio

em detrimento a primeira (do catalisador 2,5% Re/C). Entretanto, qualquer que seja a explicação, o valor de hidrogênio consumido [$H_2/Re = 0,441$] indica que há ainda um pequeno grau de redução.

Nos estudos de Simonetti et al., 2007, foi destacado os resultados obtidos por Arnoldy et al., que relatam um máximo de redução de 540K para os catalisadores de 5,2% de Re(Re_2O_7) suportados em carbono ativado. A discrepância deste resultado para o de Simonetti et al. e o presente estudo (636K e 717K respectivamente), podem decorrer de tamanhos diferentes dos cristais de rênio nas amostras resultantes de diferentes procedimentos durante a preparação ou a utilização de diferentes sais de rênio. Já o perfil de redução do catalisador 10% Re/C dois principais picos distintos. Um situado a temperatura mais elevada igual ao anterior (717 K), porém mais largo, e o outro a temperatura mais baixa, a 638 K, um pouco mais elevada do que a posição dos picos anteriores. Isto indica a formação de espécies mais facilmente redutíveis, formadas provavelmente em cima daquelas interagidas primariamente com o suporte. O grau de redução obtido [H_2/Re] =1,61 demonstra que o grau de redução aumenta.

A Figura 4.2 mostra os perfis de RTP para o catalisador monometálico 5% Pt/C e bimetálicos Pt-Re(2:1)/C, Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(1:2)/C.

O perfil de RTP do catalisador 5% Pt/C da BASF apresenta um pequeno pico de redução a 374K, com consumo insignificante ($[H_2/Pt]$ abaixo de 0,01) e um largo pico de redução assimétrico, situado a altas temperaturas, 800 K. Isto significa que este catalisador vem da BASF previamente reduzido, porém passivado. Além disso, o pico a alta temperatura indica (ou pode estar relacionado) que alguma “funcionalização” do carbono é feita para suportar a platina.

A adição de rênio ao catalisador 5% Pt/C provoca o desaparecimento do pequeno pico a 374 K, porém, o surgimento de um pico largo e assimétrico situado em torno de 550 K. Observa-se ainda uma pequena diminuição e um pequeno deslocamento para baixa temperatura relativo ao “funcionalizador”.

O aumento no teor de rênio nos catalisadores bimetálicos leva ao estreitamento da faixa de redução situada em torno de 550 K e o desaparecimento quase total da faixa de redução relacionada ao “funcionalizador” da impregnação da platina. Este resultado demonstra que o rênio interage fortemente com a platina, pois a faixa de redução dos bimetálicos está situada entre 100°C (redução da Pt) e 625-717 K (redução do rênio).

Possivelmente, espécies precursoras de ligas bimetálicas são formadas. Outro fato importante é a interação de Re com o “funcionalizador” da Pt, pois o perfil de redução deste desaparece.

4.1.2 Quimissorção de CO

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das medidas de quimissorção de CO realizadas nos catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pt e Pt-Re respectivamente com o objetivo de determinar a quantidade adsorvida de CO e, a partir desta, a dispersão e o tamanho de partícula.

Tabela 4.2. Resultados de Quimissorção de CO

Catalisador	N _{ads} ($\mu\text{molCO/gcat.}$)	D _M (%)	D(nm)
2,5% Re/C	39,73	29,59	4,59
5% Re/C	85,42	31,8	4,27
10% Re/C	117,5	21,89	6,21
5% Pt/C	81,34	31,7	3,57
Pt-Re (2:1)/C	99,93	38,99	2,90
Pt-Re(1:1)/C	161,93	63,18	1,79
Pt-Re(1:2)/C	229,73	89,63	1,26

A dispersão da platina no catalisador 5%Pt/C é de 31,8%. Este valor, um pouco baixo para catalisadores de Pt, deve-se provavelmente a alta temperatura de redução usada para tipos de catalisadores de ânodo de células combustíveis.

A adição de rênio provoca um aumento da dispersão da platina, se considerarmos que somente a platina quimissorve CO. Todavia, o rênio também quimissorve CO e em quantidades semelhantes a da platina. Logo, se considerarmos estequiometria de adsorção CO/Re = 1:1, as dispersões alcançadas podem ser semelhantes às da platina. Por outro lado, se considerarmos a mesma estequiometria de adsorção e propriedades aditivas, isto é, a quantidade quimissorvida nos bimetálicos é a soma dos valores obtidos nos respectivos monometálicos. Observa-se que estes valores estão próximos, exceto para o catalisador Pt-Re(1:2)/C. Isto indica que as hipóteses não são razoáveis e/ou a presença de ligas metálicas, o que provocaria aparecimento de espécies que adsorveu CO de formas distintas a Pt e Re.

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

4.1.3 Dessorção de CO à Temperatura Programada (DTP-CO)

A Figura 4.3 e a Figura 4.4 mostram os perfis de dessorção de CO para catalisadores monometálicos de rênio e catalisadores monometálicos de Pt e bimetálicos de Pt-Re todos suportados em carbono Black.

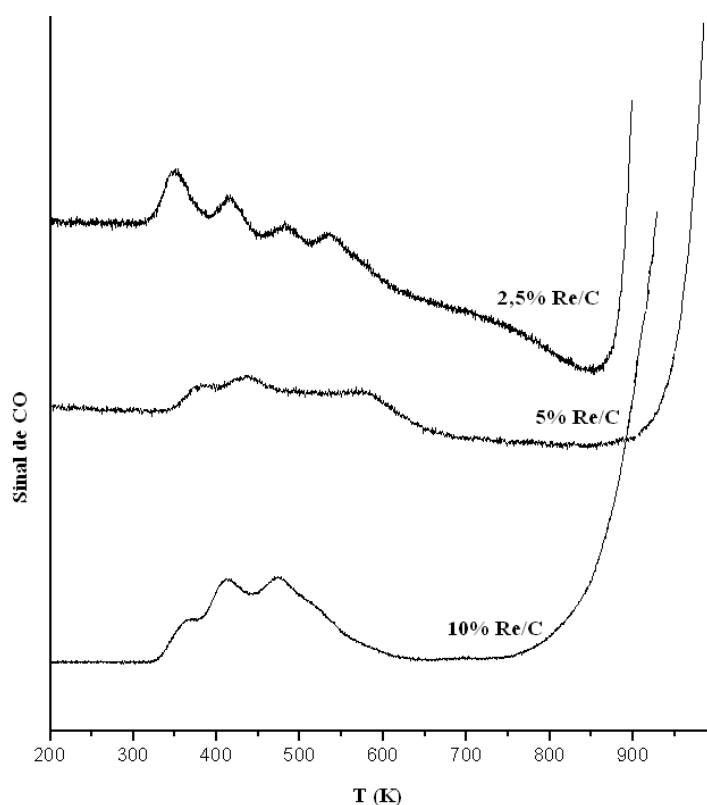


Figura 4.3. Perfis de dessorção de CO dos catalisadores monometálicos de 2,5% Re/C, 5% Re/C, e 10% Re/C.

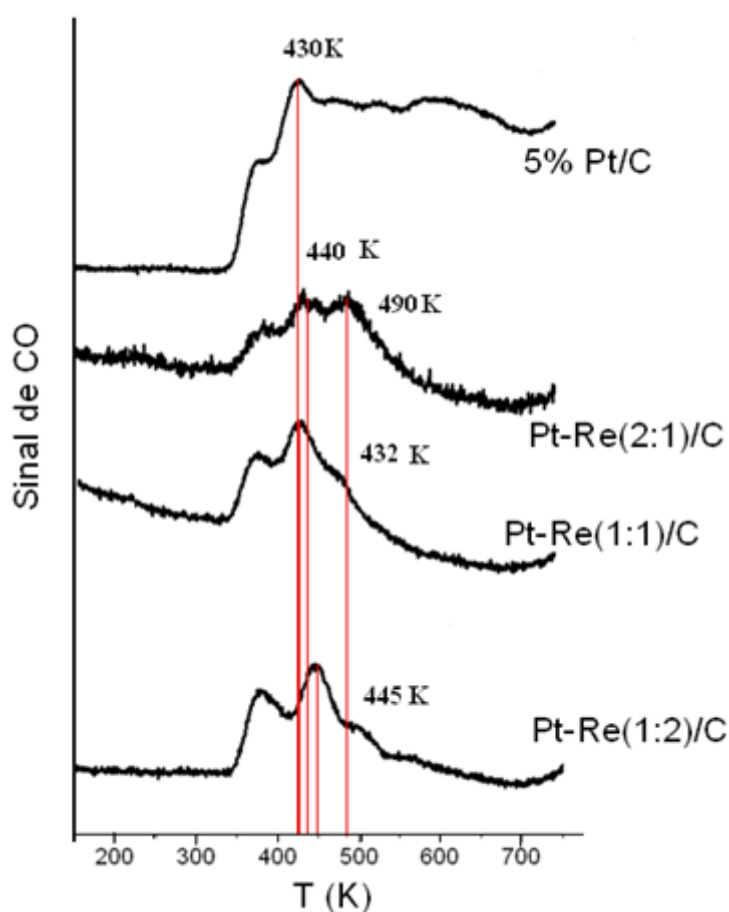


Figura 4.4. Perfis de dessorção de CO do catalisador monometálico 5% Pt/C e bimetálicos Pt-Re(2:1)/C, Pt-Re(1:1)/C, Pt-Re(1:2)/C.

Os perfis de dessorção de CO dos catalisadores monometálicos de rênio apresentam uma larga faixa de dessorção com 3 (5 e 10% de Re) a 4 (2,5% Re) picos principais. Isto é indicativo da presença de sítios diferentes de adsorção, principalmente no que diz respeito a força destes. Esta faixa vai de 330 a 650 K diminuindo e deslocando um pouco com o aumento do teor de Re. Observou-se também o aparecimento de um grande pico acima de 800 K, provavelmente relacionada à espécies presentes no carbono.

O perfil de dessorção de CO do catalisador 5%Pt/C apresentou picos a 380, 430 K e uma faixa larga entre 450 e 700K; sendo a dessorção relacionada com espécies superficiais no suporte. A emissão de CO depois de 750 K de acordo com Kunkes et al., 2008(B) resulta da decomposição de grupos funcionais encontrados na superfície do carbono, pois a emissão de CO nesta região foi observada em carbono Blacks e em catalisadores que não foram expostos ao CO antes da rampa de temperatura.

A adição de rênio provoca um desaparecimento claro da faixa dessorção de CO a alta temperatura, a partir de 500K, observado no catalisador 5% Pt/C. Este resultado é indicativo

que o rênio colabora de alguma forma com o enfraquecimento da força de ligação da molécula do CO aos sítios envolvidos.

De acordo com nossos estudos de DTP-CO comparando com os resultados encontrados na literatura (Kunkes et al., 2008(B)), é sugerido que o rênio altera a superfície da Pt. Além disso, um dos efeitos do rênio em catalisadores de Pt-Re é enfraquecer a força de adsorção de CO e pode promover a taxa de reação de reforma por remover espécies de CO adsorvidas a partir da superfície facilitando as reações de deslocamento, assim como realizar a hidrogenólise de bandas de C-O em compostos oxigenados. Nota-se que os dois primeiros picos de dessorção dos bimetalícos estão situados em temperaturas semelhantes aqueles observados no monometálico de platina. Entretanto, estes estão a temperaturas superiores àqueles observados nos perfis dos monometálicos de rênio. Logo, podemos inferir que o sistema bimetalílico deve estar formando ligas com forças e forma de adsorção de CO próximas a platina, porém mais fracas.

Observa-se ainda que o efeito da adição do rênio nas espécies superficiais “funcionais” do suporte no catalisador comercial apresenta características que recordam aquele observado nos perfis de RTP.

4.1.4 Dessorção de Isopropilamina à Temperatura Programada (DTP-IPA)

As Figuras abaixo apresentam os perfis de Dessorção de Isopropilamina à Temperatura Programada (DTP-IPA) para o suporte de carbono Vulcan, para catalisadores monometálicos de rênio e platina e para bimetalícos de Pt-Re.

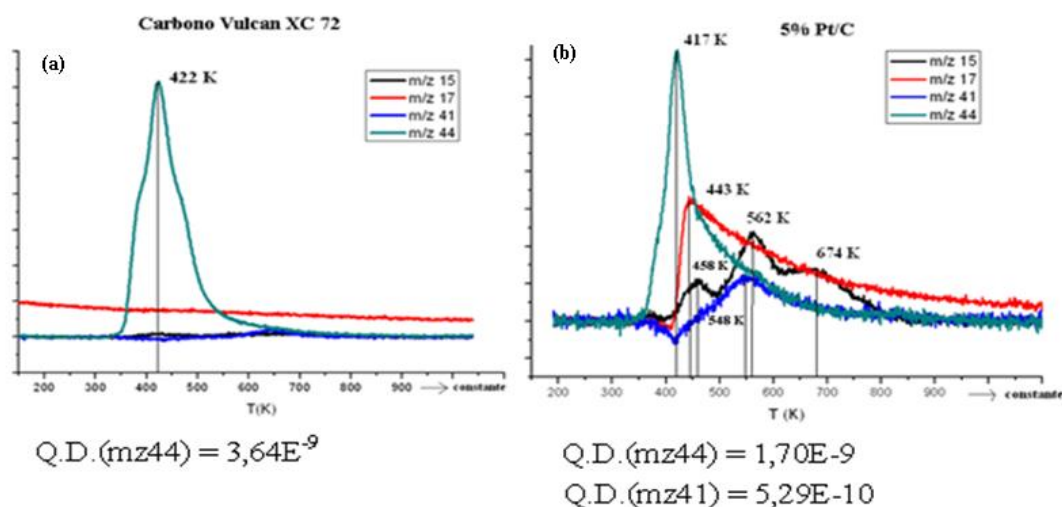


Figura 4.5. DTP-IPA para o suporte Carbono Vulcan XC 72 e catalisador monometálico de 5% Pt/C.

Pode-se observar na figura 4.5(a) o perfil de DTP-IPA para o suporte , carbono Vulcan XC 72, a presença de apenas um pico assimétrico , com dessorção máxima de IPA ($m/z = 44$) em torno de 422 K, com ombros pouco acentuados de cada lado. Uma vez que, não se observa a presença de outros picos, ou seja, de sinais referentes a outras fragmentações (m/z), conclui-se que somente sítios ácidos de Lewis estão presentes no suporte. Todavia, o catalisador comercial da BASF, 5% Pt/C, apresenta seu perfil de DTP-IPA o quanto diferente do suporte puro, como mostra a figura 4.5(b). O pico de dessorção, referente ao sinal $m/z=44$ relativo a dessorção de isopropilamina em sítios de Lewis, sofre um pequeno deslocamento para 417 K e sua área fica reduzida à metade. Isto é indicativo que a quantidade de sítios de Lewis decai com a funcionalização que o carbono sofre e com a posterior incorporação da platina. Por outro lado, picos relativos aos sinais das $m/z = 15$, 17 e 41 passam a ser visíveis. O pico relativo a $m/z=17$ e $m/z = 41$ apresentam perfis semelhantes, porém com seu máximo situado em temperaturas distintas, 443 e 550 K, respectivamente. Uma vez que, a dessorção destes fragmentos acontece devido a decomposição da IPA adsorvida em sítios ácidos de Brønsted, estes deveriam estar situados na mesma posição. A diferença observada pode estar relacionada com uma dessorção onde a amônia ($m/z=17$) é expelida do sítio num primeiro momento, deixando o radical propil um pouco mais tempo antes de ser dessorvido como propeno. Todavia, tal diferença pode estar relacionada com a presença de água ou outra impureza da isopropilamina. O perfil do sinal ($m/z=15$) também é acompanhado e apresenta características interessantes. Ele apresenta três máximos situados em 458 K, 562 (principal) e 674 K; sendo próximos aos máximos observados nos perfis dos sinais $m/z = 17$ e $m/z = 41$. Isto demonstra que a dessorção observada pelo sinal $m/z = 15$ pode estar relacionada também com a dessorção em sítios de Brønsted. De qualquer forma, a adição de Pt leva à formação de sítios ácidos de Brønsted em detrimento à sítios ácidos de Lewis.

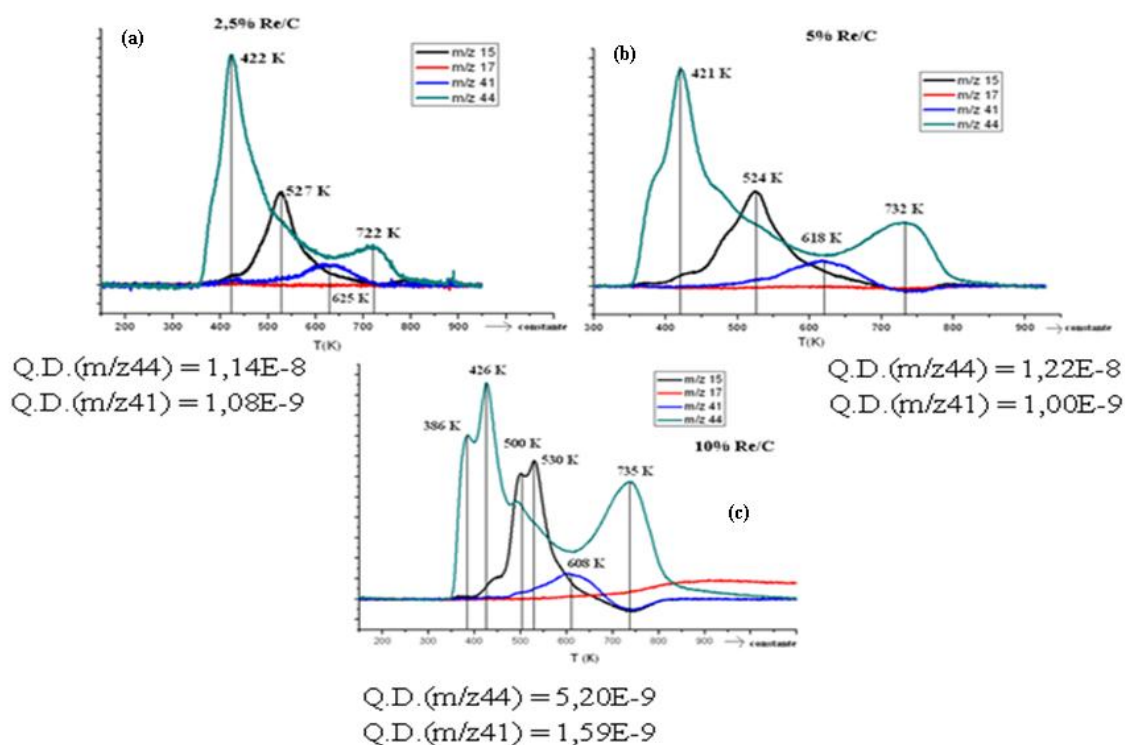


Figura 4.6. DTP-IPA para os catalisadores monometálicos de Re/C.

A Figura 4.6 mostra os perfis de dessorção de IPA dos catalisadores monometálicos de rênio : 2,5% Re/C (4.6-a), 5% Re/C (4.6-b) e 10% Re/C (4.6-c). A adição de 2,5% em peso, de rênio, causa uma marcante mudança no perfil de DTP-IPA, comparando com o perfil do suporte puro. Além do pico principal, a 422 K, de dessorção de IPA adsorvida sítios ácidos de Lewis alargar-se, há um aparecimento de outro pico de dessorção relativo ao sítio ácido de Lewis à temperatura de 722 K, ou seja, isto demonstra o aparecimento de sítios ácidos de Lewis, principalmente de sítios fortes. Paralelamente, verifica-se também o aparecimento de picos de dessorção relativo aos sinais $m/z=15$, $m/z=41$, a temperaturas de 527 K e 625 K. Isto demonstra a presença de sítios ácidos de Brønsted, relativamente fortes, no catalisador 2,5% Re/C.

O aumento do teor de Re no catalisador monometálico acentua ainda mais a presença destes novos picos, principalmente no catalisador 10% Re/C, onde se observa nitidamente a presença de espécies distintas de Re, que podem estar gerando sítios ácidos de natureza e /ou forças distintas. Isto é comprovado pelo aparecimento de novos picos neste catalisador e aumento da intensidade relativa daqueles existentes. Isto está de acordo com os resultados de RTP observados dos catalisadores monometálicos de rênio, onde se verifica a formação e/ou aumento do grau de redução destas espécies oxidadas de rênio. Naturalmente, estas espécies

semi-reduzidas estão relacionadas com a evolução dos sítios ácidos presentes nos catalisadores de Re/C.

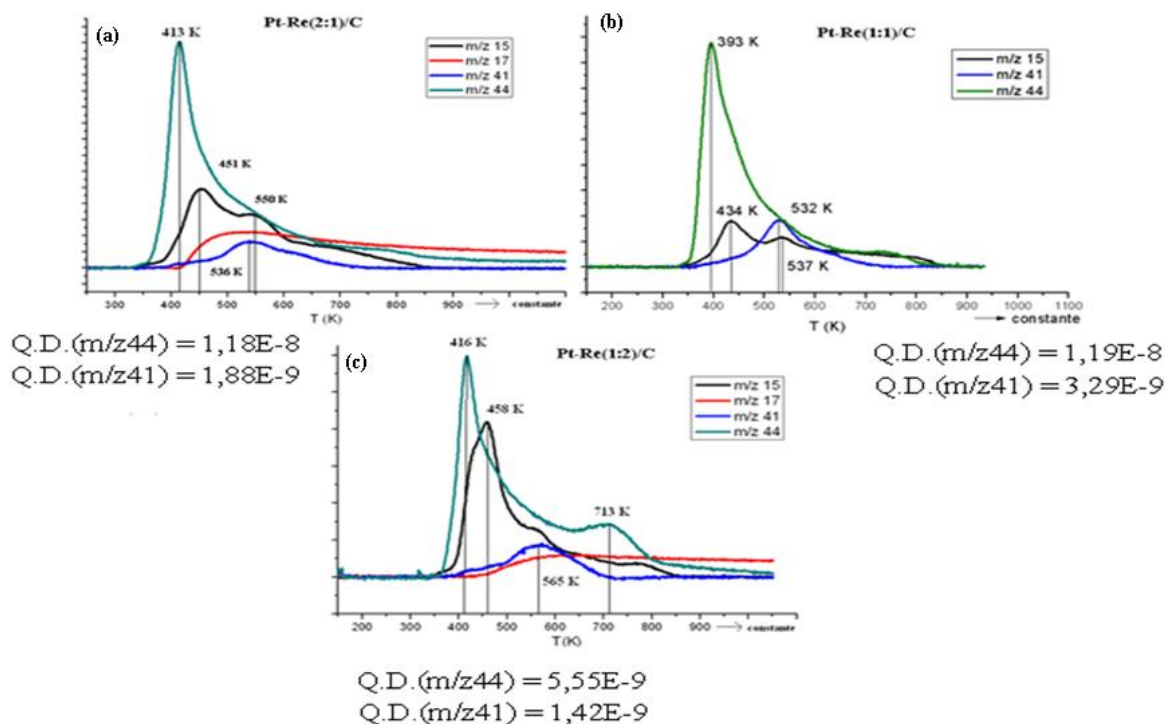


Figura 4.7. DTP-IPA para catalisadores bimetálicos de Pt-Re/C.

A Figura 4.7 exhibe os perfis de DTP-IPA dos catalisadores bimetálicos. Na Figura 4.7 (a), pode-se observar que a adição de 2,5% Re/C ao catalisador 5% Pt/C (BASF), catalisador Pt-Re(2:1)/C, provoca um aumento da quantidade desorvida relativo ao sinal $m/z = 41$, apesar da área relativa ao sinal $m/z=44$ permanecer inalterado quando comparamos este com às contribuições dos respectivos monometálicos. Apesar da quantidade de sítios ácidos de Lewis ($m/z=44$) permaneceu inalterada, a presença de sítios fortes no monometálico de rênio, atribuída ao pico a 722 K, desaparece ou diminui drasticamente. Esta diminuição dos sítios fortes de Lewis é acompanhada pela diminuição da força, ou até mesmo aparecimento, dos sítios ácidos de Brønsted. Isto é demonstrado pelo deslocamento do pico de dessorção do sinal $m/z=41$ para temperaturas inferiores de 548K (Pt) ou 625K (Re) para 536K (Pt-Re(2:1)/C). Além disso, nota-se uma mudança do perfil de dessorção do sinal $m/z = 15$, onde o pico de dessorção a mais baixa temperatura é privilegiado em detrimento aos outros dois, além de sofrer pequeno deslocamento.

Em resumo, apesar do aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted na permanência do número de sítios ácidos de Lewis no catalisador de Pt-Re(2:1)/C, novas

espécies dão lugar a sítios mais fracos. Isto indica que a interação do Re com a Pt, com uma possível formação de liga, leva à formação de sítios diferentes com relação aos monometálicos. Esta mesma tendência é verificada no perfil do catalisador bimetálico Pt-Re(1:1)/C, apesar de uma pequena queda na quantidade dos sítios ácidos de Lewis ser observada.

No perfil do catalisador Pt-Re(1:1)/C, além da mesma tendência, é ainda observado o reaparecimento dos sítios fortes de Lewis, característicos do monometálico de Re; pico de dessorção a 713 K.

4.2 Testes Catalíticos

4.2.1 Efeito da Adição do Re ao Catalisador de Pt/C

Para avaliar o efeito da adição de Re em catalisadores de Pt suportados em carbono, foram realizados testes catalíticos sob condições de temperatura, pressão e vazão de alimentação da solução de glicerol constantes para catalisadores monometálicos 2,5% Re/C, 5% Re/C; 5% Pt/C e bimetálicos Pt-Re(2:1)/C, Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(1:2)/C. Através dos resultados, foi possível avaliar a estabilidade reacional, e a atividade dos catalisadores estudados.

Os resultados de conversão em função do tempo para os catalisadores bimetálicos e monometálicos em ambas as fases gasosa (X_G^{FG}) e líquida (X_G^{T2}) são mostrados nas Figuras 4.8 a 4.11 abaixo.

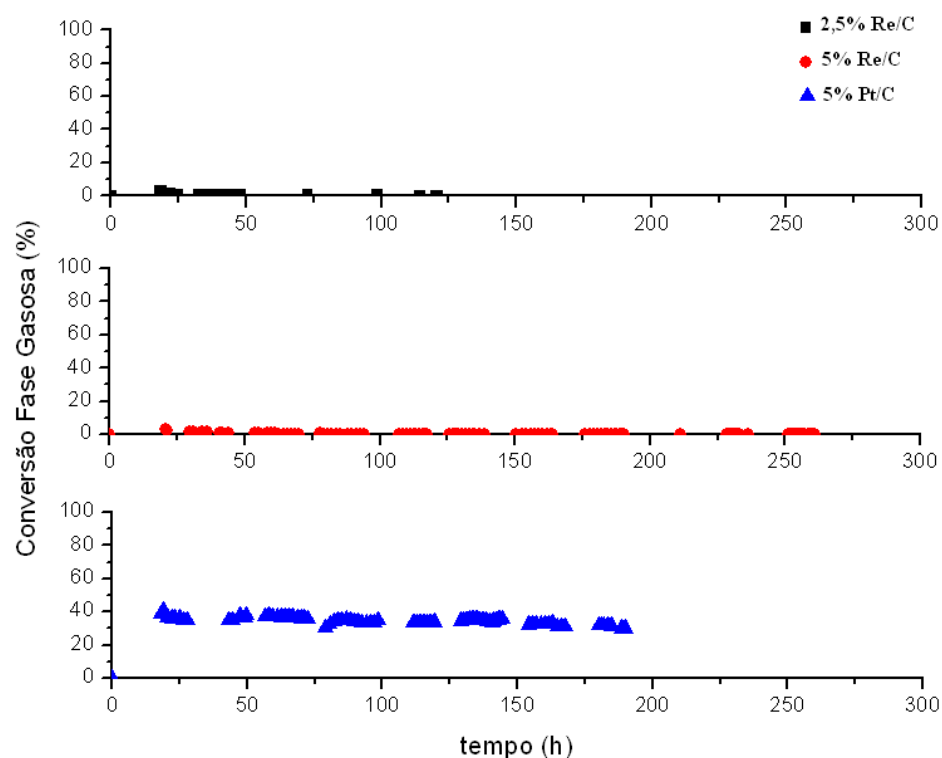


Figura 4.8. Conversão Fase Gasosa (X_G^{FG}) para catalisadores monometálicos 2,5% Re/C, 5% Re/C e 5% Pt/C. Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min⁻¹.

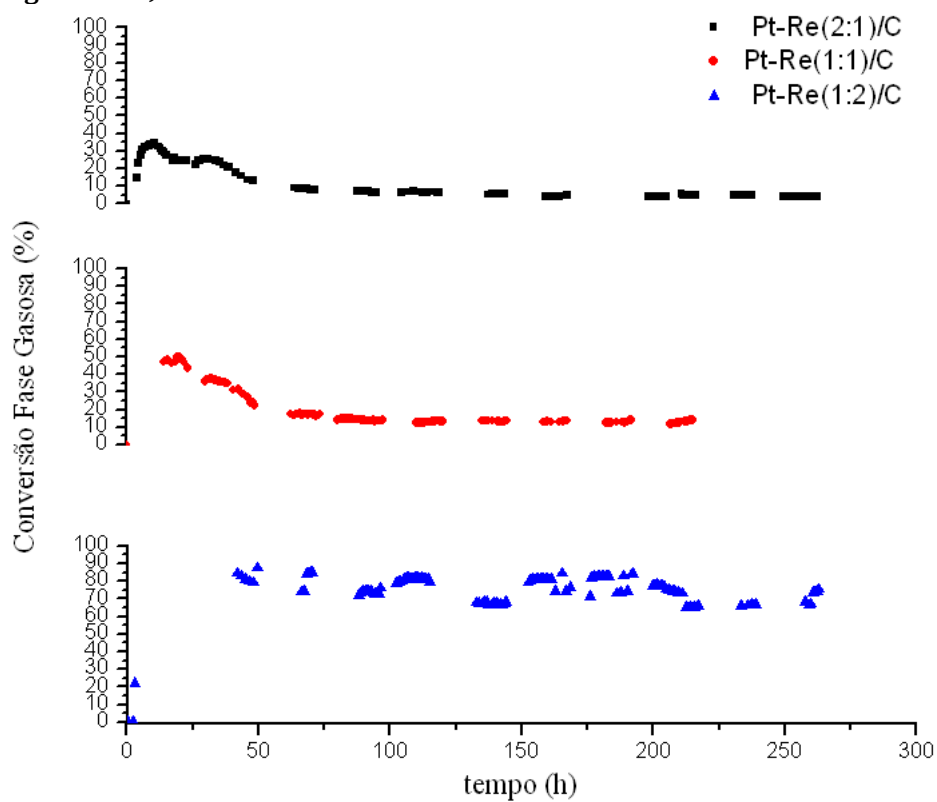


Figura 4.9. Conversão (%) Fase Gasosa (X_G^{FG}) para catalisadores bimetálicos Pt-Re(2:1)/C e Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(1:2)/C. Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min⁻¹.

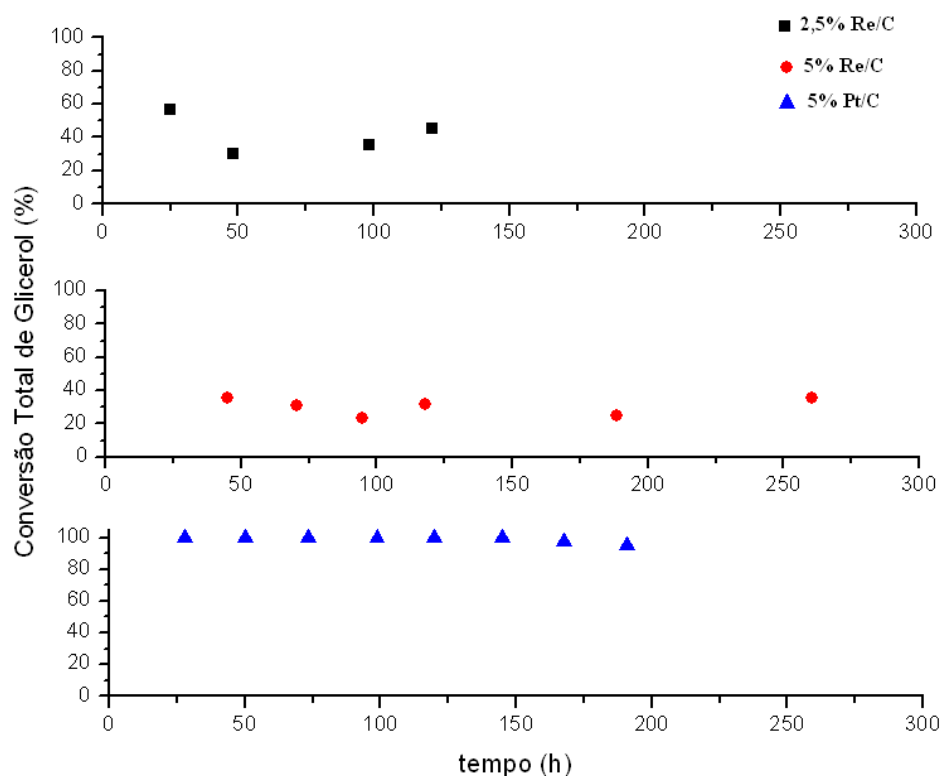


Figura 4.10. Conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisadores monometálicos 2,5% Re/C, 5% Re/C e 5% Pt/C. Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min⁻¹.

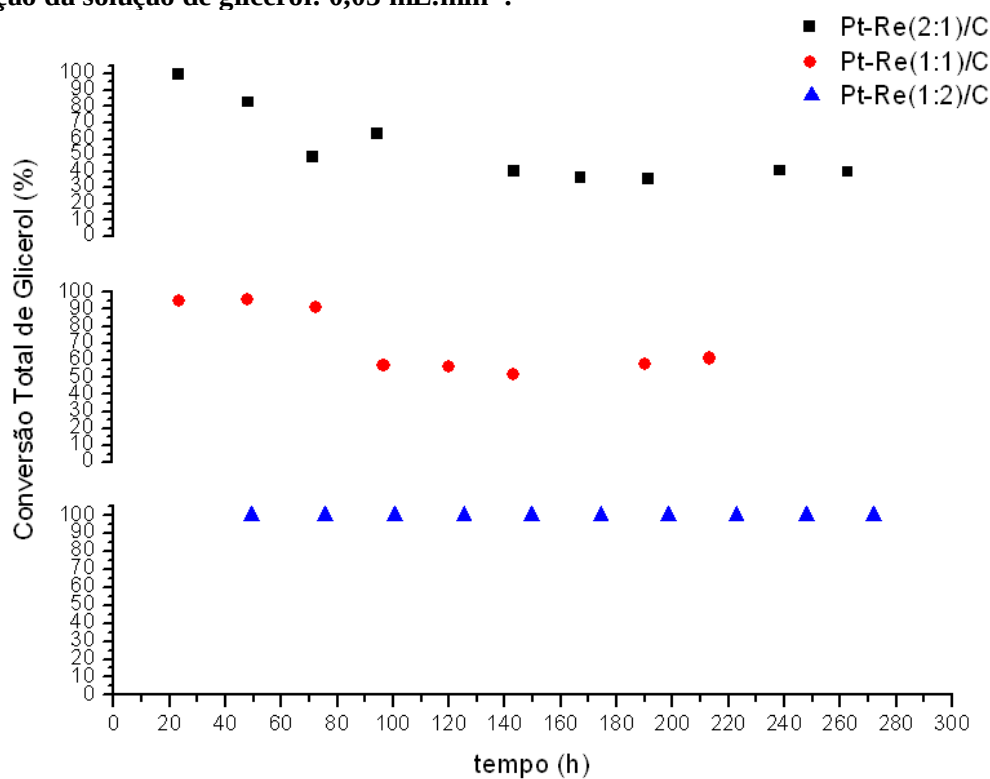


Figura 4.11. Conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisadores bimetalícos Pt-Re(2:1)/C e Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(1:2). Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min⁻¹.

A Figura 4.8 demonstra que os catalisadores monometálicos 5% Pt/C possuem conversão na fase gasosa de 32% enquanto que os monometálicos 2,5% Re/C e 5% Re/C possuem 0% de conversão. Já para os catalisadores bimetalicos, observou-se na Figura 4.9 que o catalisador Pt-Re(2:1) e Pt-Re(1:1)/C possuem valores de conversão de 4% e 12 % respectivamente enquanto o catalisador com maior teor de rênio (Pt-Re(1:2)/C) possui conversão de 71%. A Figura 4.9 nos mostra que para os catalisadores bimetalicos, à medida que aumenta o teor de Re aumenta a conversão para a fase gasosa. Além disso, todos os catalisadores bimetalicos possuem conversões maiores que os catalisadores que contém apenas o Re.

A Figura 4.10 mostra a conversão total de glicerol (X_G^{T2}) dos catalisadores monometálicos. Os resultados demonstram que Pt/C apresentam uma conversão de 95% enquanto 5% Re/C e 2,5% Re/C conversões de 35% e 45% respectivamente.

A Figura 4.11 destaca a conversão total de glicerol para os catalisadores bimetalicos. Observa-se que os catalisadores de Pt-Re(2:1)/C e Pt-Re(1:1)/C adquiriram uma estabilidade após 80 horas de reação, onde obteve-se valores de conversão de 39% e 61% respectivamente. Entretanto o catalisador de Pt-Re(1:2)/C apresentou uma conversão total de glicerol de 100% e manteve-se estável a partir de 40 horas de reação.

Estes resultados demonstram que com o aumento do teor de Re em catalisadores bimetalicos, aumenta os valores de conversão para a fase gasosa e líquida. Além disso, a estabilidade é atingida mais rapidamente em catalisadores com maiores quantidades de Re adicionado.

Os resultados referentes à conversão no estado estacionário são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Conversão (%) da fase gasosa (X_G^{FG}), conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) e razão H_2/CO .

Catalisador	X_G^{FG}	X_G^{T2}	X_G^{T1}	H_2/CO
2,5% Re/C	0,00	45,26	0,45	0,00
5% Re/C	0,00	35,49	0,86	0,00
5% Pt/C	32,41	96,45	36,34	6,36
Pt-Re(2:1)/C	4,01	39,69	5,58	4,50
Pt-Re(1:1)/C	12,80	61,07	15,68	7,03
Pt-Re(1:2)/C	71,40	100	72,94	26,29

*Condição reacional: Temp.: 275°C; Pressão: 30 bar; vazão de alimentação da solução de glicerol: 0,03 mL.min⁻¹.

O valor para a estequiometria teórica da reação de decomposição do glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2$) é 1,33 e observando os valores para H_2/CO verifica-se que não há uma proximidade com este valor, indicando que há outras reações paralelas além da reação de formação de H_2 e CO . Resultados de H_2/CO dos estudos de Ferreira Martins, Douglas (2009) permaneceu aproximadamente constante em torno de 1,33, estando de acordo com a estequiometria teórica da reação de decomposição do glicerol, indicando, portanto que não há evidências de reações paralelas envolvendo a água presente no meio reacional, não ocorrendo, por exemplo, a reação de deslocamento (Water-gas shift: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Observando os resultados de $X_G^{\text{T}2}$ e $X_G^{\text{T}1}$ nota-se a discrepância nos valores dos mesmos para todos os catalisadores estudados demonstrando, portanto, que ainda há produtos a serem quantificados impossibilitando discussões relacionadas à seletividade dos produtos. Além disso, para o catalisador com pequenas quantidades de Re adicionado, nota-se uma diminuição nos valores de $X_G^{\text{T}2}$ e $X_G^{\text{T}1}$ em relação ao catalisador monometálico de 5% Pt/C. Entretanto, para os bimetálicos a medida que aumenta o teor de Re, há um aumento nos valores de $X_G^{\text{T}2}$ e $X_G^{\text{T}1}$. Este resultado demonstra que com a primeira adição de rênio ao catalisador de Pt/C há uma diminuição da atividade, a qual nos bimetálicos volta a aumentar com a adição de maiores quantidades de rênio.

Os produtos que ainda não foram quantificados já foram identificados utilizando cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas e foram demonstrados no capítulo 3.

4.2.2 Teste do Efeito da Velocidade Espacial (WHSV)

Para verificar o efeito da velocidade espacial (WHSV), realizou-se testes catalíticos com temperatura, pressão, massa de catalisador e porcentagem mássica da solução de glicerol (80%*m/m*) constantes, variando-se apenas o WHSV (a vazão mássica de entrada). Os resultados permitiram avaliar a influência da velocidade espacial na conversão do glicerol.

Os catalisadores analisados foram os bimetálicos Pt-Re(2:1)/C, Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(1:2)/C e o monometálico 5% Pt/C. Os resultados para cada catalisador de conversão de glicerol em ambas as fases (X_G^{FG} e X_G^{T2}) são mostrados nas Figuras e Tabelas a seguir.

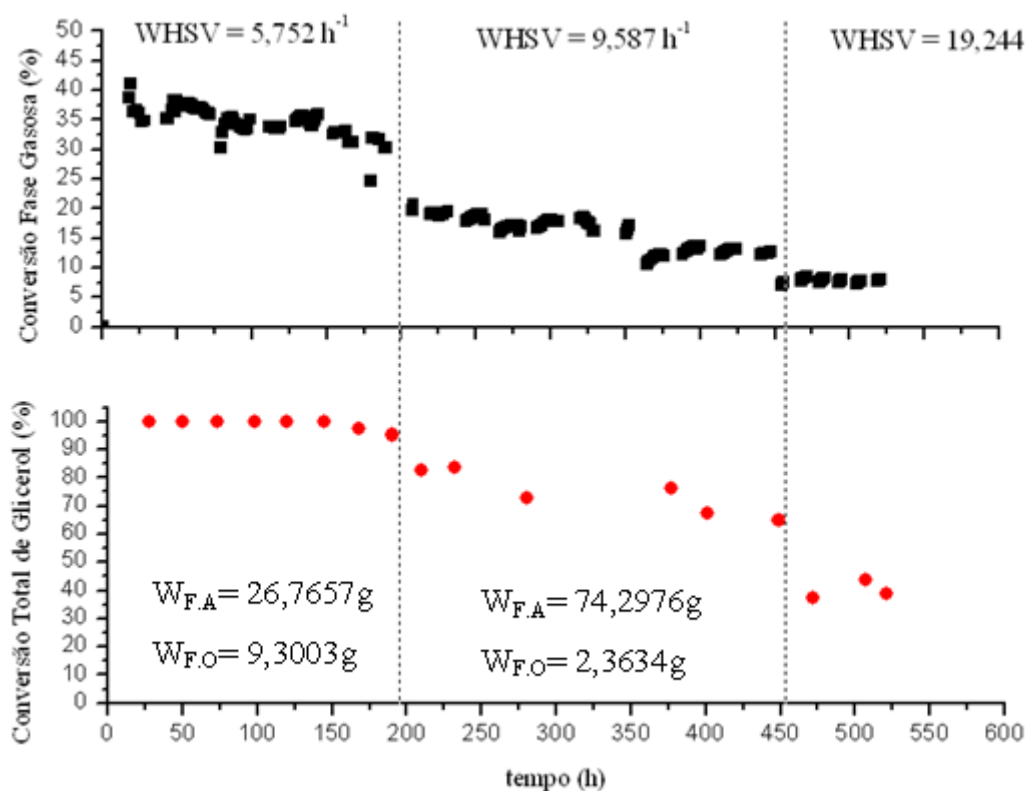


Figura 4.12. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para o catalisador monometálico 5% Pt/C BASF em diferentes WHSV.

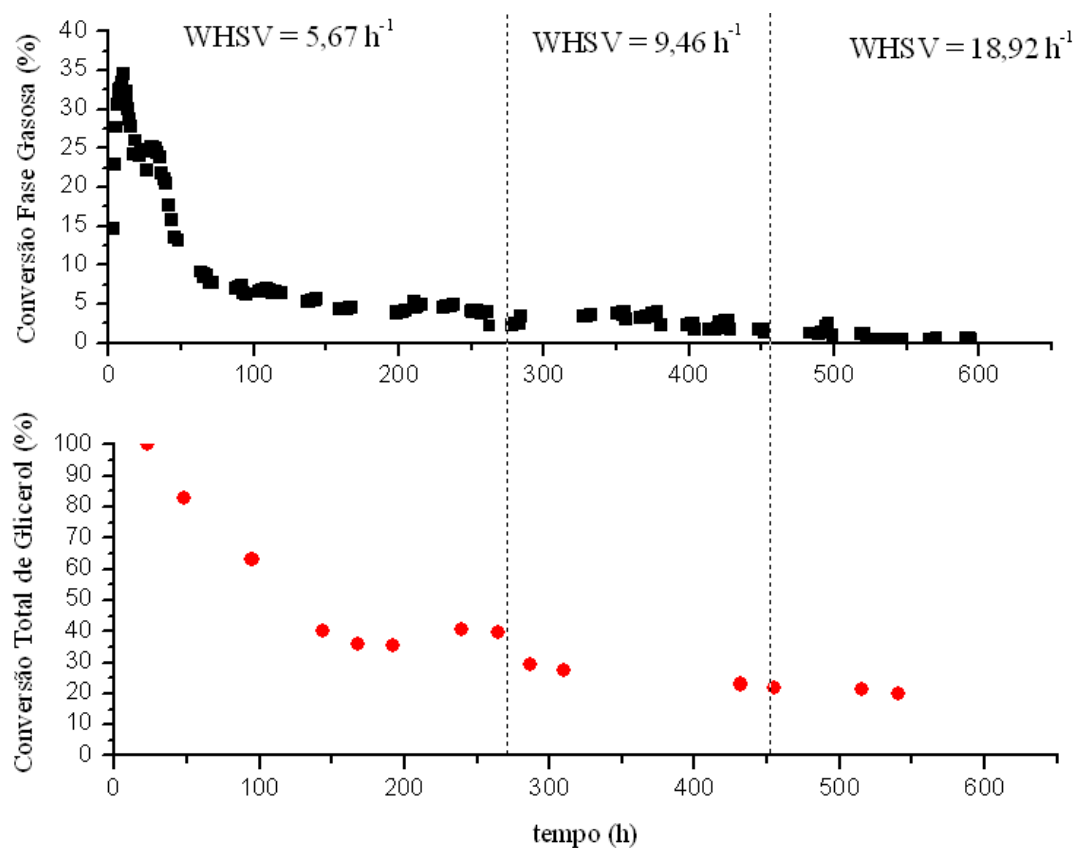


Figura 4.13. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisador bimetálico Pt-Re(2:1)/C em diferentes WHSV.

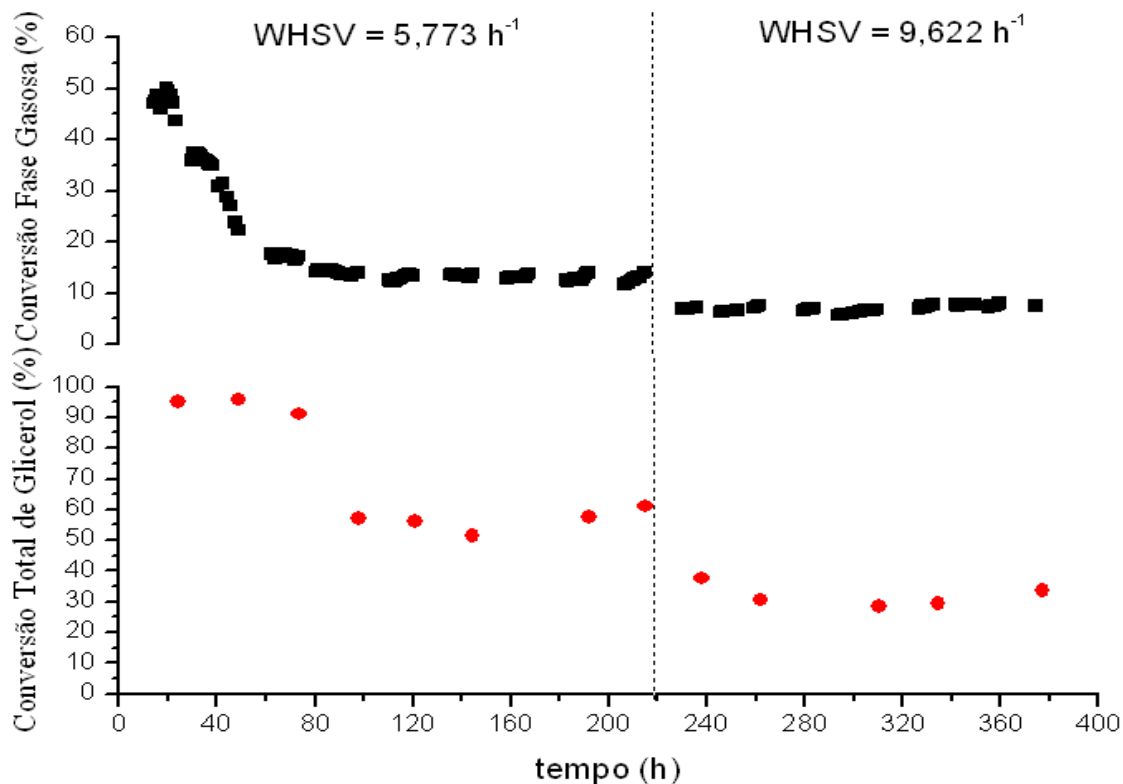


Figura 4.14. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisador bimetálico Pt-Re(1:1)/C em diferentes WHSV.

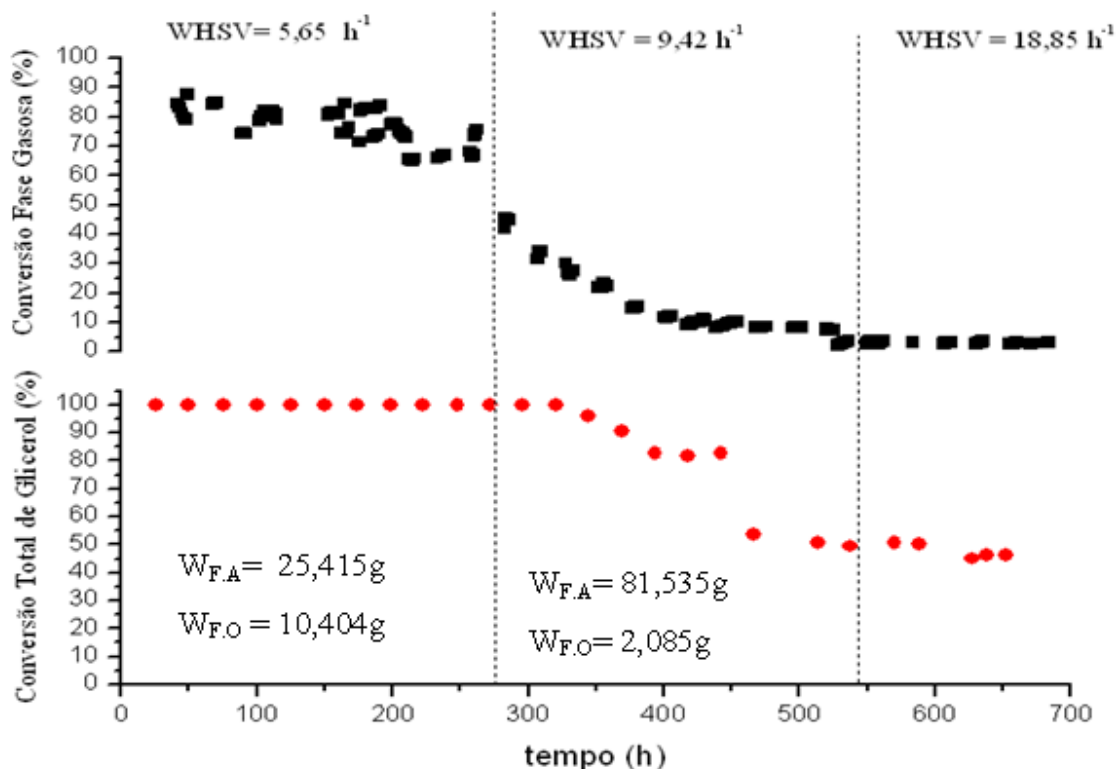


Figura 4.15. Conversão (%) em fase gasosa (X_G^{FG}) e conversão (%) total de glicerol (X_G^{T2}) para catalisador bimetálico Pt-Re(1:2)/C em diferentes WHSV.

Podemos observar em todas as Figuras acima que à medida que aumenta o WHSV há uma diminuição na conversão tanto para a fase gasosa quanto para a fase líquida. Além disso, dois catalisadores (5% Pt/C e Pt-Re(1:2)/C) formaram fases distintas, uma fase aquosa (W_{FA}) e uma fase oleosa (W_{FO}).

Em relação a estabilidade dos catalisadores, nota-se que o catalisador com maior teor de rênio atingiu a estabilidade mais rapidamente para os diferentes valores de WHSV quando comparados com os outros bimetálicos e com 5% Pt/C, os quais gastaram mais de 80 horas de reação para atingir a estabilidade principalmente em WHSV de 5 e 9 h⁻¹.

A Tabela 4.4 mostra os valores de X_G^{FG} (%), X_G^{T1} (%) e X_G^{T2} (%) no estado estacionário de acordo com diferentes valores para WHSV.

Tabela 4.4. Resultados dos testes catalíticos no estado estacionário para os catalisadores monometálicos e bimetalicos.

WHSV(h ⁻¹)	(X _G) _{FG} (%)	(X _G) _{T2} (%)	(X _G) _{T1}	TOF _{CO} (h ⁻¹)	TOF _{XT2} (h ⁻¹)	H ₂ /CO(%)	CO/CO ₂ (%)
5% Pt/C							
5,752	32,41	96,45	36,34	52,85	708,12	6,36	0,177
9,587	12,43	64,89	13,64	123,99	772,73	1,867	0,811
19,24	7,84	38,64	9,99	50,8	1022,4	12,34	0,120
Pt-Re(2:1)/C							
5,67	4,01	39,69	5,58	9,53	244,83	4,50	0,248
9,46	1,73	22,02	3,00	6,27	352,4	4,28	0,383
18,92	0,54	10,33	1,83	3,46	588,23	6,1	0,00
Pt-Re(1:1)							
5,773	12,80	61,07	15,68	12,73	212,60	7,03	0,145
9,622	7,51	33,52	12,33	8,85	268,7	6,9	0,146
Pt-Re(1:2)							
5,65	71,40	100	72,94	10,42	267,36	26,29	0,04
9,42	7,59	49,50	9,17	36,73	262,06	1,59	0,97
18,85	3,12	46,45	3,62	23,99	413,97	1,21	1,83

A partir da Tabela 4.4 podemos observar que para os catalisadores bimetalicos a conversão total de glicerol (X_G^{T2}) utilizando-se um WHSV de 5,7 h⁻¹ aumentou significativamente e os valores de X_G^{T2} para os catalisadores com pequena porcentagem de Re foram próximos ao obtido para o catalisador de Re monometálico (Tabela 4.3). Já em WHSV de 9,5 h⁻¹ e 19,0 h⁻¹ houve uma alteração menor nos valores de X_G^{T2}. Observando o X_G^{FG} (%) nota-se que há uma diminuição à medida que aumenta o WHSV. Isto ocorre, pois o tempo de contato reagente-catalisador é menor, o que resulta em uma diminuição na conversão.

Da mesma forma que os valores de X_G^{T2} e X_G^{T1} da Tabela 4.3, podemos observar que o mesmo ocorre com os valores de X_G^{T2} e X_G^{T1} para as reações variando o WHSV. Nota-se a grande diferença entre estes valores devido à existência de produtos ainda não quantificados, porém identificados pelo CG/MS, impedindo também, afirmações relacionadas à seletividade dos produtos. Além disso, nos estudos de WHSV

observa-se também uma diminuição nos valores de X_G^{T2} e X_G^{T1} quando se adiciona Re ao catalisador 5% Pt/C, porém os valores são aumentados à medida que aumenta o teor de Re nos bimetálicos demonstrando um aumento na atividade destes. Já os resultados de TOF, o acompanhamento deste foi “forçado”, uma vez que para os cálculos de TOF, deve-se trabalhar com reatores diferenciais, ou seja, com conversões abaixo de 15%.

Como não podemos afirmar resultados de seletividade, de acordo com os produtos retratados nos cromatogramas de CLAE demonstrados no Apêndice D, foi possível identificar picos significativos para o 1,2-propanodiol, porém não sendo possível quantificá-lo devido aos valores de X_G^{T1} . Além disso, observando os produtos demonstrados nas Tabelas (D4, D5, D6) no Apêndice D para a identificação dos produtos utilizando CG/MS, observou-se que os produtos são característicos de sítios ácidos, como é demonstrado nos mecanismos das Figuras a seguir, confirmando, portanto nossos resultados de caracterização.

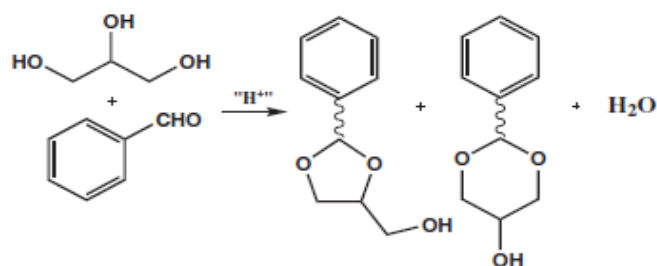


Figura 4.16. Reação do glicerol para formação de acetais.

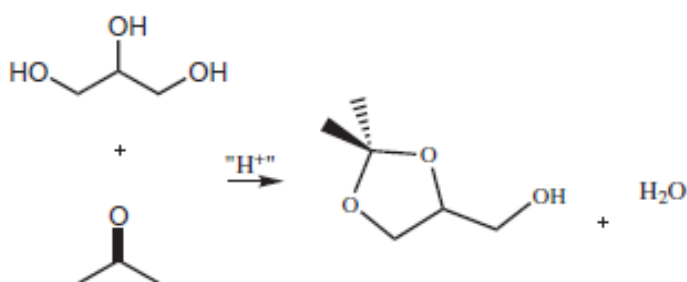


Figura 4.17. Produção de monoalcilglicerol.

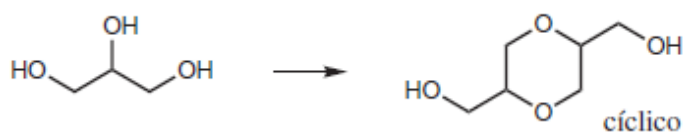


Figura 4.18. Possível produto de dimerização do glicerol.

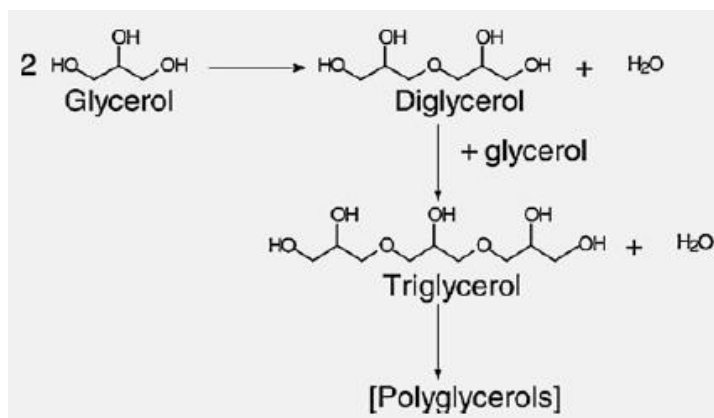


Figura 4.19. Reação de glicerol para formação de diglicerol. .

Os mecanismos demonstrados nas Figuras acima estão de acordo com os resultados apresentados nos trabalhos de Kunkes et al., 2008(A), o qual obteve produtos hidrofílicos e hidrofóbicos a partir da conversão de sorbitol e glicose. Assim, analisando todos os resultados da presente dissertação, observamos de acordo com todos os experimentos de caracterização e testes catalíticos que o rênio é ativo e, portanto não possui efeito promotor.

5 CONCLUSÃO

Observando os resultados dos testes de caracterização pode-se concluir que os estudos de RTP dos catalisadores monometálicos de Re/C mostraram que para teores de 2,5% e 5% de rênio, de acordo com os valores de hidrogênio consumido, indicam que há ainda um pequeno grau de redução. Já os valores de hidrogênio consumido para 10% Re/C indicam a formação de espécies mais facilmente redutíveis formadas provavelmente em cima daquelas interagidas primariamente com o suporte. Já os estudos para os catalisadores bimetálicos de Pt-Re demonstraram que o rênio interage fortemente com a platina e que possivelmente, espécies precursoras de ligas bimetálicas são formadas. Experimentos de quimissorção de CO resultaram na formação de ligas para os catalisadores de Pt-Re/C. Os estudos de DTP-CO para Re/C indicaram a presença de sítios diferentes de adsorção, principalmente no que diz respeito a força destes. Além disso, a adição de rênio ao catalisador de Pt/C altera a superfície da Pt e colabora com o enfraquecimento da força de ligação da molécula do CO aos sítios envolvidos. Os resultados de DTP-IPA indicaram que a presença dos sítios de Lewis é devido ao suporte de carbono e a presença de rênio promove a formação de sítios ácidos de Lewis em temperaturas elevadas e ao mesmo tempo a presença de Pt e Re promove a formação de sítios de Brønsted sendo estes mais fortes quando comparado ao catalisador de rênio monometálico.

Os testes catalíticos demonstraram ser possível formar a partir da reação de reforma líquida do glicerol sem adição de hidrogênio e em fluxo contínuo utilizando catalisadores monometálicos de Re/C e Pt/C e bimetálicos de Pt-Re/C, a produção de 1,2-propanodiol e outros (CLAE e CG/MS), porém não havendo ainda a possibilidade de cálculos de seletividade devido a presença de picos ainda não identificados. Os testes catalíticos demonstraram ainda que para estudos de efeito da adição do Re e efeito do WHSV, os catalisadores bimetálicos com maior teor de Re apresentaram melhor estabilidade, sendo esta adquirida com menor tempo de reação e também melhor atividade. Desta forma, os resultados de caracterização e testes catalíticos demonstram que o rênio é ativo, não apresentando, portanto um efeito promotor.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A., *Renewable Energy*, v. 33, p. 1097–1100, **2008**.
- ANTOLINI, E., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 1–24, **2009**.
- ARRUDA, P. V. de; RODRIGUESE, R. de C. L. B.; FELIPE, M. das G. de A., *Revista Analytica*, n. 26, **2006**.
- ATKINS, P. W., In: *Físico-Química*, 6ª ed., Rio de Janeiro, p. 117, **1997**.
- AUER, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T., *Applied Catalysis A: General*, v. 173, p. 259–271, **1998**.
- BARRICHELLO, N. J.; FARO, A. da C. Jr., Caracterização de catalisadores. Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, p. 111, **1995**.
- BRANDNER, A.; LEHNERT, K.; BIENHOLZ, A.; LUCAS, M.; CLAUS, P., *Top. Catal.*, v. 52, p. 278–287, **2009**.
- CASALE, B.; GOMEZ, A. M.: US Patent 5, 214, 219, **1993**.
- CASALE, B.; GOMEZ, A. M.: US Patent 5, 276, 181, **1994**.
- CHAMINAND, J.; DJAKOVITCH, L.; GALLEZOT, P.; MARION, P.; PINEL, C.; ROSIER, C., *Green Chem.*, v. 6, p. 359, **2004**.
- CIOLA, R.; In: *Fundamentos de Catálise*; 1ª ed., São Paulo, **1981**.
- DASARI, M. A.; KIATSIMKULA, P-P.; SUTTERLINB, W. R.; SUPPESA, G. J., *Applied Catalysis A: General*, 281 p. 225–231, **2005**.
- DAVDA, R. R.; SHABAKER, J.; HUBER, G.; CORTRIGH, R.; DUMESIC, J. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, p. 13–26, **2003**.
- DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A., *Angewandte Chemie International Edition*, v. 42, n. 34, p. 4068–4071, **2003**.
- DAVDA, R. R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGH, R. D.; DUMESIC, J. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 56, p. 171–186, **2005**.
- CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A., *Angewandte Chemie*, v. 46, p. 7146–7183, **2007**.
- CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A., *Nature*, v. 418, n. 6901, p. 964, **2002**.
- DEUTSCH, J; MARTIN, A.; LIESKE, H.; *J. Catal.*, v. 245, p. 428, **2007**.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MONTASSIER, C.; MENEZO, J. C.; HOANG, L. C.; RENAUD, C.; BARBIER, J., *J. Mol. Catal*, v. 87, p.153-162, **2003**.

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

PIECK, C. L.; MARECOT, P.; PARERA, J. M.; BARBIER, J., *Applied Catalysis A: General*, v. 126, p. 153-163, **1995**.

PIECK, C. L.; MARECOT, P.; BARBIER, J., *Applied Catalysis A: General*, v. 141, p. 229-244, **1996**.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

APÊNDICES

APÊNDICE A

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

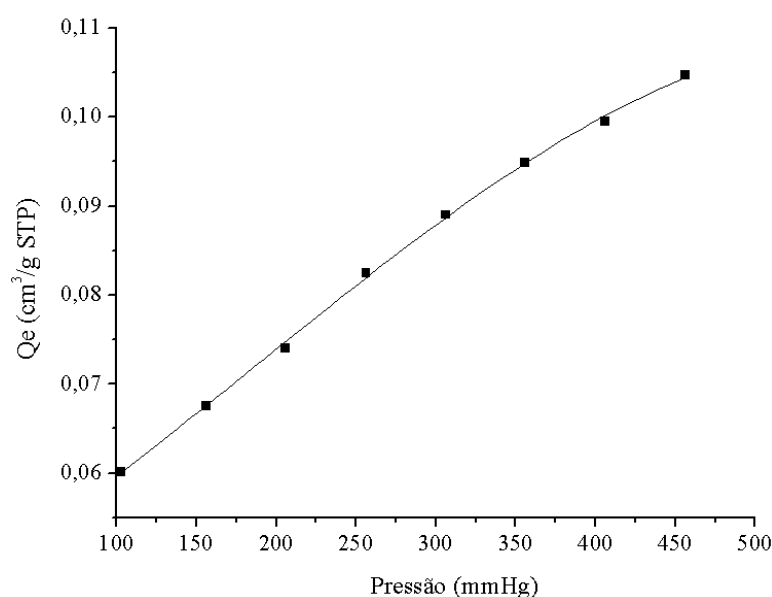


Figura A1. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador 2,5% Re/C.

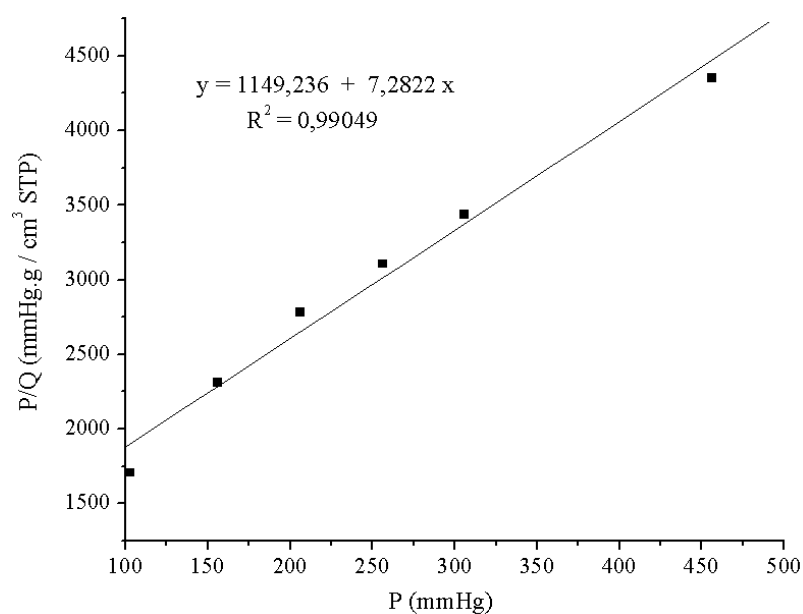


Figura A2. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador 2,5% Re/C.

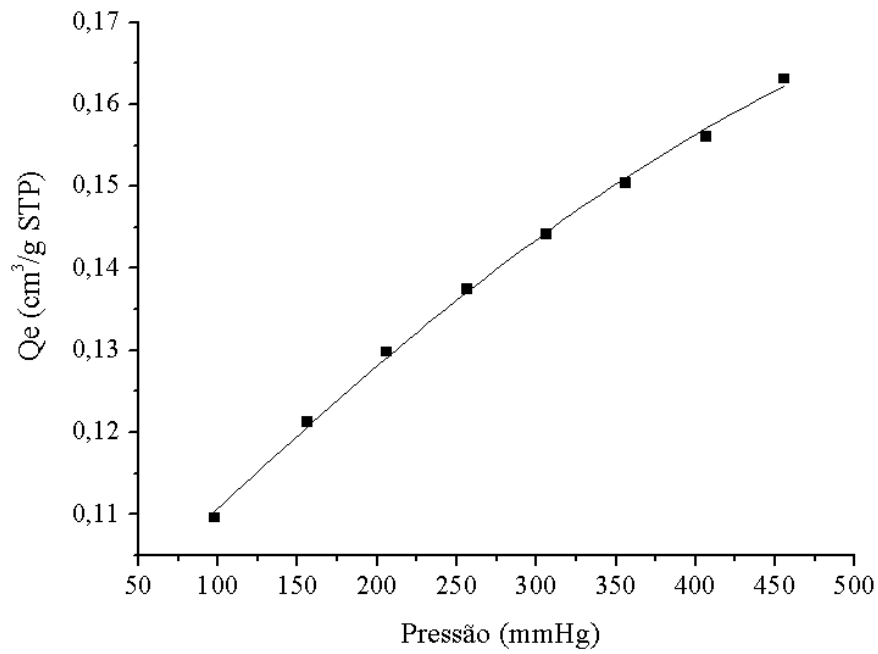


Figura A3. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador 5% Re/C.

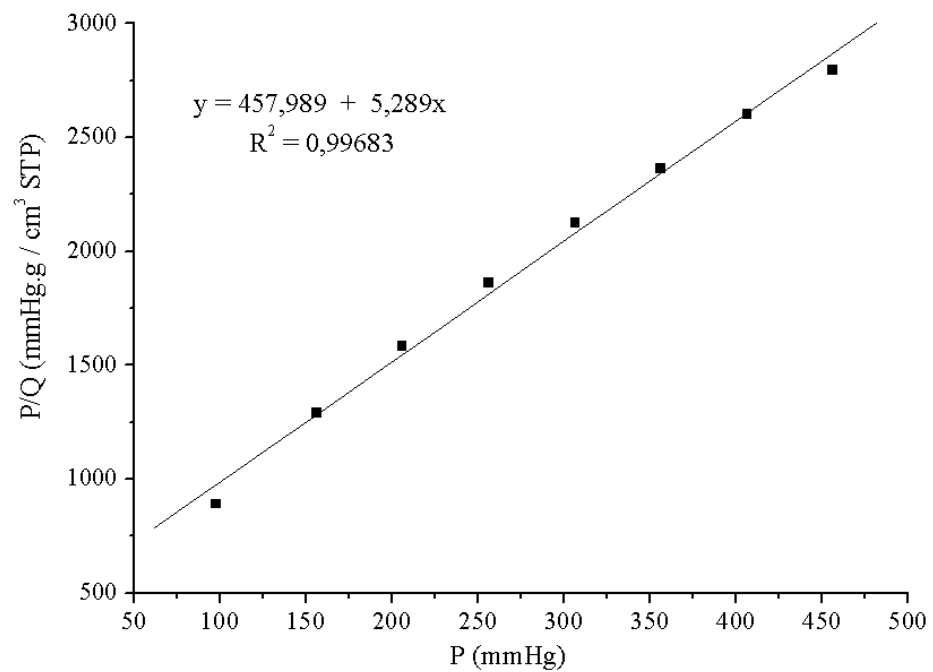


Figura A4. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador 5% Re/C.

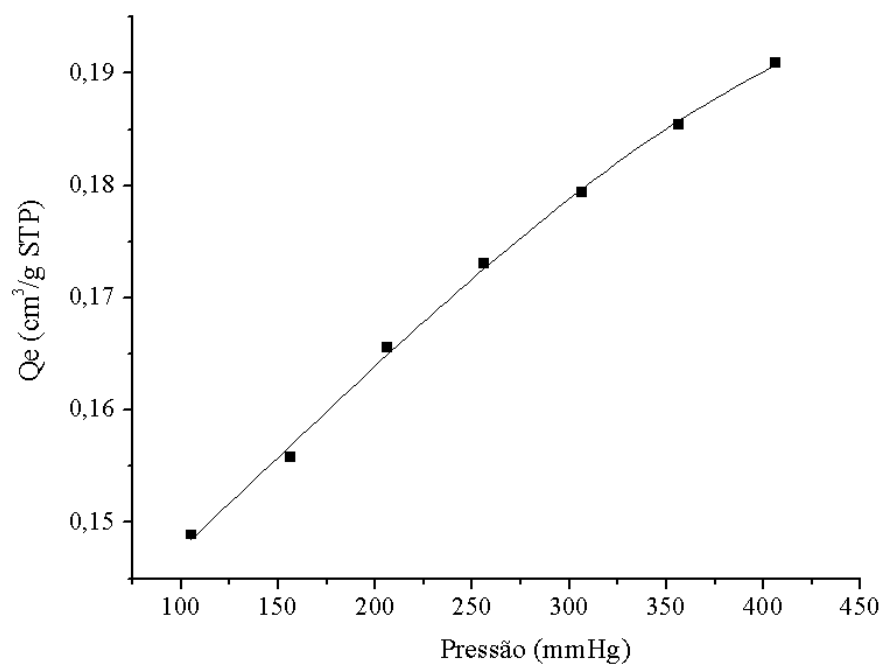


Figura A5. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador 10% Re/C.

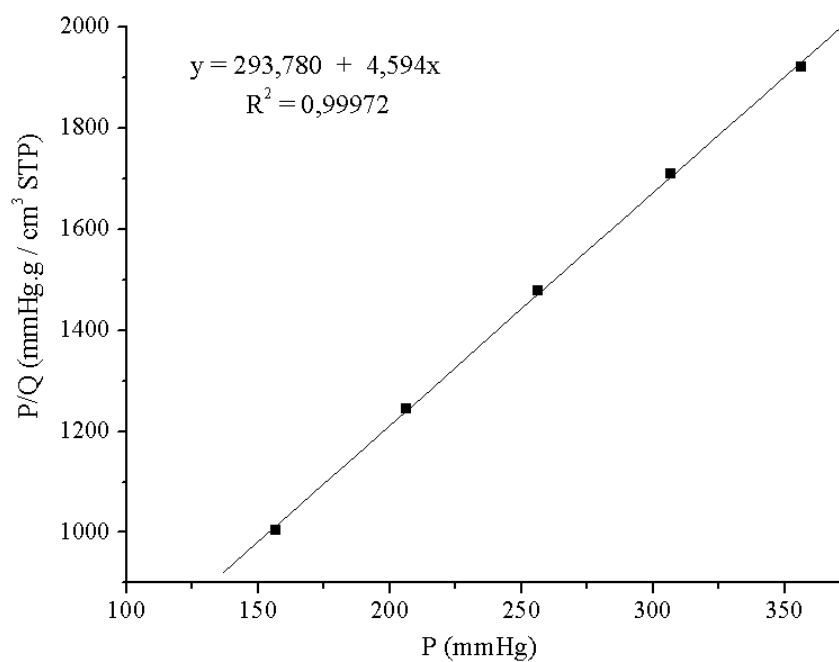


Figura A6. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador 10% Re/C.

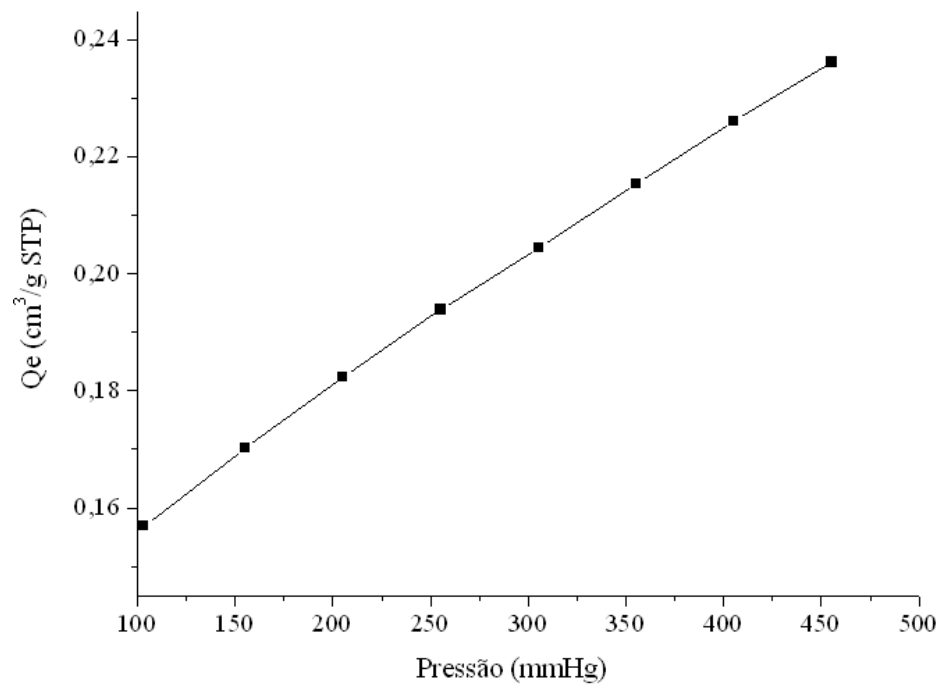


Figura A7. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador 5% Pt/C.

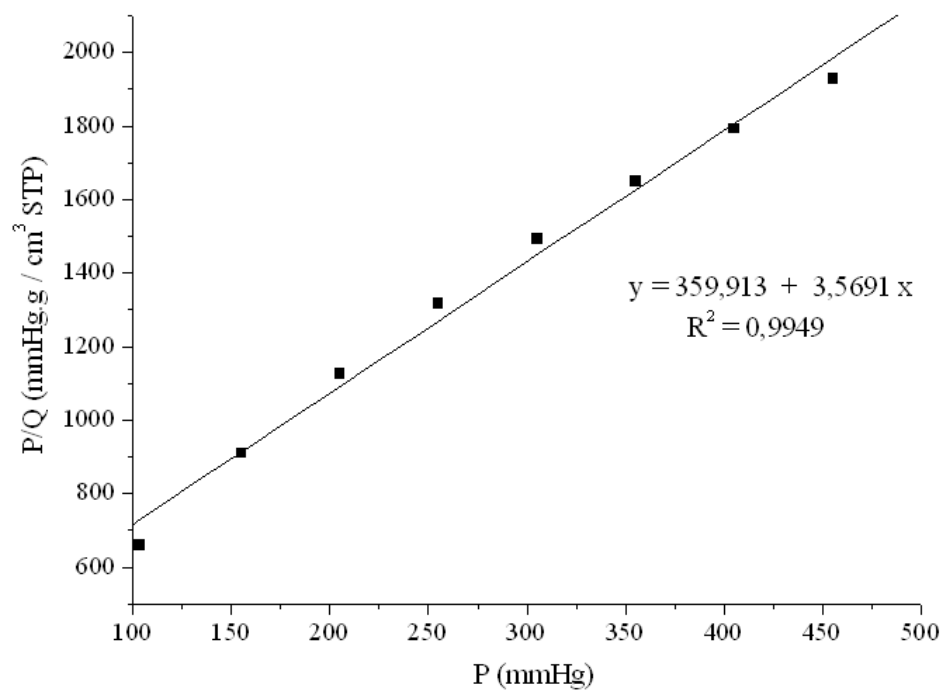


Figura A8. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador 5% Pt/C.

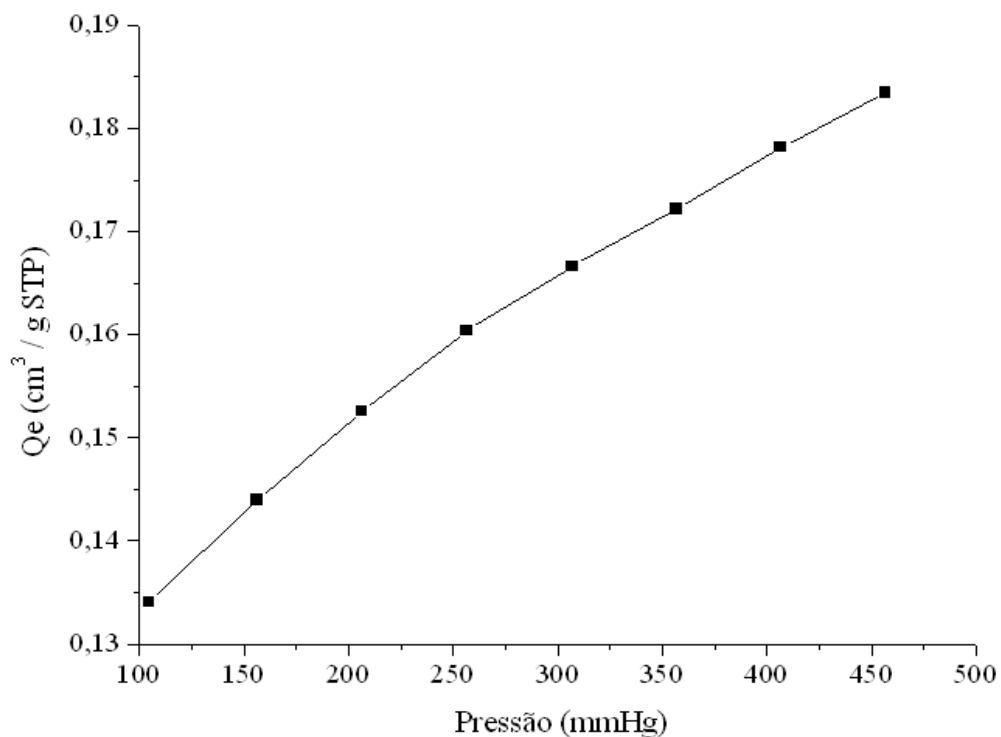


Figura A9. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador Pt-Re(2:1)/C.

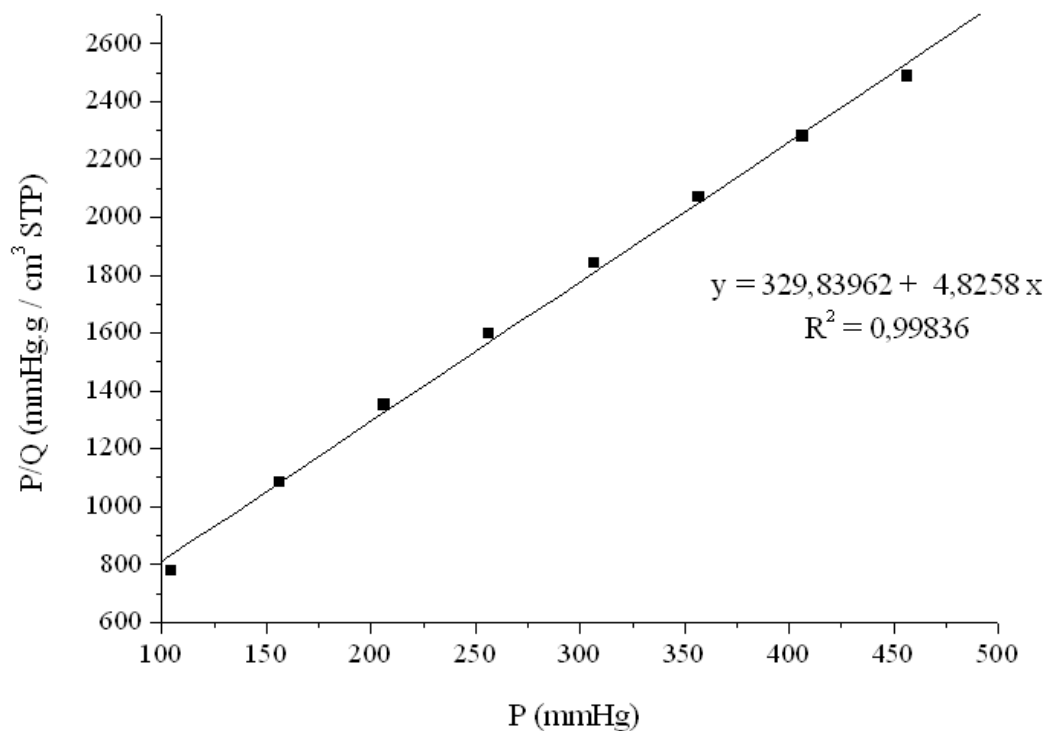


Figura A10. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador Pt-Re(2:1)/C.

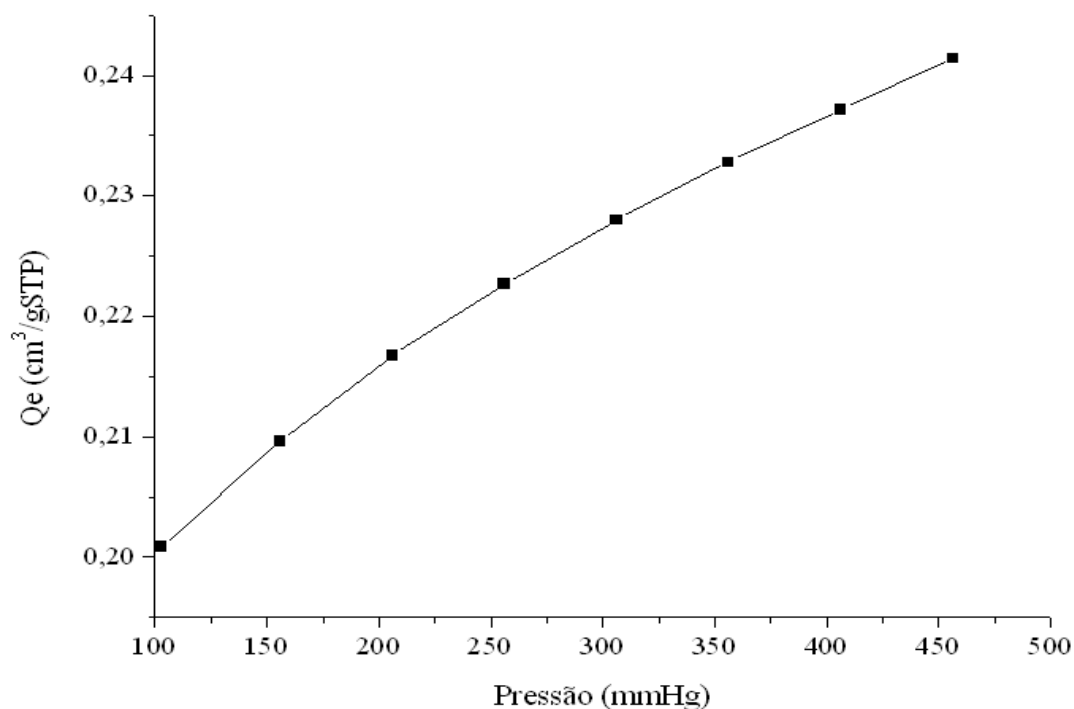


Figura A11. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador Pt-Re(1:1)/C preparado utilizando solução do sal precursor de ácido per-rênico.

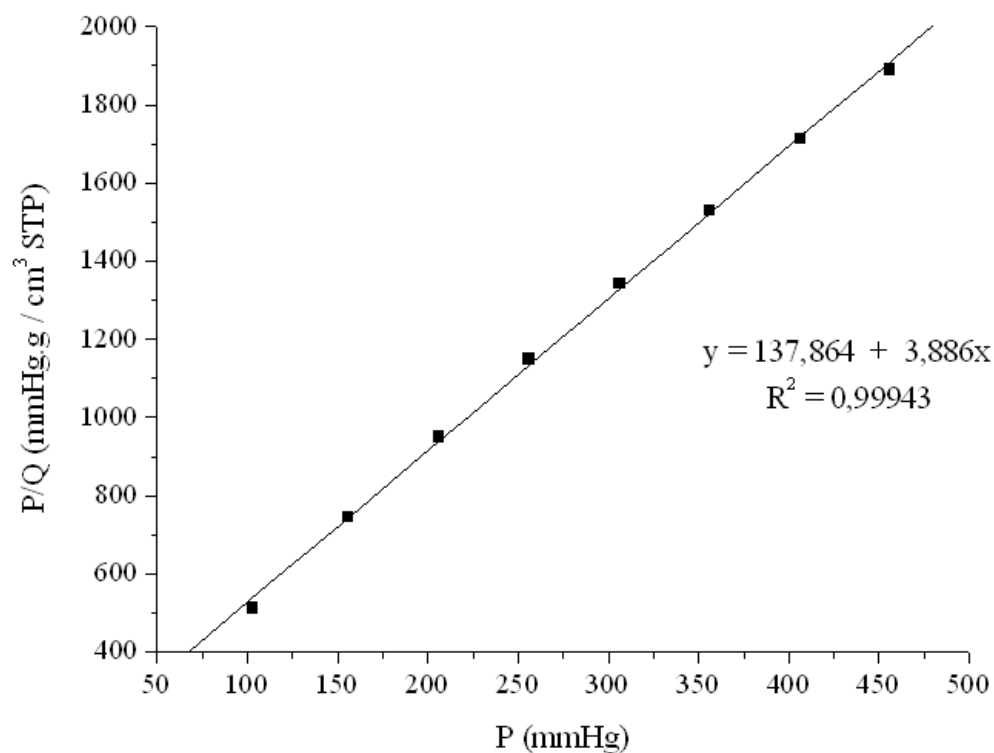


Figura A12. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador Pt-Re(1:1)/C preparado utilizando solução do sal precursor de ácido per-rênico.

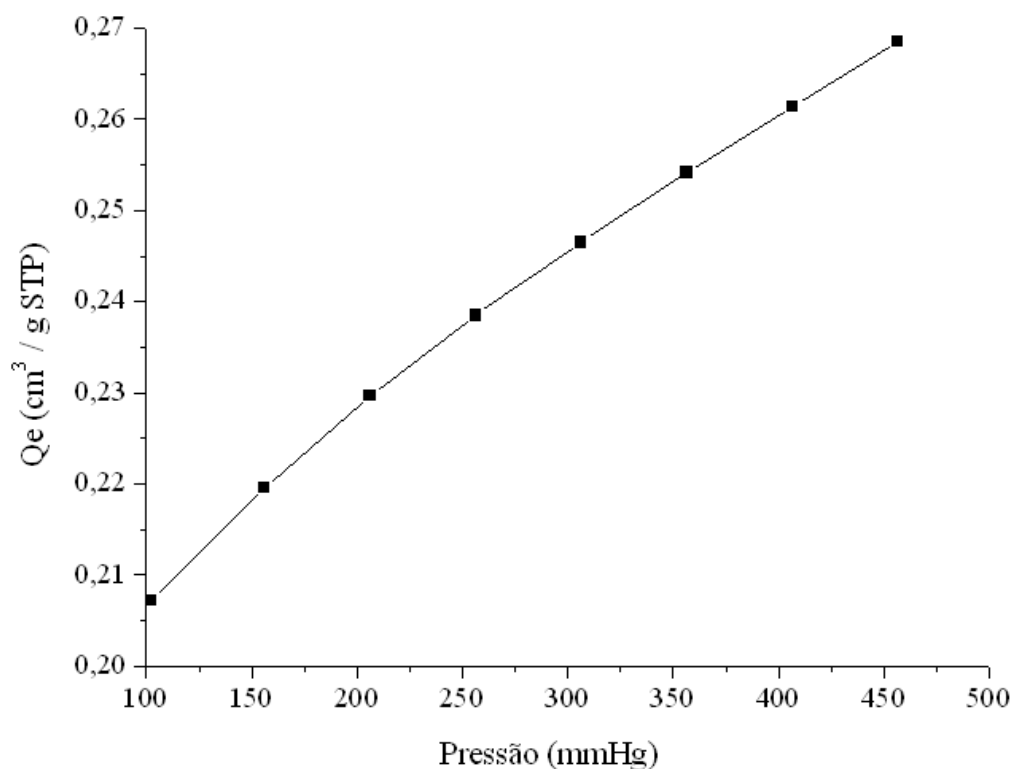


Figura A13. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador Pt-Re(1:1)/C preparado utilizando solução do sal precursor amônio-per-rênico.

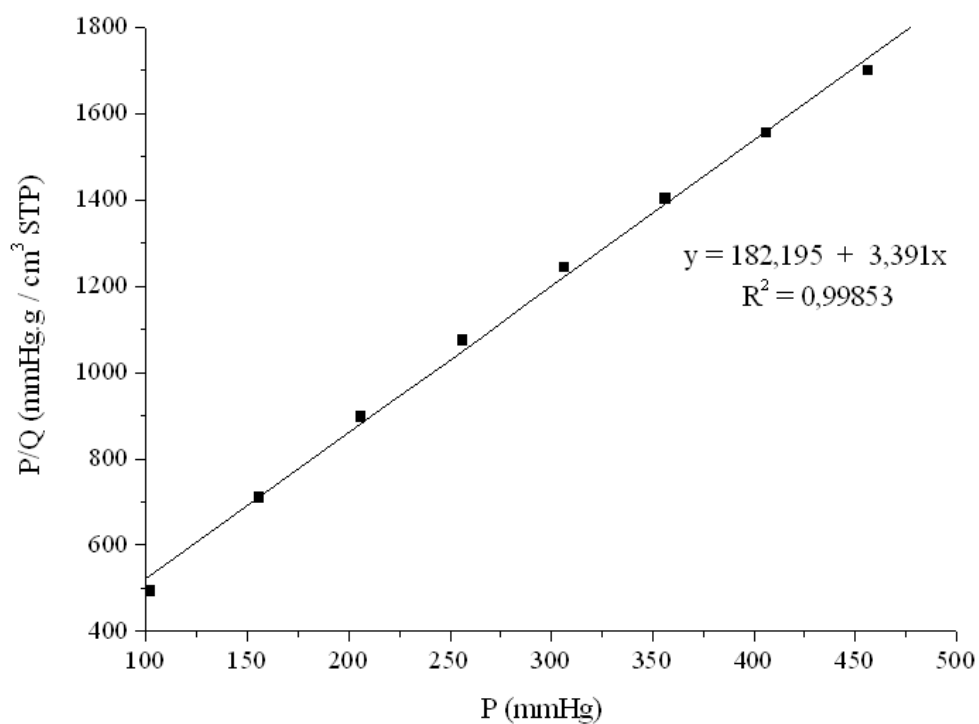


Figura A14. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador Pt-Re(1:1)/C preparado utilizando solução do sal precursor de amônio-per-rênico.

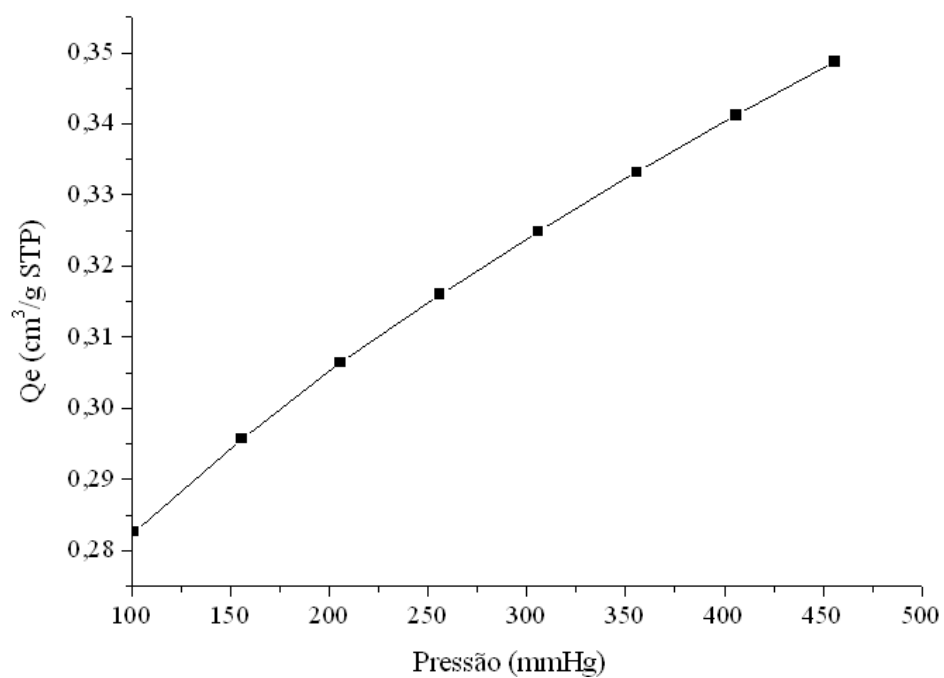


Figura A15. Isoterma de Langmuir resultante da caracterização para o catalisador Pt-Re(1:2)/C.

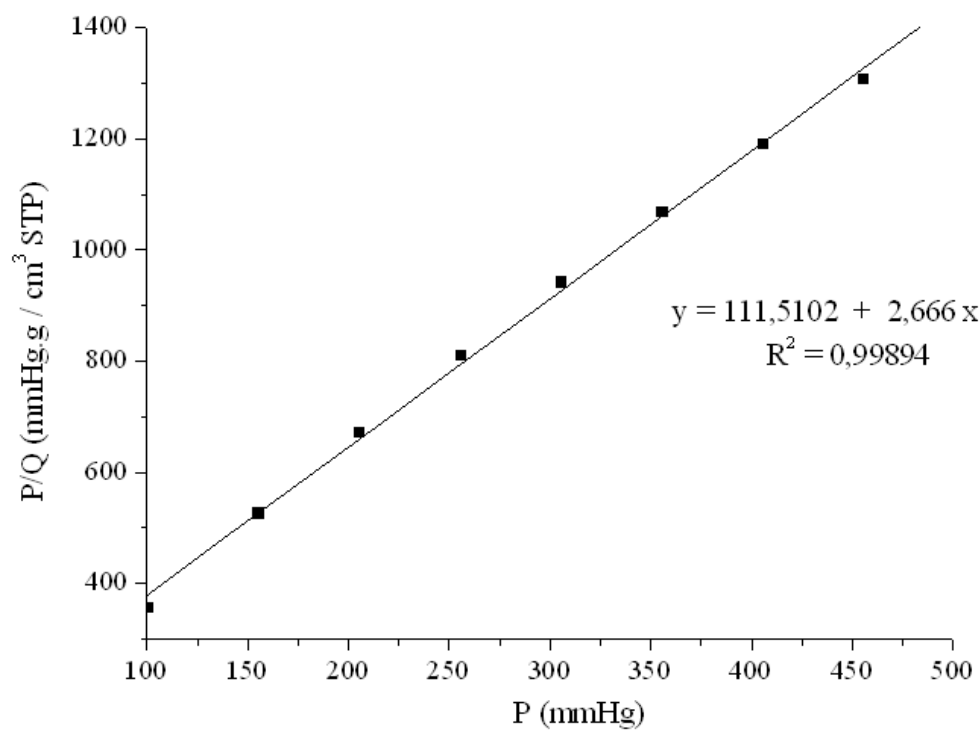


Figura A16. Linearização da isoterma de Langmuir para o catalisador Pt-Re(1:2)/C.

APÊNDICE B

Para quantificação da DTP-CO, primeiramente quantificou-se a área real do DTP de CO, pois sempre que o CO₂ é captado pelo espectrômetro de massas, surge um sinal de CO que também é reconhecido pelos pulsos. Isto é levado em consideração visto que há uma influência na área do TPD de CO. Um exemplo disso é mostrado na Figura B1:

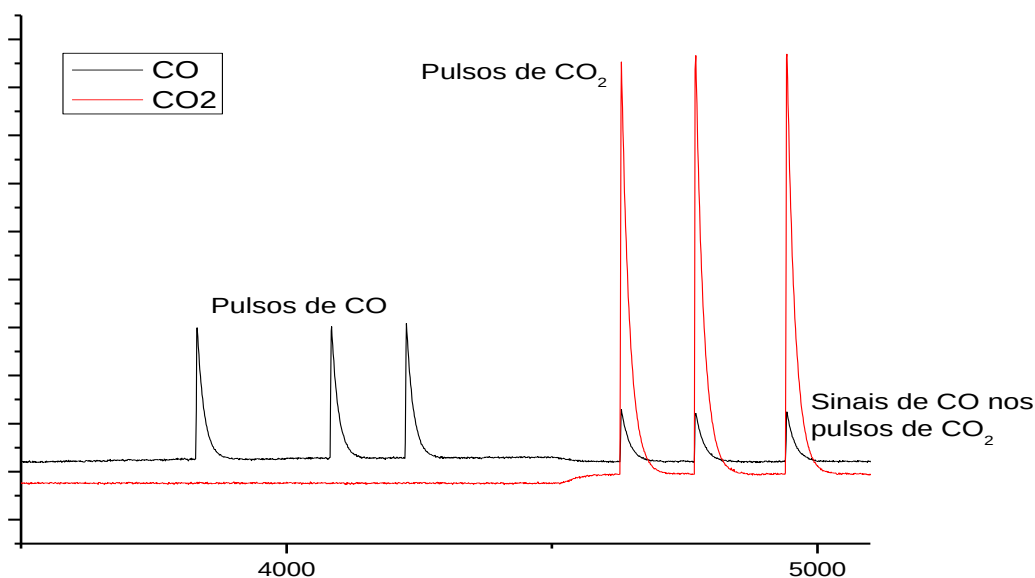


Figura B1. Presença de sinais de CO dos pulsos de CO₂.

Para correção deste, calculou-se primeiramente o fator de correção de acordo com a equação (1):

$$FC = \frac{\bar{A}_{CO}}{\bar{A}_{CO_2}} \quad (1)$$

Onde,

FC = fator de correção

$\bar{A}_{CO}$ = média das áreas dos pulsos de CO do CO₂

$\bar{A}_{CO_2}$ = média das áreas dos pulsos de CO₂

Com o fator de correção (FC), calculou-se a área real (A_{COreal}) dos picos de CO medidos durante a análise de TPD de acordo com a equação (2):

$$A_{CO_{real}} = A_{TPDCO} - (FC \cdot A_{TPDCO_2}) \quad (2)$$

Onde,

A_{TPDCO} = representa a área do CO obtida durante a análise.

A_{TPDCO_2} = representa a área do CO_2 obtida durante a análise.

Com a correção, vê-se o gráfico da seguinte forma:

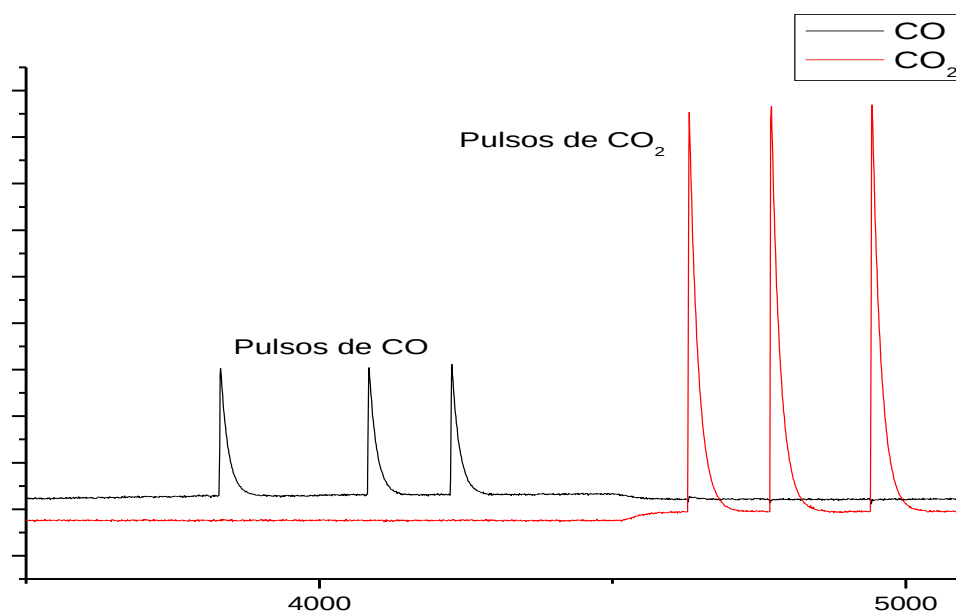


Figura B2. Ausência de sinais de CO dos pulsos de CO_2

Com as áreas já corrigidas, estas foram convertidas em números de mols. Assim, utilizou-se as áreas dos pulsos que foram injetados através do loop no final de cada análise.

$$P \cdot V = n_{loop} \cdot R \cdot T \quad (3)$$

Sendo o volume do loop igual a 0,001609 L, a pressão atmosférica de Uberlândia (0,978 atm) e a temperatura ambiente calculou-se o número de mols do loop para cada injeção:

$$n_{TPDH_2} = \frac{A_{TPDH_2}}{A_{PH_2}} \cdot n_{loop} \quad (4)$$

$$n_{TPDCO} = \frac{A_{TPDCO}}{A_{PCO}} \cdot n_{loop} \quad (5)$$

$$n_{TPDCO_2} = \frac{A_{TPDCO_2}}{A_{PCO_2}} \cdot n_{loop} \quad (6)$$

Com estes valores foi possível obter o número de mols dessorvidos por cada constituinte observado. Entretanto, como os gases não são injetados puros (2% H₂/Ar e 20% CO/He) foi utilizado o seguinte fator de correção (n^c_{TPDi}):

$$n_{TPDH_2}^c = 0,02 \cdot n_{TPDH_2} \quad (7)$$

$$n_{TPDCO}^c = 0,2 \cdot n_{TPDCO} \quad (8)$$

$$n_{TPDCO_2}^c = n_{TPDCO_2} \quad (9)$$

Com o número de mols corrigidos calculou-se a dispersão de acordo com a fórmula (10).

$$D = \frac{n_{TPDi}^c}{n_{m.a}} \quad (10)$$

Onde:

n^c_{TPDi} = número de mols real de cada injeção.

n_{m.a} = número de mols do metal ativo no catalisador.

APÊNDICE C

A Figura C1 mostra a curva de calibração obtida através do detector TCD para os gases CH_4 , H_2 e CO_2 a partir das áreas cromatográficas e a Tabela 1 demonstra os valores dos fatores de resposta obtidos através desta calibração.

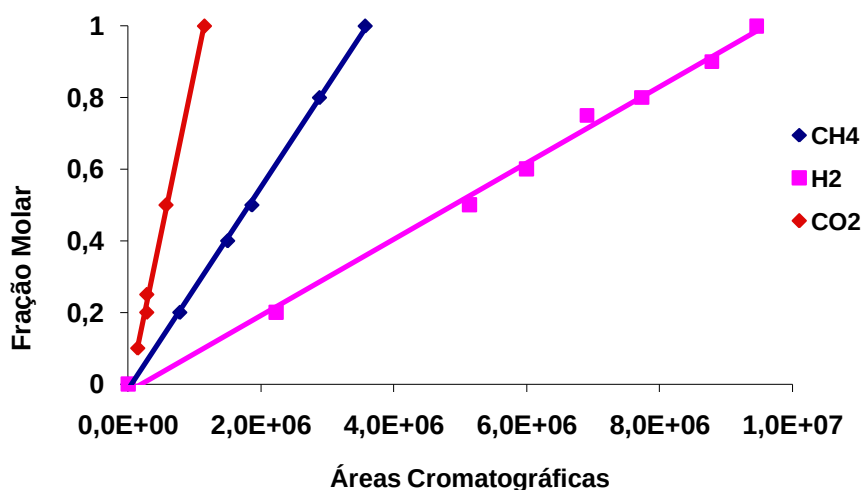


Figura C1. Curva de calibração para os gases CH_4 , H_2 e CO_2

Tabela 1: Fator de resposta para os gases CH_4 , H_2 e CO_2

Componentes	Fator	de
	Resposta	Correlação
CH ₄	2,816E-07	0,9993
H ₂	1,063E-07	0,9960
CO ₂	9,599E-07	0,9953

As Figuras C2 e C3 demonstram os cromatogramas obtidos pelo detector de condutividade térmica (TCD) e pelo detector de ionização de chama (FID) para os produtos da fase gasosa.

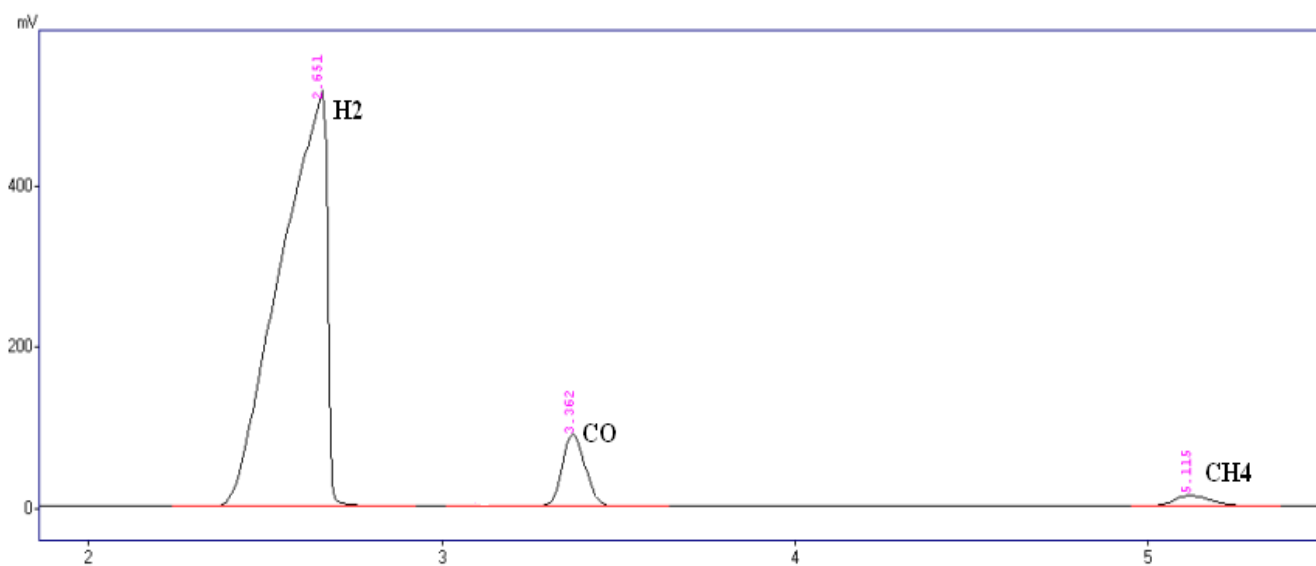


Figura C2. Picos obtidos durante cromatografia feita por TCD

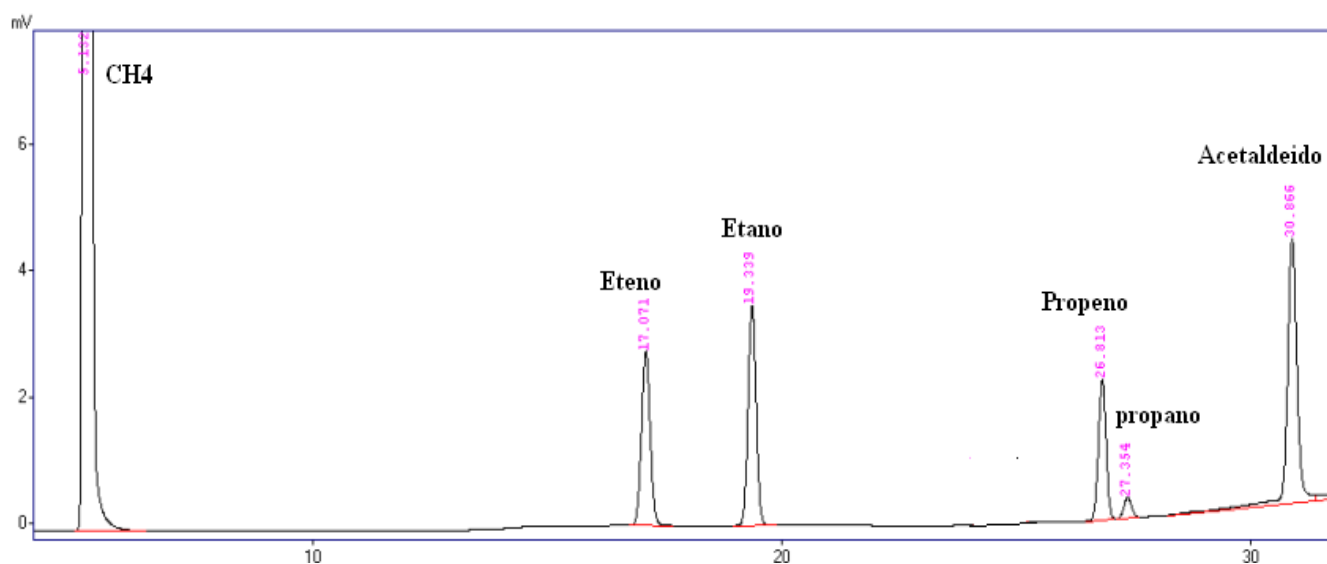


Figura C3. Picos obtidos durante cromatografia feita por FID

APÊNDICE D

Metodologia para a identificação e quantificação dos produtos obtidos a partir da reforma de glicerol utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Coluna

A coluna utilizada para a construção da curva de calibrações dos padrões e para as análises dos drenos foi a SUPELCOGEL C 610H designada para cromatografia de troca iônica para análise de ácidos orgânicos, carboidratos, alcoóis, açúcares e produtos de fermentação.

Características da coluna:

Dimensão: 30 cmx 7.8 mm

Tipo de empacotamento: poliestireno divinilbenzeno sulfonado

Forma iônica: H⁺

pH= 1-13

fase móvel comumente utilizada: 0,1% ácido fosfórico

Forno

O forno que comporta a coluna é da marca CTO-20A prominence e a temperatura pode variar de 25-85°C.

Detectores

O HPLC apresenta dois detectores acoplados, o detector de fotodiodo UV/VIS SPD-M20A Prominence com leituras de comprimento de onda que vão de 190 a 800 nm, e o detector de índice de refração RID-10 A.

Condições de análise do HPLC

Fase móvel: solução 0,1% de ácido fosfórico

Temperatura do forno: 50°C

Vazão da fase móvel: 0,7 mL/min.

Identificação dos produtos

Primeiramente injetou-se uma série de padrões dos possíveis produtos das reações, para observarmos o tempo de retenção de cada um deles, seguem na tabela 1 os possíveis produtos e os seus respectivos tempos de retenção:

Tabela D.1. Produtos e seus respectivos tempos de retenção.

Produto	Tempo de retenção
1,2-Propanodiol	15,12
1,3-Propanodiol	15,53
1,4- Butanodiol	18,90
Acetaldeído	16,07
Acetol	15,20
Acetona	19,60
Acroleína	22,45
Etanol	18,88
Etilenoglicol	14,24
Formaldeído	17,30
Gliceraldeído	10,26
Glicerol	12,03
Glicocaldeído	11,15
Metanol	16,67
Propanol	24,08
Sorbitol	9,42
1,2- Butanodiol	18,35
Ácido acético	13,44

Curvas de calibração dos produtos

Utilizando como exemplo o glicerol e 1,2-propanodiol, primeiramente preparou-se soluções de 80%, 60%, 40%, 20%, 5% e 1% e a partir destas diluiu-se 1g de cada para 50 mL e calculou-se a fração mássica de cada solução. Estas foram analisadas por CLAE para obtenção da área, a qual foi utilizada juntamente com a fração mássica para obtenção da curva de calibração. Todas as soluções para calibração foram feitas da mesma forma. Segue abaixo os exemplos para obtenção da curva de calibração e fator de resposta.

Tabela D.2. Valores para obtenção da curva de calibração do glicerol.

Fração mássica	Área
0,000858	273.223,30
0,001457	463.441,70
0,00275	1.164.632,30
0,0145	5.140.324,20
0,0264	9.209.198,80

Utilizando a fração mássica e a área cromatográfica obteve-se a curva de calibração como mostra a Figura D1:

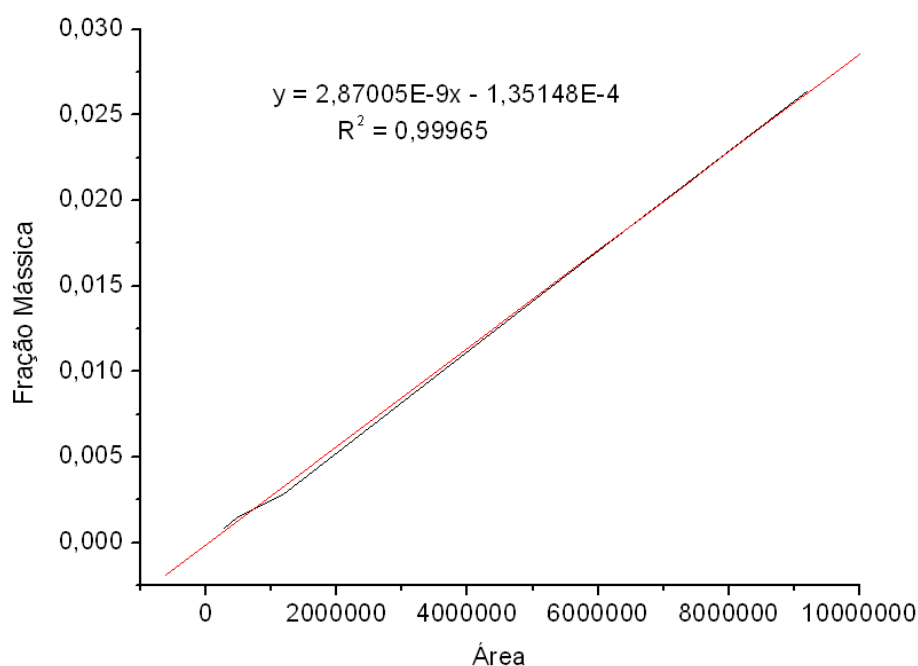


Figura D1. Curva de calibração do glicerol.

Tabela D.3. Valores para obtenção da curva de calibração do 1,2-propanodiol.

Fração mássica	Área
0,000223	84.350,90
0,00116	394.000,30
0,00461	1.514.816,70
0,00858	2.644.476,60
0,01402	4.218.877,00
0,01749	5.073.325,10

Utilizando a fração mássica e a área cromatográfica obteve-se a curva de calibração para o 1,2-propanodiol como mostra a Figura D2:

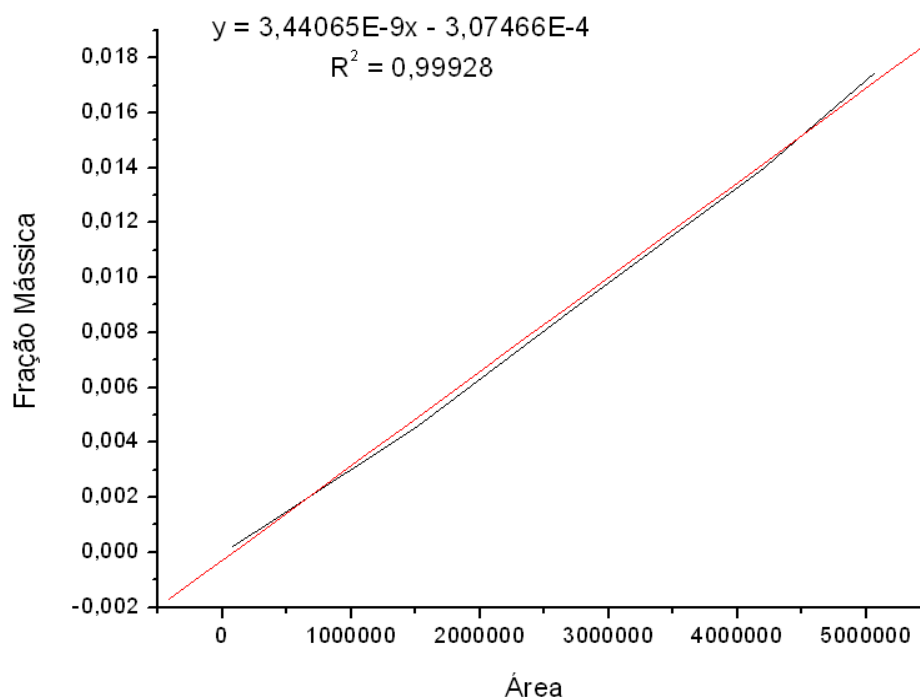


Figura D2. Curva de calibração do glicerol.

Desta forma, o coeficiente angular da reta gerada é o valor do fator de resposta (f_i) utilizado para os cálculos demonstrados no capítulo 3 item 3.5.1.

Os gráficos abaixo mostram os resultados dos cromatogramas obtidos a partir da análise das amostras dos catalisadores monometálicos e bimetálicos. Em todos os cromatogramas podemos verificar a presença de picos ainda não quantificados (e identificados), os quais foram identificados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

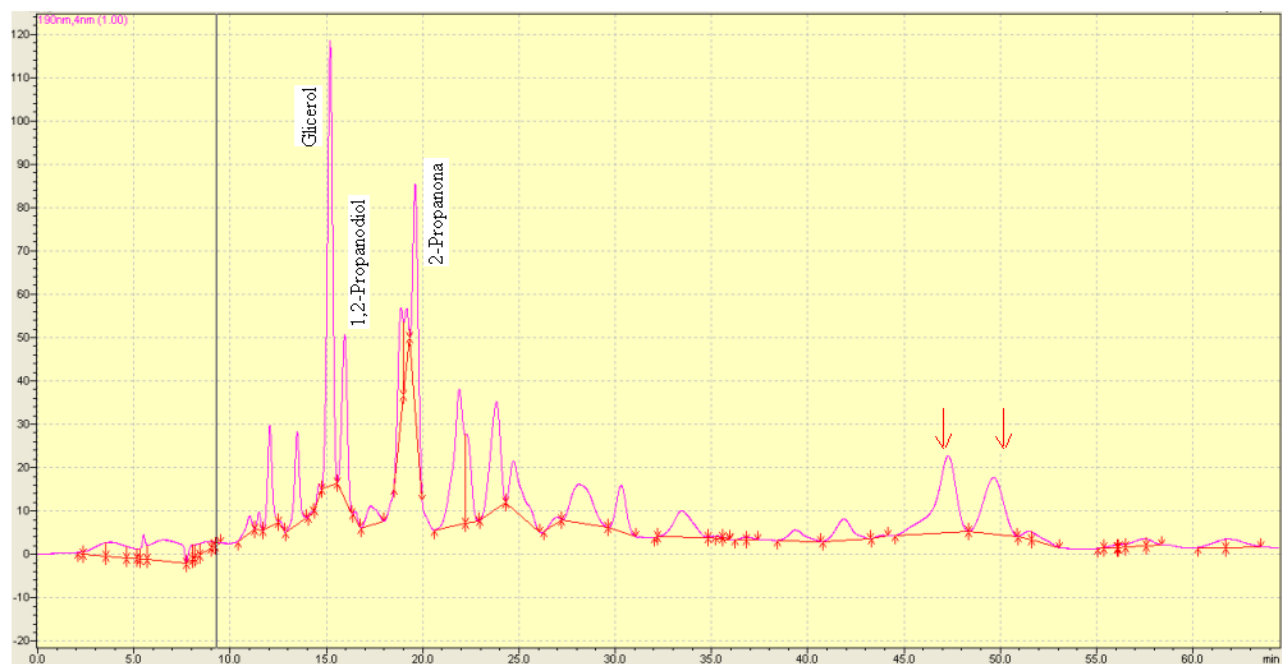


Gráfico D1. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt/C em vazão 0,03mL.min⁻¹.

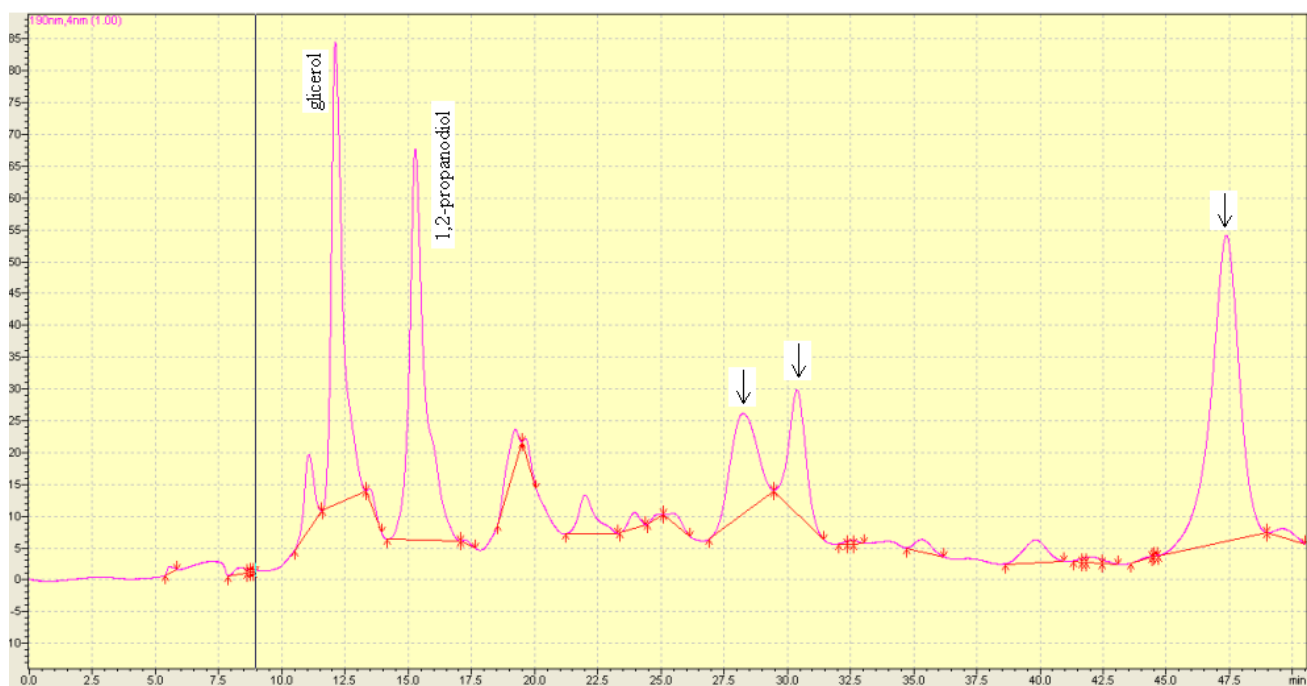


Gráfico D2. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt/C em vazão 0,05 mL.min⁻¹.

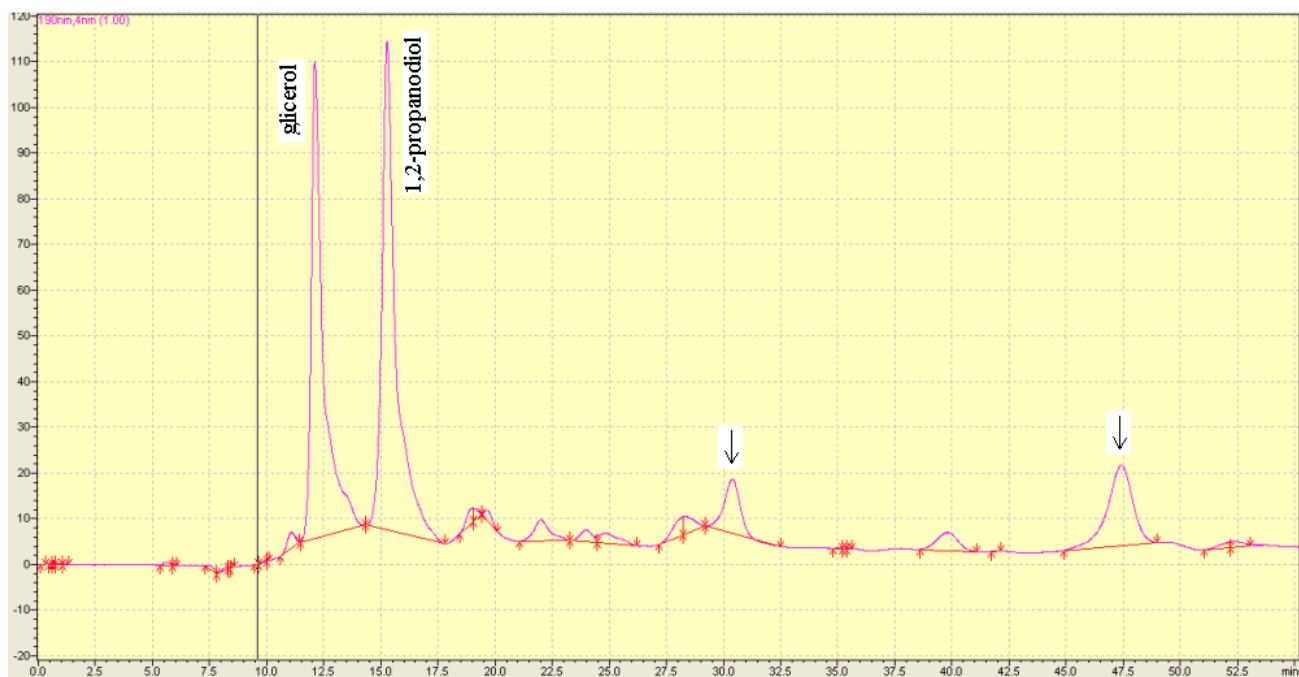


Gráfico D3. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt/C em vazão $0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

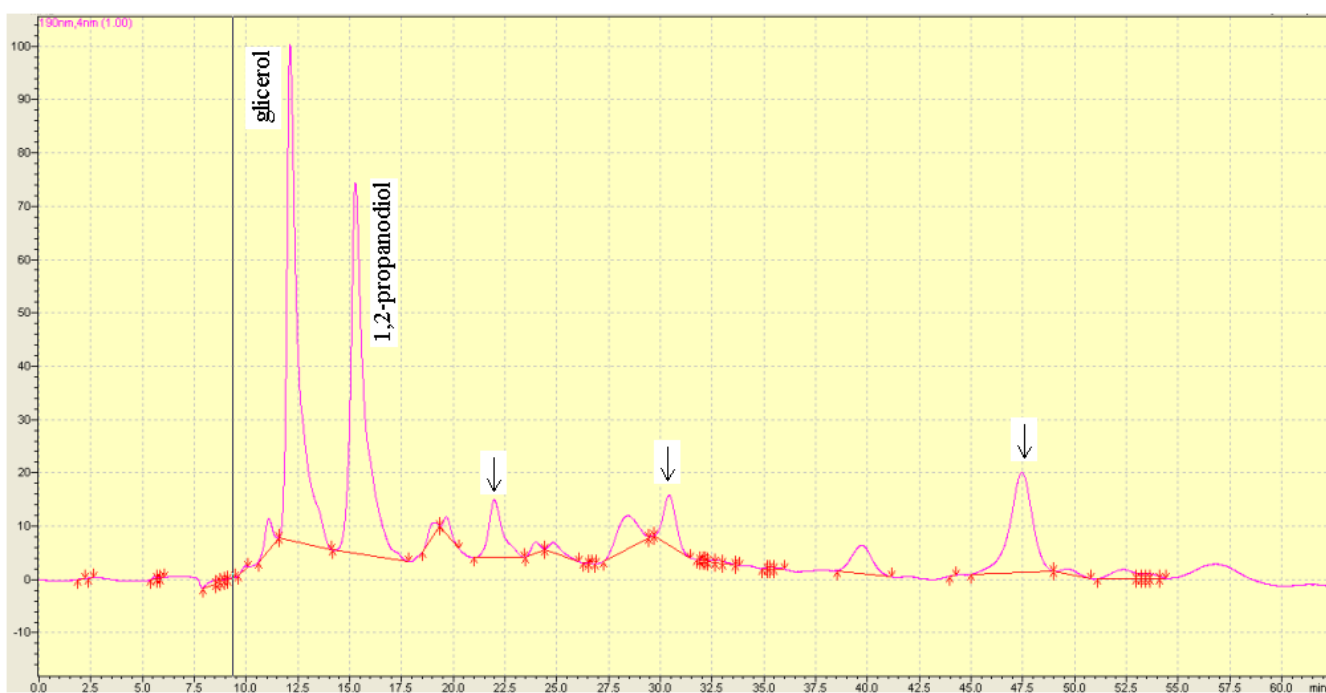


Gráfico D4. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(2:1)/C em vazão $0,03 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

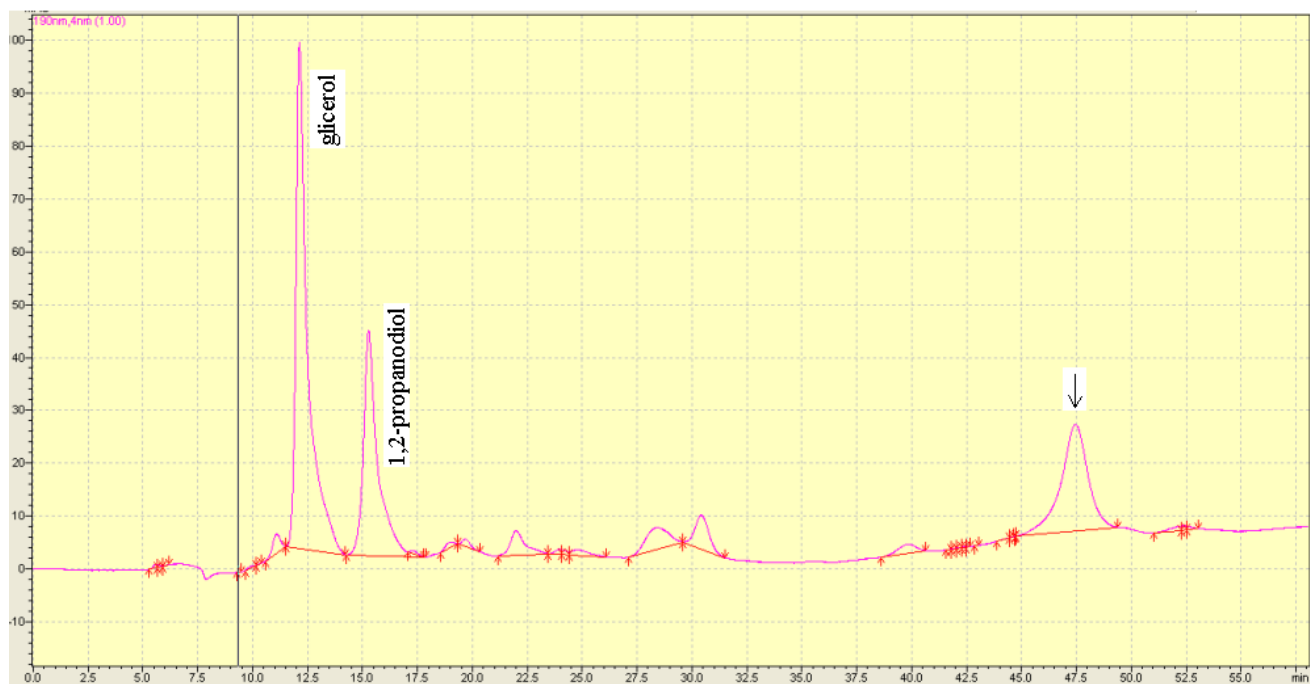


Gráfico D5. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(2:1)/C em vazão 0,05 mL.min⁻¹.

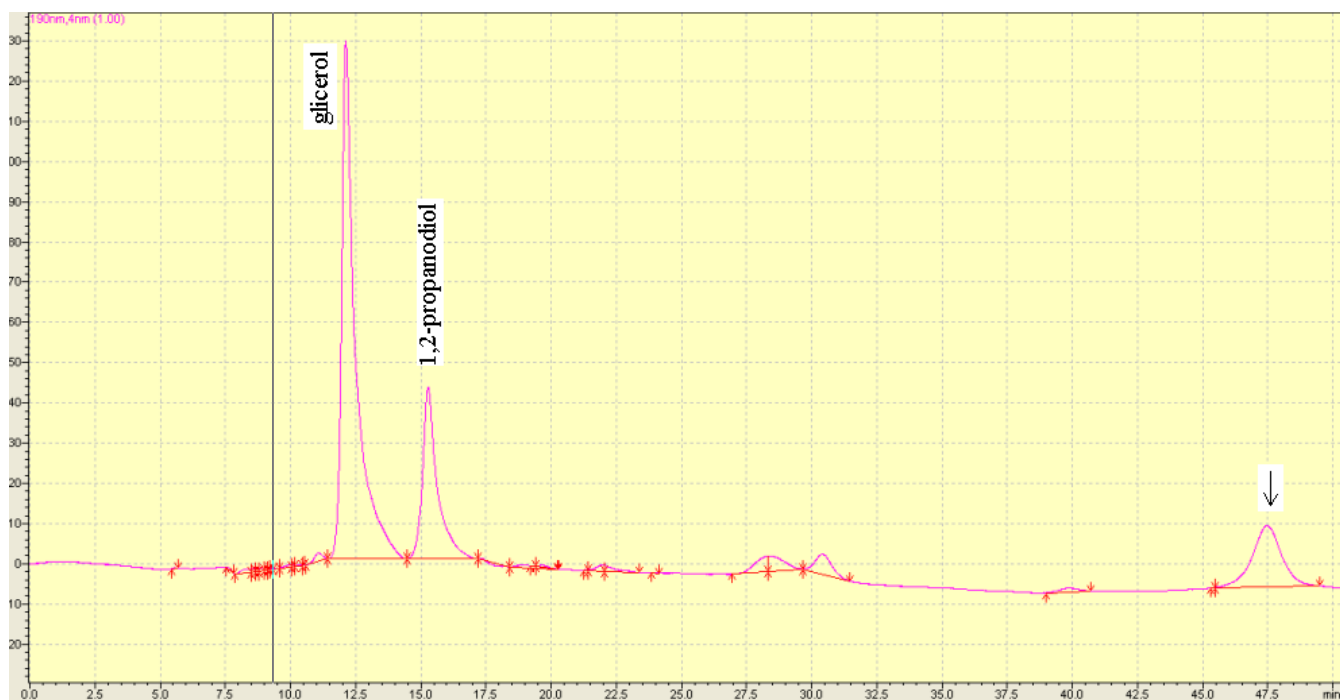


Gráfico D6. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(2:1)/C em vazão 0,1 mL.min⁻¹.

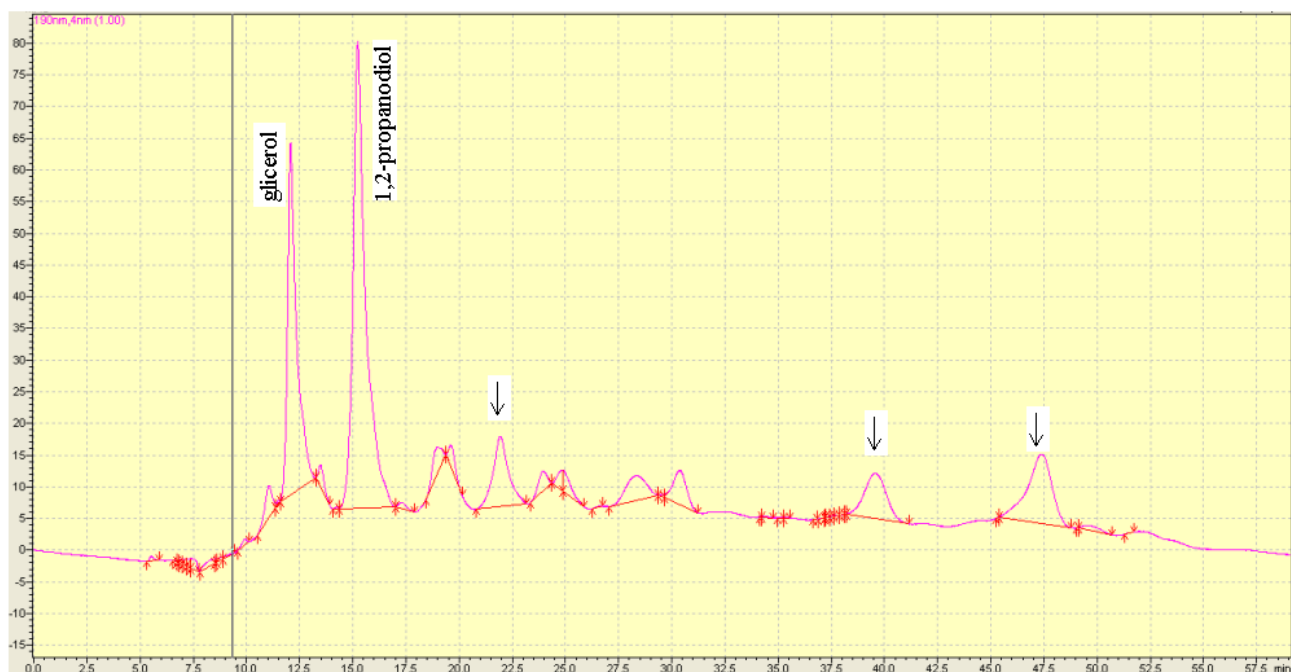


Gráfico D7. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(1:1)/C em vazão 0,03 mL.min⁻¹.

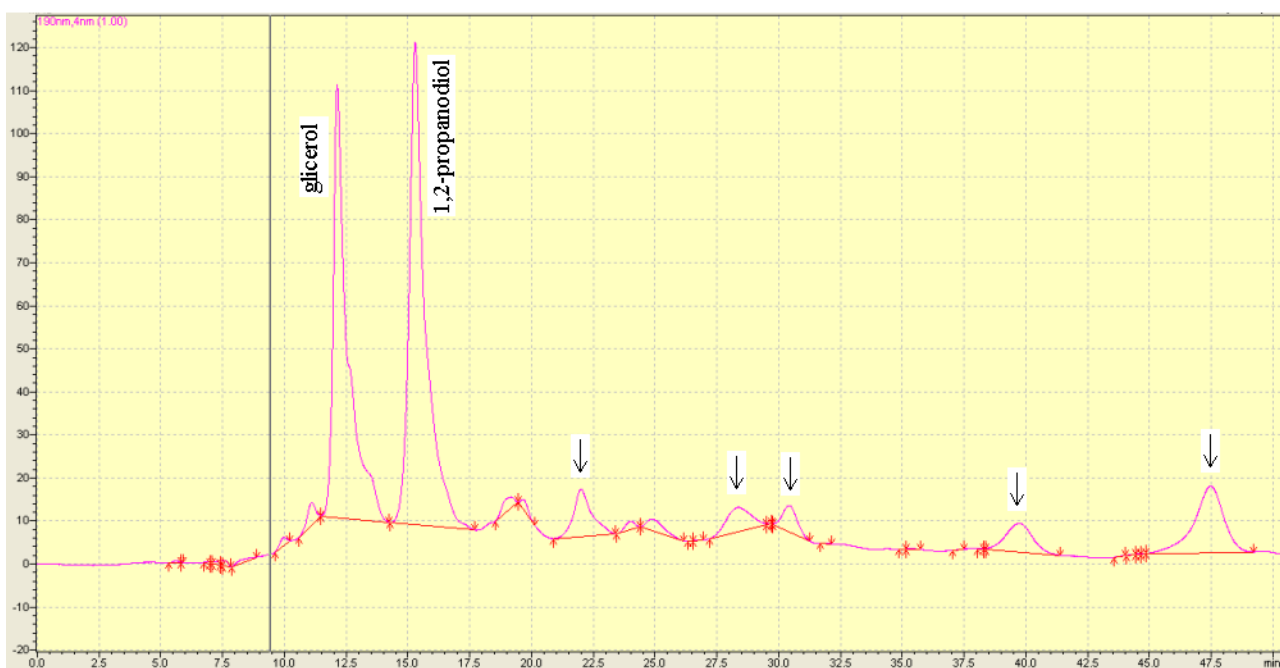


Gráfico D8. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(1:1)/C em vazão 0,05 mL.min⁻¹.

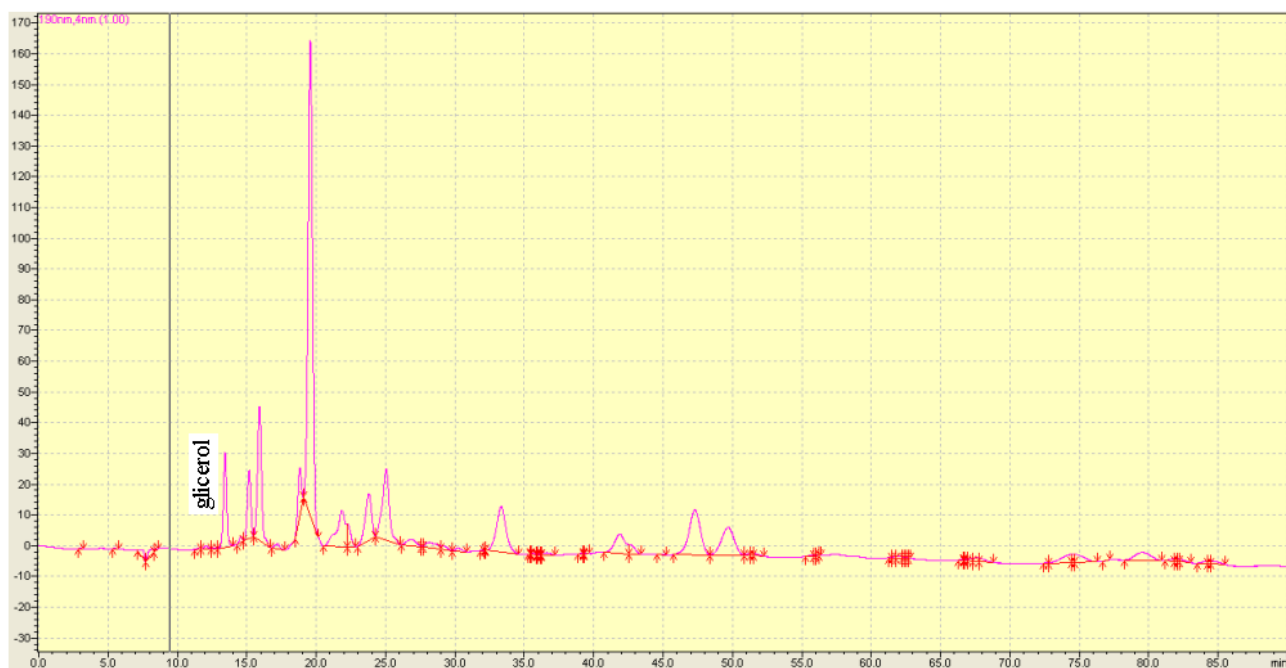


Gráfico D9. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(1:2)/C em vazão 0,03 mL.min⁻¹.

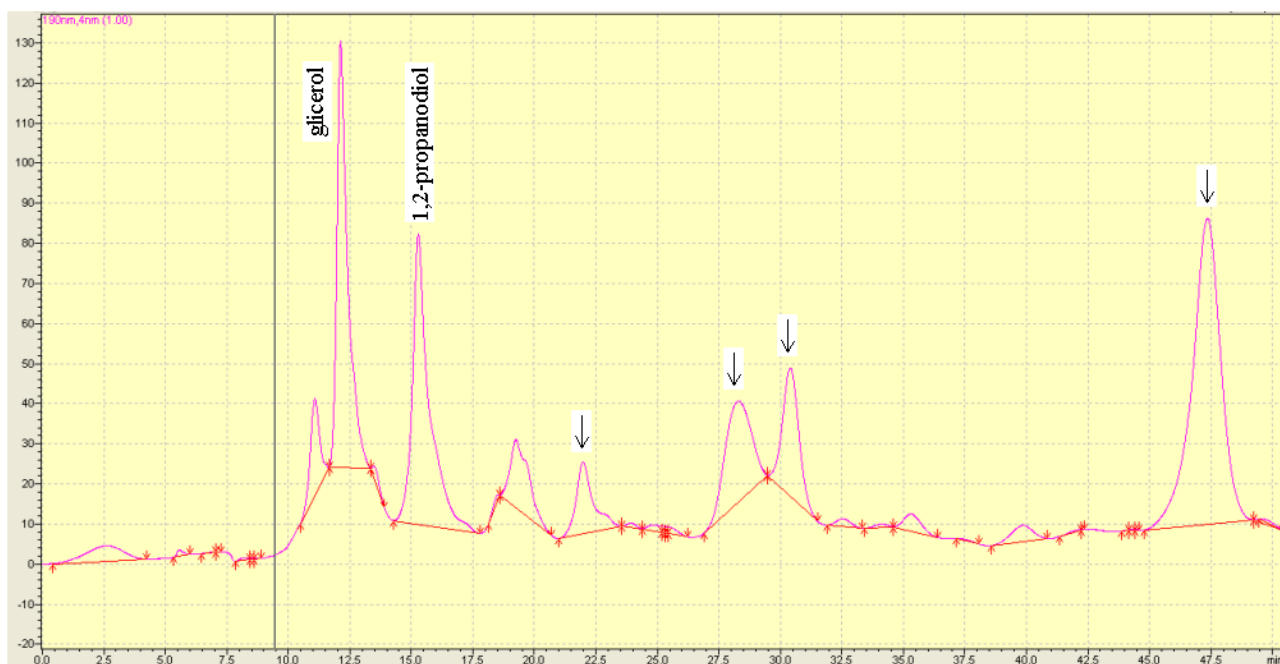


Gráfico D10. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(1:2)/C em vazão 0,05 mL.min⁻¹.

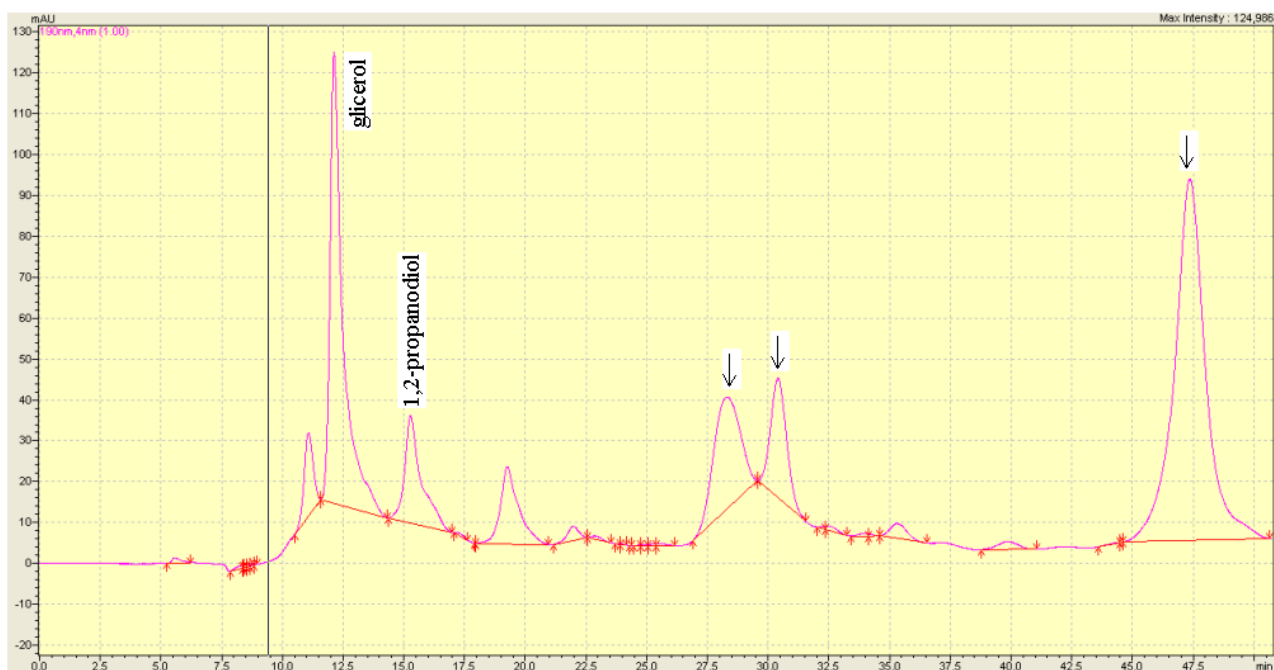


Gráfico D11. Cromatograma de HPLC para amostra de fase aquosa do catalisador Pt-Re(1:2)/C em vazão 0,1 mL.min⁻¹.

Metodologia para análise qualitativa dos produtos obtidos a partir da reforma de glicerol utilizando Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrometro de Massas (GCMS).

Como nos cromatogramas de CLAE há alguns picos que não foram identificados. Portanto, fez-se uma análise qualitativa utilizando cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GCMS) para identificação dos possíveis produtos. De acordo com essa análise os principais produtos são mostrados nas Tabelas abaixo:

Tabela D4. Principais produtos da fase aquosa obtida a partir da análise qualitativa por GCMS utilizando catalisadores de 5% Pt/C e bimetálicos de Pt-Re(2:1)/C, Pt-Re(1:1)/C e Pt-Re(2:1)/C

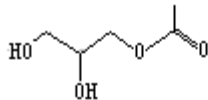
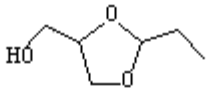
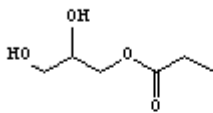
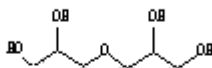
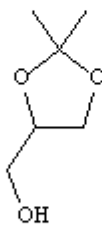
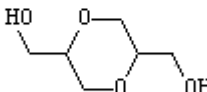
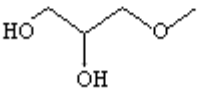
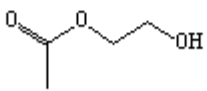
 1-acetato-1,2,3-propanotriol	 2-etil-4-metanol-1,3-dioxolano
 alfa-monopropionico	 diglicerol
 2,2-dimetil-4-metanol-1,3-dioxolano	 2,5-dimetanol-p-dioxane
 3-metóxi-1,2-propanodiol	 monoacetato-1,2-etanodiol

Tabela D5. Principais produtos da fase oleosa obtida a partir da análise qualitativa por GCMS utilizando catalisadores de 5% Pt/C e Pt-Re(1:2)/C.

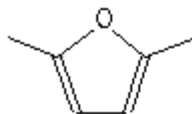
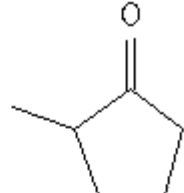
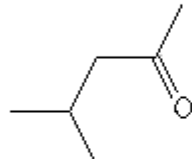
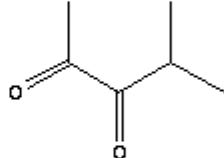
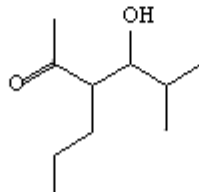
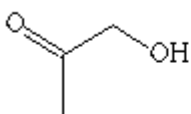
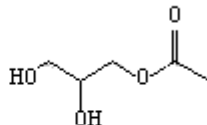
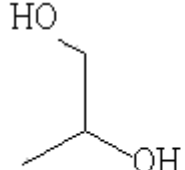
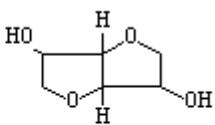
 2,5-dimetilfurano	 2-metil-ciclopentanona
 metil-isobutil-cetona	 4-metil-2,3-pentanodiona
 4-hidroxi-5-metil-3-propil-2-hexanona	

Tabela D6.Principais produtos identificados pelo GCMS da reação utilizando catalisadores de Re/C.

 acetol	 monoacetato-1,2,3-propanotriol
 1,2-propanodiol	 Isosorbide