UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA REFORMA A VAPOR DO GLICEROL EM CATALISADORES Pt/C - EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA DE Pt E DO pH DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO

Douglas Ferreira Martins

Uberlândia – MG
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA REFORMA A VAPOR DO GLICEROL EM CATALISADORES Pt/C - EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA DE Pt E DO pH DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO

Douglas Ferreira Martins

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 – MG
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M386c Martins, Douglas Ferreira, 1984-
Contribuição ao estudo da reforma a vapor do glicerol em catalisadores Pt/C : efeito do tamanho da partícula de Pt e do pH da solução de alimentação / Douglas Ferreira Martins. - 2009.
91 f. : il.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

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

1. Catálise - Teses. 2. Glicerina - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 544.47

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): DOUGLAS FERREIRA MARTINS

NÚMERO DE MATRÍCULA: 90471

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

"Contribuição ao estudo da reforma a vapor do glicerol em catalisadores Pt/C – Efeito do tamanho da partícula de Pt e do pH da solução de alimentação"

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. RICARDO REIS SOARES

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1E, no Campus Santa Mônica, no dia 18 de setembro de 2009, às 14:30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:	ASSINATURA:
Prof. Dr. Ricardo Reis Soares (IQUFU)	
Prof. Dr. Robson Souza Monteiro (Catalysis Consultoria)	
Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho (IQUFU)	

Uberlândia, 18 de setembro de 2009.

Um agradecimento especial...

Aos meus pais Francisco Carlos Costa Martins, Suely Rita Ferreira Martins e a minha querida irmã Poliane Ferreira Martins a quem dedico este trabalho. Vocês que, de forma humilde me ensinaram a vencer, respeitar e a assumir compromissos com responsabilidade, sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado acreditando em mim, e com palavras não consigo expressar todo o imenso carinho e amor que sinto por vocês. A todos os meus familiares, que mesmos distantes me deram força e torceram para que eu conquistasse os meus objetivos.

Muito obrigado! Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pela benção da vida e por sempre estar me amparando nos momentos de dificuldade, capacitando-me a seguir com esperança, paciência e dedicação.

Ao **Profª Dr. Ricardo Reis Soares**, pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo, **Marcos Nogueira Napolitano**, pela atenção, paciência e empenho em me ensinar a trabalhar com os equipamentos do laboratório necessários para realização dos experimentos.

Ainda, com uma grande importância menciono todos meus amigos do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) pela imensa contribuição na conclusão deste trabalho e também pelo simples fato de tornarem os dias difíceis, alegres e divertidos. A todos vocês, a minha sincera gratidão. Vocês fazem parte desta conquista.

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

À **Petrobrás** pelo financiamento deste projeto.

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

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS..... iii

LISTA DE FIGURAS.....v

LISTA DE TABELAS vi

LISTA DE ABREVIATURAS.....vii

RESUMO.....viii

1 – INTRODUÇÃO.....01

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....04

2.1 – Histórico do glicerol.....04

2.2 – Formas de obtenção do glicerol.....06

2.2.1 – Biodiesel.....06

2.2.2 – Fermentação.....06

2.2.3 – Carboidratos.....08

2.3 – Novas propostas para a utilização do glicerol.....08

2.4 – Aspectos cinéticos e mecanisticos da reforma do glicerol e outros polióis.....09

2.4.1 – Aplicação de catalisadores.....09

2.4.2 – Mecanismos da reação.....15

3 – MATERIAS E MÉTODOS.....21

3.1 – Matéria-prima e equipamentos.....21

3.1.1 – Reagentes para testes catalíticos.....21

3.1.2 – Reagente para preparação de catalisadores.....21

3.1.3 – Gases utilizados.....21

3.1.4 – Equipamentos.....22

3.2 – Preparação de catalisadores.....22

3.2.1 – Suporte.....22

3.2.2 – Método de preparação.....22

3.3 – Caracterização de catalisador.....23

3.3.1 – Quimissorção de monóxido de carbono.....23

3.4 – Testes catalíticos – Reforma gasosa do glicerol.....25
3.4.1 – Descrição do sistema utilizado na reforma gasosa do glicerol.....26
3.4.2 – Procedimentos experimentais dos testes catalíticos.....27
3.4.2.1 – Ativação do catalisador – redução.....27
3.4.2.2 – Inicio da reação.....27
3.4.2.3 – Condições cromatográficas empregadas na avaliação catalítica.....28
3.4.3 – Metodologia de cálculo.....30
4 – REULTADOS E DISCUSSÃO.....36
4.1 – Quimissorção de monóxido de carbono.....36
4.2 – Testes catalíticos.....37
4.2.1 – Efeito do tamanho de partícula.....37
4.2.2 – Efeito do pH.....40
4.2.4 – Efeito da temperatura.....49
4.3 – Mecanismos 56
5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....58
5.1 – Conclusão.....58
5.2 – Sugestões.....59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....60
APÊNDICE A.....63
APÊNDICE B.....66
APÊNDICE C.....67
APÊNDICE D.....68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Projeção global para a produção de glicerol.....02

Figura 2 – Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.....04

Figura 3 – Principais setores industriais de utilização da glicerina.....05

Figura 4 – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.....06

Figura 5 – Possíveis rotas químicas para utilização do glicerol.....09

Figura 6 – Freqüência de reação (TOF) em função da temperatura para os catalisadores Pt/C (▲), Pt–Re(10:1)/C (●), Pt–Re (1:1)/C (■), and Pt–Re (1:2)/C (♦).....11

Figura 7 – Seletividade de carbono versus temperatura e pressão para conversão de glicerol sob catalisador Pt-Re/C (1:1).....12

Figura 8 – Conversão de glicerol sob (a) Ru/C e (b) Pt/C na ausência e presença de base.....14

Figura 9 – Mecanismo sugerido para explicar a quebra das ligações C – C e C – O durante a hidrogenóllise do glicerol.....14

Figura 10 – Mecanismos reacionais para produção de H_2 e alcanos através de hidrocarbonetos oxigenados.....16

Figura 11 – Desidrogenação do sorbitol catalisada pelo sitio ativo do catalisador.....17

Figura 12 – Equilíbrio ceto-enol catalisado pela base.....17

Figura 13 – Aldolização reversa catalisada por uma base.....17

Figura 14 – Desidratação da glicerina.....18

Figura 15 – Possível esquema mecanístico para a hidrogenólise do glicerol.....18

Figura 16 – Tipos de isotermas de adsorção.....23

Figura 17 – Esquema da unidade Experimental.....26

Figura 18 – Esboço da curva de calibração obtida para cada composto a uma vazão (v_0) pré-determinada, com diferentes frações mássicas a cada injeção.....30

Figura 19 – Esboço da curva de calibração obtida para cada composto injetado, com massa e fração mássica conhecida.....32

Figura 20 – Conversão gasosa na avaliação do efeito do teor de Pt. Com os catalisadores 20, 10, 5, 3, 2, 1 e 0,5% Pt/C, pressão 1atm, temperatura 350°C e WHSV 33 min^{-1}.....36

Figura 21 – Conversão líquida e gasosa na avaliação do efeito do WHSV. Catalisador 5% Pt/C(Etek), pressão 1atm, pH 6,5 e temperatura 350°C.....42

Figura 22 – Conversão líquida e gasosa de glicerol na avaliação do efeito do pH. Ccatalisador 5% Pt/C Etek, pressão 1atm, temperatura 350°C e WHSV 33min^{-1}.....44

Figura 23 – Conversão líquida e gasosa de glicerol na avaliação do efeito do pH. Catalisador 2% Pt/C , pressão 1atm, temperatura 350°C e WHSV 33min^{-1}.....47

Figura 24 – Conversão líquida e gasosa na avaliação do efeito da Temperatura. Catalisador 5% Pt/C, pressão 1 atm, WHSV 33min^{-1}. (A) pH = 10, (B) pH = 6,5 e (C) pH = 3.....50

Figura 25 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 20% Pt/C.....62

Figura 26 – Linearização da isoterma para o catalisador 20% Pt/C.....62

Figura 27 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 10% Pt/C.....63

Figura 28 – Linearização da isoterma para o catalisador 10% Pt/C.....63

Figura 29 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 5% Pt/C.....64

Figura 30 – Linearização da isoterma para o catalisador 5% Pt/C.....64

Figura 31 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 2% Pt/C.....65

Figura 32 – Linearização da isoterma para o catalisador 2% Pt/C.....65

Figura 33 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 1% Pt/C.....66

Figura 34 – Linearização da isoterma para o catalisador 1% Pt/C.....66

Figura 35 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 0,5% Pt/C.....67

Figura 36 – Linearização da isoterma para o catalisador 0,5% Pt/C.....67

Figura 37 – Curva de calibração para os gases CH_4, H_2 e CO_2.....68

Figura 38 – Picos obtidos durante cromatografia feita por TCD.....69

Figura 39 – Picos obtidos durante cromatografia feita por FID.....69

Figura 40 – Picos obtidos durante cromatografia feita por FID.....70

Figura 41 – Curvas de deteminação da Ea para CO em diferentes teores Pt/C (catalisadores comerciais).....71

Figura 42 – Curvas de deteminação da Ea para CO em diferentes teores Pt/C (catalisadores de laboratório).....72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias-primas empregadas para produção via fermentativa do glicerol.....07

Tabela 2 – Dados experimentais da conversão de glicerol em gás de síntese sob várias condições.....10

Tabela 3 – Influencia da temperatura para várias condições de pH e pressão de hidrogênio.....16

Tabela 4 – Resultado de quimissorção de CO com ativação a 350°C.....35

Tabela 5 – Conversão (%) da Fase líquida $(X_G)_{FL}$, Fase gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de carbono $(X_G)_{T1}$, Total de glicerol $(X_G)_{T2}$ e razão H_2/CO.....37

Tabela 6 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).....38

Tabela 7 – Resultados de tamanho de partícula relacionados com TOFs de conversão de glicerol para fase gasosa e líquida e energia de ativação para CO.....39

Tabela 8 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO.....42

Tabela 9 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).....42

Tabela 10 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO, seletividade para H_2 (S_{H2}).....44

Tabela 11 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).....45

Tabela 12 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO.....47

Tabela 13 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).....48

Tabela 14 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO.....50

Tabela 15 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).....51

LISTA DE ABREVIATURAS

Acet – Acetaldeído

A – Área cromatográfica

$\mathbf{A_m}$ – área superficial ocupada por um átomo, (m^2)

A_g – Área seccional de átomo adsorvido ativo, (m^2)

C2 = - Etileno

C2 – Etano

C3 = - Propeno

C3 – Propano

dp – Tamanho de partícula

D – Dispersão metálica, (%)

Ea – Energia de Ativação [kJ/mol]

EG – Etilenoglicol

f_i – Fator de resposta

Ft – Fluxo molar total

Fi – Fluxo molar para o componente i

FID – Detector de ionização de chama

F_s – Fator estequiométrico

gcat – grama de catalisador

GL – Glicerol

$M_{\%}$ **–** Percentagem de massa atômica do metal no catalisador;

mi – massa do componente i (g)

mt – massa total (g)

$\mathbf{m_{solução}}$ – vazão mássica da solução de glicerol ($g.min^{-1}$)

m – massa de catalisador, (g)

met – metanol

Ns – Quantidade de metal presente na superfície do catalisador

NT – Quantidade total de metal presente no catalisador

n – estequiometria de quimissorção (átomos de metal:átomos de CO)

$\mathbf{N_a}$ – número de Avogadro

n_a – Número de mols de gás adsorvido, (cm^3/g)

Nsítios – Número de sítios metálicos disponíveis para reação

$\mathbf{n_{ci}}$ – Número de carbonos presente em cada composto

PG – Propilenoglicol

S – Seletividade global (%)

TCD – Detector de condutividade térmica

TOF – Freqüência de reação (min^{-1})

$\mathbf{V_m}$ – Volume de CO na monocamada quimissorvida, (cm^3)

$V_{mo}l$ – Volume molar;

$\mathbf{(X_G)FL}$ – Conversão de glicerol para fase líquida (%)

$\mathbf{(X_G)FG}$ – Conversão de glicerol para fase gasosa (%)

$\mathbf{(X_G)T1}$ – Conversão total calculada em base de carbono (%)

$\mathbf{(X_G)T2}$ – Conversão total calculada em base de glicerol (%)

WHSV – Velocidade espacial

W_a – Massa atômica do metal, (g/mol)

yi - Fração molar

RESUMO

Com o aumento da produção de biodiesel, espera-se que grandes quantidades de glicerol estejam disponíveis no mercado a preços razoáveis. Logo, é relevante e promissor a busca de processos que levem o glicerol a produtos de valor agregado. Além disso, o glicerol é considerado uma das 12 moléculas-chaves mais promissoras a serem usadas em futuras bio-refinarias. Neste sentido, esta dissertação teve como objetivo principal contribuir para um melhor entendimento da reação de reforma a vapor do glicerol utilizando catalisadores de platina suportados em carbono. Tal sistema vem sendo usado ultimamente como um excelente provedor de gás de síntese a temperaturas baixas, que, integrado a outros sistemas catalíticos, pode produzir hidrogênio (com WGS) e combustível líquido (com SFT) em um único reator. Nesta dissertação, avaliou-se o efeito do tamanho de partícula de platina e o pH da solução de alimentação na reação de reforma a vapor do glicerol. Para este estudo, utilizou-se catalisadores comerciais da Basf (E-Tek) suportados em carbono (Vulcan X-72), contendo 5,0, 10,0 e 20,0%, em peso de Pt, e catalisadores contendo 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0, % em massa de Pt, suportados no mesmo tipo de carbono. Estes catalisadores foram preparados em laboratório, via impregnação seca de solução aquosa de ácido hexacloroplatínico seguida de secagem em estufa a 120 °C durante 12 horas. Os catalisadores preparados e comerciais foram caracterizados através da técnica de quimissorção volumétrica de CO para obtenção do número de sítios ativos disponíveis, dispersão e tamanho médio da partícula metálica. Para esta caracterização, os catalisadores foram ativados utilizando o mesmo procedimento que é feito antes dos testes catalíticos, ou seja, elevação da temperatura a 1 °C/min até 350 °C sob fluxo de H_2 ultra puro, permanecendo nesta durante 2 horas. Estes catalisadores foram avaliados nas reações de reforma gasosa de glicerol à pressão atmosférica, variando-se a temperatura de reação (275-350ºC), o tempo de residência médio (WHSV = 33, 66, 99 min-1) e o pH da solução aquosa de glicerol (30% em peso) de alimentação. O pH foi modificado, atingindo valores de 3 e 10, adicionando ácido (HNO_3) ou base (NH_4OH) inorgânicos, respectivamente, à solução aquosa, quase neutra (pH = 6,5), de 30% em massa de glicerol. Os resultados mostraram que a reação de hidrogenólise do glicerol é sensível à estrutura, tanto para atividade como para seletividade. Em outras palavras, a taxa de reação e a seletividade a produtos de degradação/decomposição (rupturas de ligações C-C), principalmente gás de síntese, aumentaram com o tamanho da partícula metálica. Enquanto que, acetol, produto formado pela cisão preferencial da ligação C-O (via desidratação) em relação a C-C, é preferencialmente formado quando partículas pequenas estão presentes.. Os testes

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

Palavras-chave: reforma catalítica, glicerol, tamanho de partícula, pH, gás de síntese.

ABSTRACT

With the increase in biodiesel production, it is expected that large quantities of glycerol are available on the market at reasonable prices. It is moreover relevant and promising to search for processes that lead to the glycerol value-added products. Furthermore, glycerol is considered one of the 12 key molecules most promising for use in future bio-refineries. In this sense, this dissertation aimed to contribute to a better understanding of the reaction of steam reforming of glycerol using platinum catalysts supported on carbon. This system has been used lately as an excellent provider of synthesis gas at low temperatures, which, integrated with other catalytic systems, can produce hydrogen (with WGS) and fuel (to SFT) in a single reactor. In this thesis, we evaluated the effect of particle size of platinum and the pH of the feed solution in the reaction of steam reforming of glycerol. For this study, we used commercial catalysts BASF (E-Tek) supported on carbon (Vulcan X-72), containing 5,0, 10,0 and 20,0% by weight of Pt catalysts containing 0,5, 1,0, 2,0 and 3,0% by weight of Pt, supported the same type of carbon, but prepared in the laboratory, via dry impregnation of aqueous solution of hexacloroplatinium followed by drying at 120 ° C for 12 hours. The prepared and commercial catalysts were characterized by the technique of volumetric chemisorption of CO to obtain the number of active sites available, dispersion and average size of the metal particle. For this characterization, the catalysts were activated using the same procedure that is done before the catalytic tests, or raising the temperature to 1°C/min to 350°C under a flow of ultra pure H_2, staying in for 2 hours. These catalysts were evaluated for the reforming reactions of glycerol gas at atmospheric pressure, varying the reaction temperature (275-350 °C), the mean residence time (WHSV = 33, 66, 99 min^{-1}) and pH of the aqueous solution glycerol (30% by weight) of food. The pH was modified, reaching values of 3 and 10, adding acid (HNO_3) or base (NH_4OH) compounds, respectively, in aqueous, near neutral (pH = 6,5) of 30% by weight of glycerol. The results showed that the reaction of hydrogenolysis of glycerol is sensitive to the structure, both for activity and for selectivity. In other words, the reaction rate and selectivity to products of degradation / decomposition (breaks C – C bonds), mainly synthesis gas, increased with the size of the metal particle. While, acetol, product formed by the breakup of the preferential binding C – O (via dehydration) for C – C, is preferentially formed when small particles are present. The catalytic tests for the change in pH of the solution proved to be more selective gas (CO) in basic medium. Alongside the formation of CO, we observed the production of acetol was favored in several situations:

in flow (WHSV) high and / or conversions and low in acid, by adding inorganic acid. The lower the temperature of reaction, less carbon monoxide and more acetol are formed. This trend of decrease of CO selectivity was more marked in percentage terms for the reaction in acidic than basic. Furthermore, the increased selectivity to acetol is greater, in percentage terms in basic medium in relation to acid. With these results, a proposed reaction mechanism was presented.

Keywords: catalytic reforming, glycerol, particle size, pH, synthesis gas.

Capítulo 1: Introdução

Desde a década de 60, o petróleo passou a ser a principal fonte energética mundial. No entanto, seu uso prolongado e indiscriminado tem gerado diversos danos ao meio ambiente em decorrência da liberação de produtos, como CO_2 (maior responsável pelo efeito estufa), de subprodutos derivados da combustão incompleta (CO) e das impurezas presentes nesses combustíveis. O aumento destes níveis de poluentes são causados em parte pela contribuição das emissões de gases de motores movidos a estes combustíveis fosseis [1].

A crescente preocupação com o meio ambiente e com a qualidade de vida, aliada às especulações em torno da diminuição e até mesmo da escassez das reservas de petróleo, tem incentivado profissionais de todo mundo, principalmente os voltados para as áreas de atividades petroquímicas, a desenvolverem rotas alternativas para a produção de combustíveis, utilizando de maneira mais eficiente as fontes abundantes e renováveis de biomassa [2].

O uso de biomassa para a produção de biocombustíveis geralmente apresenta inúmeros benefícios, incluindo sustentabilidade, redução dos gases causadores do efeito estufa, desenvolvimento regional, social e agrícola [3]. Dentro deste contexto, o biodiesel, formado pela reação de transesterificação, é visto hoje como uma alternativa extremamente viável, pois este representa uma expressiva evolução na tentativa da substituição do óleo diesel por derivados da biomassa, podendo ser definido como um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais [4]. Além disso, esse combustível, se comparado aos combustíveis tradicionais, apresenta valores insignificante de emissão de gases tóxicos, sendo desta forma ambientalmente benéfico [5].

Entretanto, durante o processo de produção do biodiesel é gerado como subproduto um grande volume de glicerol. Atentos a isso, vários pesquisadores voltaram seus estudos para esta interessante molécula, até então tratada pelas indústrias como um resíduo de baixo valor comercial, cujo potencial ainda está longe de ser totalmente explorado.

A Figura 1 mostra a projeção da produção de glicerol para esses próximos anos, segundo ZHOU et al [6].

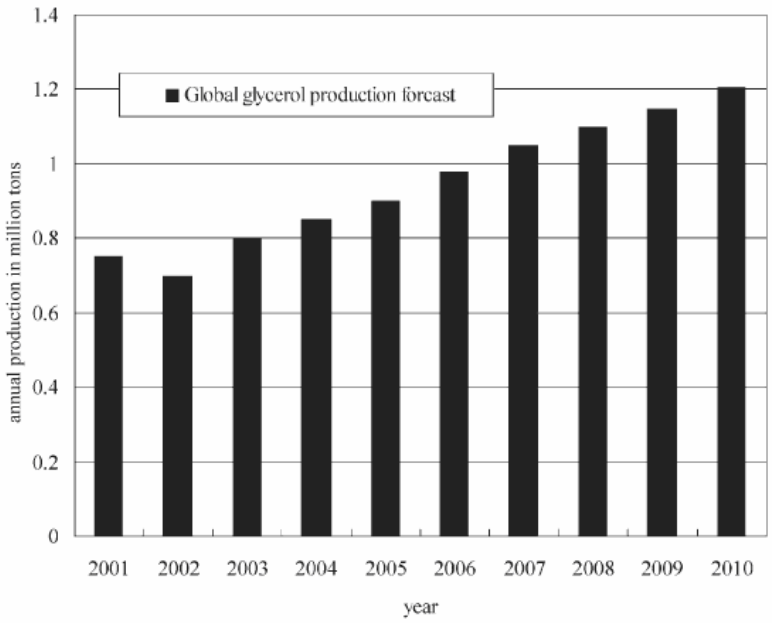


Figura 1. Projeção global para a produção de glicerol [6].

Logo, para que a economia do biodiesel seja viável e aumente, faz-se necessário à busca de processos que convertam o glicerol a produtos de valor agregado. Desde então, verifica-se o aparecimento de um grande número de trabalhos [7-15] que deram origem ao que chamamos hoje de "gliceroquímica".

Dentre estes, destaca-se o trabalho desenvolvido por SOARES et al [7], onde gás de síntese foi produzido pela primeira vez através da reforma a vapor, que consistiu na decomposição do glicerol a temperaturas inferiores a 400°C. Esta reação acoplada à síntese de Fischer-Tropsch [8] ou a reação de deslocamento (Water-gas shift) [16] leva a produção energeticamente integrada de combustíveis líquidos e hidrogênio, respectivamente. Vale ressaltar que os autores apontam uma maior economia destes processos caso o glicerol seja obtido partindo de outros materiais lignocelulósicos [6,17], e não somente da produção do biodiesel.

Neste estudo SOARES et al [7], preparam catalisadores de platina usando diferentes suportes, desde ácidos (Al_2O_3) até básicos (MgZrO). O catalisador com suporte neutro (Pt/C E-Tek) foi o único que demonstrou ser estável na condição realizada: 350°C, pressão atmosférica, WHSV = 33min^{-1}, usando solução aquosa com 30% em massa de glicerol. A partir deste resultado, o catalisador Pt/C foi submetido a diversas condições reacionais; variando-se temperatura, vazão de alimentação (WHSV) e

também concentração de glicerol; para um melhor entendimento cinético do processo catalítico. Entretanto, estes testes de comportamento cinético do catalisador Pt/C tiveram somente 3 horas no máximo de duração.

O fato de somente o catalisador, cujo suporte é neutro, ter sido o único estável, sugere que o pH da vizinhança do sítio metálico exerça alguma influência na reação. Isto é evidenciado pela mudança do valor de energia de ativação da taxa de formação do CO após a adição de outro metal [16]. Além disso, os catalisadores utilizados não tinham tamanho de partícula iguais, o que pode ter ocasionado alguma influência na performance dos catalisadores.

Nesse aspecto, essa dissertação tem o intuito de dar continuidade ao trabalho desenvolvido por SOARES et al [7], contribuindo assim pela melhoria e entendimento da reforma gasosa do glicerol. Para isto, este trabalho teve os seguintes objetivos na elucidação do comportamento dos catalisadores Pt/C na reação de reforma gasosa de glicerol: (i) testar catalisadores com diferentes tamanhos de partículas metálicas, ou melhor, com dispersões de platina diferentes (ii) testar situações em que pudéssemos variar o pH da vizinhança da partícula metálica. Isto foi feito mediante a variação do pH da solução de alimentação.

Nestes testes, procurou-se ainda estudar aspectos cinéticos e mecanísticos mediante a variação de condições reacionais tais como, temperatura e WHSV. Todos os testes catalíticos foram realizados com tempos de duração suficientes para que fosse assegurado o regime estacionário do processo catalítico.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 – Histórico do Glicerol

O glicerol foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele o batizou de "o doce princípio das gorduras". O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões [10].

Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno, como mostra a Figura 2. A etapa inicial consiste na cloração a alta temperatura, envolvendo radicais livres como intermediários, para formar o cloreto de alila. Este é então reagido com ácido hipocloroso (água sanitária) dando um produto de adição à dupla ligação (haloidrina). Por fim, o tratamento da haloidrina com excesso de base leva ao glicerol. Esta rota representa atualmente 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial, mas muitas unidades estão sendo desativadas em virtude da grande oferta de glicerol oriundo da produção de biodiesel. Estima-se que em todo o mundo a produção de glicerol alcançará 1,2 milhões de toneladas por volta de 2012, devido ao aumento da produção de biodiesel [10].

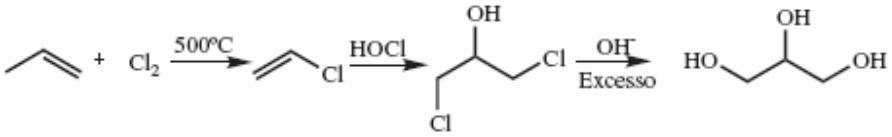


Figura 2: Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno [10].

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas [18]. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerinosa sofreu um tratamento ácido para neutralização do

catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos.

A glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos e medicamentos. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina. A Figura 3 mostra uma distribuição percentual de aplicações mais usuais da glicerina [10].

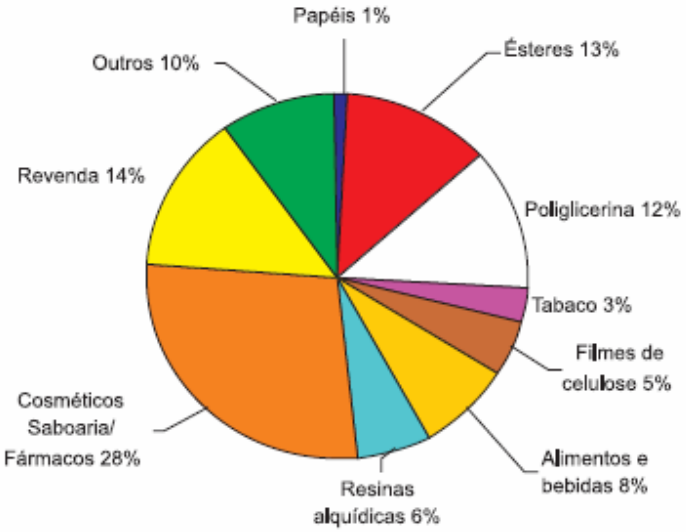


Figura 3: Principais setores industriais de utilização da glicerina [10].

Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800 mil toneladas, sendo que 10% disto foram oriundos de indústrias responsáveis pela produção de Biodiesel.

Em 2004, o Governo Federal Brasileiro 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) e atualmente estamos adicionando 4% (B4). 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. Pois para cada 90 m^3 de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m^3 de glicerina. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerina por ano com a entrada do B3 em 2008 e cerca

de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2013, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional atual, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais [19]. 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.

2.2 – Novas formas de obtenção do glicerol

Em virtude às diversas possibilidades de aplicações do glicerol, tem ocorrido um aumento do número de pesquisas para sua produção por novas vias, indo além da forma tradicional de produção do glicerol por saponificação de óleos, gorduras ou sebos, obtida como subproduto na fabricação de sabão.

2.2.1 – Biodiesel

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável [20,21]. A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (vide Figura 4).

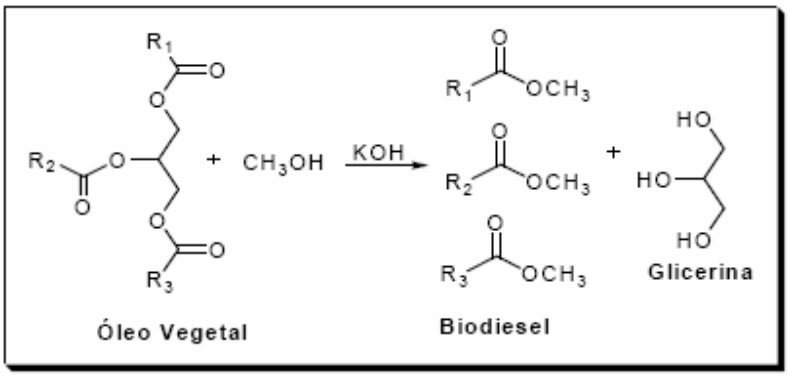


Figura 4: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal. Fonte: Química Nova 2009.

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 glicerol ou glicerina.

2.2.2 – Fermentação

Recentemente, pesquisadores chineses descobriram uma rota interessante para a obtenção de glicerina. GONG et al [17] mostraram em seus resultados que a produção de glicerol pode ser obtida através da fermentação de glicose com uma concentração de no mínimo 25% (m/m), contrastando assim com processo tradicional de fermentação da mesma glicose para obtenção de etanol, onde se consegue uma concentração do álcool de no máximo 5% (m/m) em água. Esta maior quantidade de glicerol diminui o custo da energia necessária para remoção da água, quando comparado com o processo de obtenção etanol. Sendo que, a destilação é um dos caminhos mais utilizados na produção de etanol via glicose. Por exemplo, a energia necessária para vaporizar 5% de solução aquosa de etanol é 1680 KJ mol^{-1}, que corresponde 1,4 vezes mais o valor do calor para a produção de etanol (-241 KJ mol^{-1}). Em contraste, a energia necessária para vaporizar uma solução aquosa de glicerol 25% (m/m) é de 531 KJ mol^{-1}, correspondendo a 0,33 o calor necessário para a produção de um combustível líquido (-1418 KJ mol^{-1}), assumindo o octano como molécula produto e utilizando a variação da entalpia (-63KJ mol^{-1}) da equação 1 abaixo.

$$C_3O_3H_8 \rightarrow \frac{7}{25}C_8H_{18} + \frac{19}{25}CO_2 + \frac{37}{25}H_2O \quad (1)$$

Segundo Arruda et. al [22], também estudaram a viabilidade econômica do processo via fermentativa do glicerol a partir das biomassas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Matérias-primas empregadas para produção via fermentativa do glicerol [22].

Açúcares	Amido	Celulose
Melaço de cana	Mandioca	Madeira
Melaço de beterraba	Cereais	Bagaço de cana-de-açúcar
Caldo de cana	Batatas	Palha de trigo
__	Grãos de sorgo	Palha de arroz

Eles concluíram que a alternativa de produção microbiana é atrativa em função da possibilidade de redução de custos deste processo. Mesmo afirmando ser difícil uma estimativa de custo de produção

de glicerol por fermentação, os autores relataram que a empresa norte americana High Plains Corporation (Wichita, KS) obtém lucros na venda de cerca de 300% com relação ao custo de produção por esta via.

2.2.3 – Carboidratos

Polióis, como o sorbitol, podem ser formados facilmente através da hidrogenação de açúcares. PERRARD et al [23], por exemplo, estudaram a obtenção dessa interessante molécula (sorbitol) através da hidrogenação da D-glicose utilizando catalisadores de Pt suportado em carbono. O resultado obtido foi surpreendente, com cerca de 99,5% de rendimento.

Hidrogenólise catalítica de carboidratos, como, por exemplo, o sorbitol, tem se transformado numa interessante opção para produção de uma série de produtos de grande valor agregado. Dentre eles, podemos citar etilenoglicol, propilenoglicol e glicerol.

MONTASSIER et al [24] nos estudos de hidrogenólise do sorbitol sob catalisadores de rutênio mostraram a influência do pH e da temperatura em testes catalíticos. Eles observaram que em meio básico, a principal reação é a de aldolização reversa, formando uma mistura de produtos contendo entre dois e três carbonos independente da temperatura. Em meio neutro, os autores observaram que o abaixamento da temperatura conduz a um crescimento da seletividade para hidrogenólise do sorbitol no meio da cadeia, obtendo glicerol e propilenoglicol como produtos principais.

TRONCONI et al. [25] por sua vez em seus estudos realizaram diversos experimentos em reator batelada para avaliação dos catalisadores Ru/C em diversas condições para conversão de sorbitol. Os resultados obtidos pelos autores mostraram uma ótima conversão, onde as seletividades concentraram mais para etilenoglicol, propilenoglicol e glicerol.

2.3 – Novas propostas para a utilização do Glicerol

Atentos ao grande volume extra de glicerol produzido no mundo atualmente, vários pesquisadores voltaram seus estudos para essa interessante molécula, até então tratada por muitos como um resíduo para indústria, cujo potencial está longe de ser explorado. Logo, a partir de diversos

estudos, foram propostas várias rotas [10,11,13] para agregar valor ao glicerol, como por exemplo, a oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação, pirólise e reações de reforma, onde se torna possível à obtenção dos mais variados compostos, que vão desde monômeros para confecção de materiais poliméricos, até combustíveis de alto valor agregado, como diesel e gasolina, através da glicerina. A Figura 5 mostra um resumo de algumas das possíveis transformações químicas da glicerina. Acroleína, propilenoglicol, dihidroxicetona (DHA), gás de síntese, dentre outros compostos, são alguns dos produtos alvo para vários pesquisadores em todo mundo.

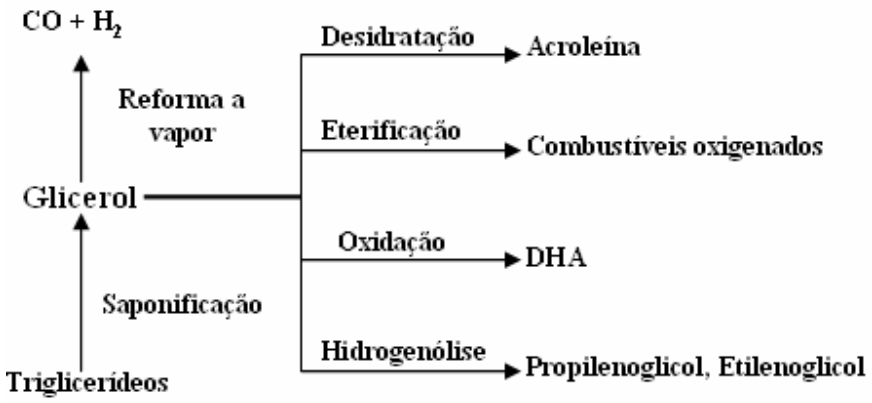


Figura 5 – Alternativa de rotas químicas para utilização do glicerol [11].

2.4 – Aspectos cinéticos e mecanísticos da reforma do glicerol e outros polióis

2.4.1 – Aplicação de catalisadores

Recentemente SOARES et al [7] em um trabalho pioneiro, viabilizaram com grande êxito o processo de conversão de glicerol para gás de síntese utilizando catalisadores de Pt suportado em carbono. O comportamento deste catalisador foi estudado, submetendo-o a várias condições de testes catalíticos, como por exemplo, temperatura e velocidade espacial (WHSV). Alguns resultados obtidos seguem na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Dados experimentais da conversão de glicerol em gás de síntese sob várias condições [7].

Condições		Conversão em fase gasosa (%)	H_2 –TOF (min^{-1})	H_2/CO
Vazão Volumétrica (ml/min)[a]	0,08	68	111	1,6
	0,16	71	241	1,4
	0,32	64	373	1,3
	0,64	39	449	1,3
T (K)[b]	573	17	104	1,31
	623	54	335	1,31
	673	100	600	1,33
	673[c]	72	450	1,38

Para estes testes catalíticos foram utilizados 0,060g de catalisador 5% Pt/C. [a] solução de glicerol 30% (m/m), 623 K, 1 bar. [b] solução de glicerol 30% (m/m), 0,32 ml/min, 1bar. [c] Resultado após 3 horas de reação.

A tabela 2 mostra que a razão H_2/CO obtida pelo catalisador Pt/C ficou em torno de 1,3 , ficando assim, de acordo com a estequiometria da equação 2, o que mostra demonstra que a reação de decomposição do glicerol é praticamente a única que está ocorrendo na superfície catalítica. Neste caso, a água funciona apenas como um inerte. Pode ser observado também que a conversão gasosa diminui quando se tem um aumento da vazão volumétrica da alimentação da solução de glicerol. A importante conseqüência deste comportamento é a possibilidade de adequar processo catalítico de acordo com a velocidade espacial para obter uma maior conversão de glicerol.

$$C_3H_8O_3 \rightarrow 3CO + 4H_2 \quad (2)$$

Os resultados obtidos pelos autores na tabela 2 mostram também que a taxa de produção de H_2 atinge um máximo com respeito à temperatura reacional, quando se trabalha com uma vazão constante de alimentação. A taxa de produção de H_2 cresce com o aumento da temperatura de 573 para 673 K. Entretanto, apesar de a produção de H_2 ser favorecida quando a temperatura é inicialmente elevada até 673 K, o catalisador Pt/C passa a sofrer desativação, o que é caracterizado quando se deixa o catalisador sob fluxo reacional por 3 horas. SOARES et al [7] sugerem que em altas temperaturas, a desidratação é relativamente mais rápida que a formação de H_2, conduzindo assim a desativação do catalisador. Este resultado também indica que se deve deixar o catalisador sob fluxo reacional até que o estado estacionário seja atingido, ou seja, seletividade e estabilidade constantes.

Procurando analisar o efeito promocional do rênio (Re) em catalisadores Pt/C, SIMONETTI et al [8] estudaram também a taxa de conversão de glicerol para gás de síntese (H_2/CO) avaliando a influência da adição de rênio (Re) no catalisador Pt/C. Os resultados mostraram que a adição equimolar de Re no catalisador Pt/C aumenta a taxa de produção de CO por um fator de cinco vezes. A influência do Re no catalisador Pt/C na taxa de conversão de glicerol torna-se mais clara quando analisa a Figura abaixo, que mostra o cálculo de energia de ativação.

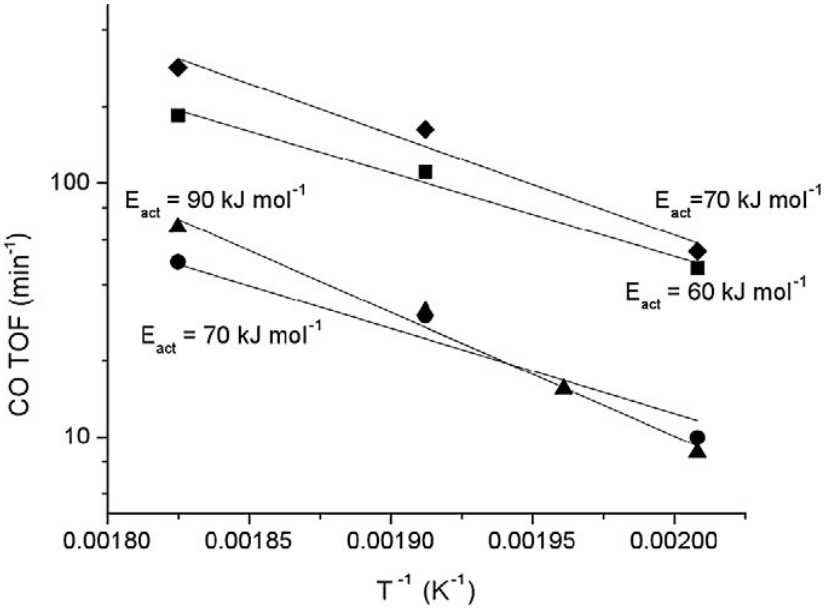


Figura 6 - Freqüência de reação (TOF) em função da temperatura para os catalisadores Pt/C (▲), Pt–Re(10:1)/C (●), Pt–Re (1:1)/C (■), and Pt–Re (1:2)/C (♦).

O catalisador Pt-Re/C com razão atômica 1:2 apresentou o maior TOF para produção de CO e uma energia de ativação de 70 KJ mol^{-1}. Aumentando a razão Pt:Re diminuiu o TOF por um fator de 1,5. Entretanto, a atividade foi ainda cinco vezes mais alta do que a do catalisador monometálico e a energia de ativação (60 KJ mol^{-1}) é similar a do catalisador Pt-Re (1:2). O catalisador Pt-Re/C com razão atômica 10:1 mostrou atividade similar em relação ao monometálico, sugerindo que o aspecto promocional do rênio depende da exata razão molar entre a quantidade de platina e rênio. Os resultados indicaram que o efeito promocional à atividade catalítica atinge um máximo em uma razão em torno de 1:1 (Pt:Re).

Mais recentemente, KUNKES et al [26] estudaram o aspecto promocional do rênio, utilizando diferentes condições reacionais. Logo, além da adição de rênio no catalisador Pt/C, a reação foi realizada também em diferentes temperaturas e pressões. Os resultados mostrados na Figura 7 abaixo

mostram que tanto o efeito da variação da pressão quanto o efeito da variação da temperatura mudam consideravelmente a seletividade dos produtos que contém carbono.

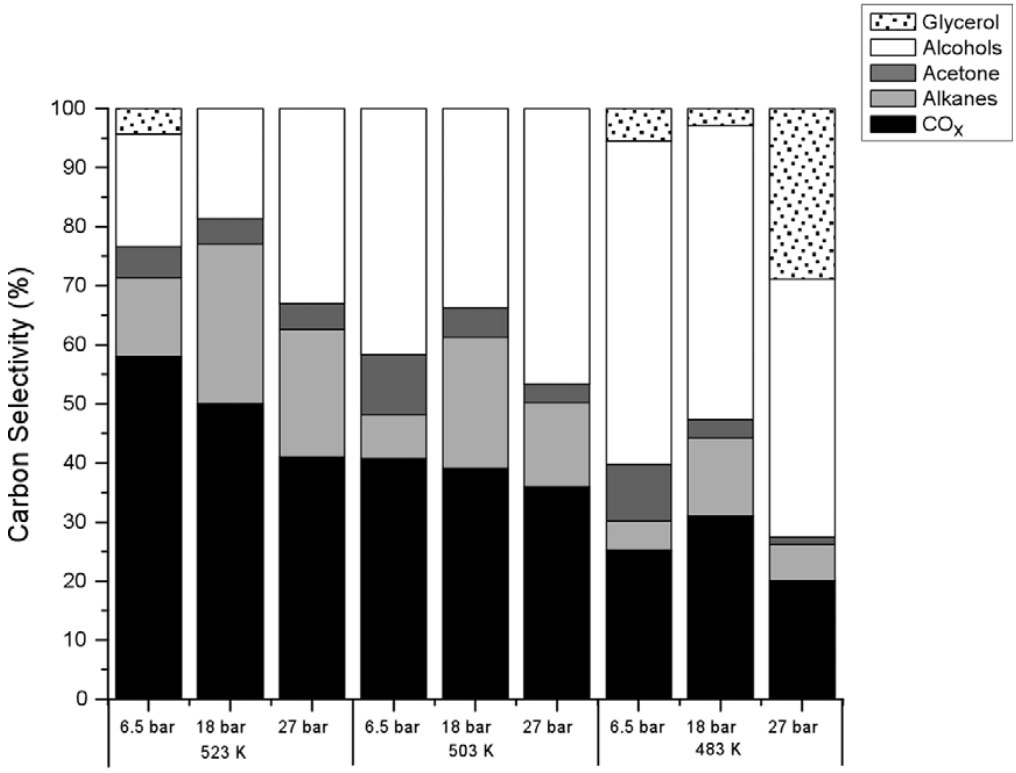


Figura 7: Seletividade de carbono versus temperatura e pressão para conversão de glicerol sob catalisador Pt-Re/C (1:1). As reações foram feitos com 0,4 $mL.min^{-1}$, solução de glicerol 80% (m/m) e 3g de catalisador (WHSV = 0,75 h^{-1}). [26].

LEHNERT e CLAUS [15] estudaram o efeito do tamanho de partícula em reações de reforma líquida do glicerol sob catalisadores de Pt suportado em alumina. A aplicação de diferentes condições de pré-tratamento de temperatura resultou em catalisadores com tamanho de partícula de metal variando de 1,6 a 3,2 nm. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a seletividade para H_2 cresce com o aumento do tamanho de partícula. Os autores acreditam que a seletividade de produtos está ligada diretamente ao tamanho de partícula, principalmente na influência na competição entre a ruptura da quebra de ligações C – C e ligações C – O. Esta conclusão foi baseada nos resultados obtidos por MIYAZAWA et al [27]que observaram que a seletividade para propilenoglicol é favorecida quando testes catalíticos são realizados com partículas de tamanho menor.

Uma das transformações químicas mais interessantes do glicerol estudada atualmente na literatura é a hidrogenólise [27-32] sendo possível obter com bom rendimento 1,2 e 1,3 propanodiol

(1,2 PD e 1,3 PD). O primeiro produto, também conhecido como propilenoglicol, tem aplicação como agente anticongelante e na produção de polímeros. Já o 1,3 PD é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliésteres.

CHAMINAND et al [33] estudaram a hidrogenólise de uma solução aquosa de glicerol a 180 ºC e 80 bar na presença de catalisadores de Cu, Pd, Ru suportados em ZnO, carvão ativo e Al_2O_3. Os autores perceberam que a seletividade para 1,2 PD aumentou significativamente na presença da combinação de CuO/ZnO, utilizando água como solvente. Já os estudos com o catalisador de Rh/C em sulfolana como solvente apresentaram os melhores resultados de seletividade para 1,3 PD. A adição de ácido tungstênico (H_2WO_4) ajudou a melhorar a seletividade, possivelmente auxiliando em uma etapa de desidratação.

DASARI et al [34] também estudaram a hidrogenólise do glicerol a 200 °C e 13,8 bar de pressão sobre diversos catalisadores metálicos suportados. Os melhores resultados foram com cromito de cobre, onde conseguiram uma conversão de 55% e 85% de seletividade a propilenoglicol. O acetol foi também formado em todas as reações, sugerindo que ele possa ser um intermediário na hidrogenólise do glicerol a 1,2 PD.

MARIS et al [32] avaliaram catalisadores de Pt e Ru suportado em carbono para reações de hidrogenólise de glicerol em solução aquosa sob temperatura de 403K, 40 bar de H_2, com e sem adição de base (NaOH e CaO). Os resultados mostraram que em pH neutro, o Ru foi mais ativo para conversão de glicerol do que a Pt. Para pH básico, os dois catalisadores apresentaram um aumento expressivo na taxa de conversão de glicerol, sendo que os testes catalisados pela Pt apresentaram uma taxa ainda maior de conversão de glicerol em relação ao Ru. A Figura 8 a seguir mostra a comparação entre os dois catalisadores.

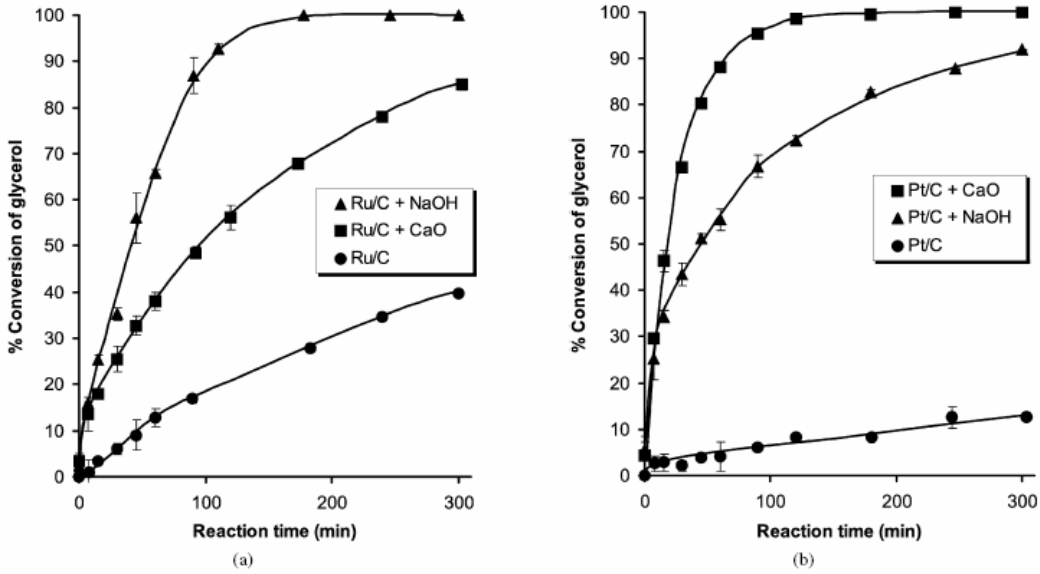


Figura 8: Conversão de glicerol sob (a) Ru/C e (b) Pt/C na ausência e presença de base [32]

Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a conversão de glicerol foi mais seletiva para etilenoglicol e propilenoglicol. O catalisador Ru/C apresentou uma seletividade maior para etilenoglicol via reação retro-aldol, favorecendo assim a quebra de ligações C – C enquanto que o catalisador Pt/C foi mais seletivo para propilenoglicol via reação de desidratação, favorecendo agora a quebra de ligações C – O. A Figura 9 mostra uma representação esquemática do mecanismo proposto pelos autores.

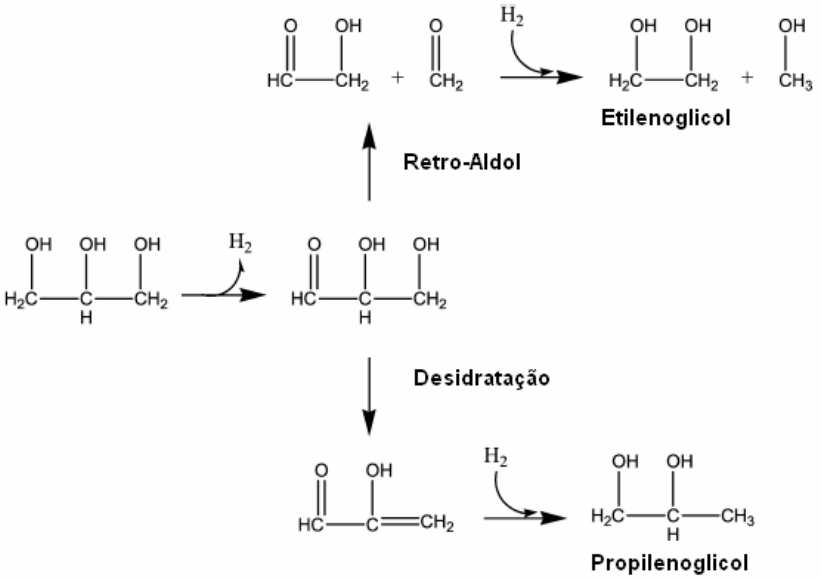


Figura 9 - Mecanismo sugerido para explicar a quebra das ligações C – C e C – O durante a hidrogenóllise do glicerol [32].

2.4.2 – Alguns mecanismos de reação

Pensando nas transformações químicas de alguns polióis, muitas pesquisas têm se concentrado em desenvolver alternativas para valorização desse tipo interessante de molécula através de reações de hidrogenólise, desidratação, oxidação e reforma. CORTRIGHT et al [9], por exemplo, propuseram uma seqüência de mecanismos reacionais a partir de hidrocarbonetos oxigenados para a obtenção de H_2 e alcanos sob catalisadores metálicos. A Figura 10 mostra os mecanismos que os autores acreditam estarem envolvidos para a formação dos produtos citados anteriormente.

Segundo os autores, o reagente sofre inicialmente uma desidrogenação sobre a superfície metálica para formação de intermediários ativos antes da clivagem das ligações C – C ou C – O. A barreira de energia necessária para clivagem das ligações O – H e C – H são similares. Entretanto, as ligações Pt – C são mais estáveis do que as ligações Pt – O, deste modo às espécies são adsorvidas a superfície catalítica preferencialmente através de ligações Pt – C. Subseqüente (rota 1, figura 10) ocorre à quebra de ligações C – C que conduz para formação de CO e H_2, e CO reage com água para formar CO_2 e H_2 por reação de deslocamento (water-gas shift).

A maioria das reações de CO e/ ou CO_2 com H_2 conduz a formação de alcanos e água por reações de metanação e Fischer – Tropsch. O hidrogênio consumido nestas reações é responsável pela mudança de seletividade dos produtos formados. Além disso, alcanos indesejáveis podem ser formados sob a superfície do catalisador por clivagem de ligações C – O, seguido por hidrogenação e resultando em espécies adsorvidas (rota 2, figura 10). Um outro caminho (rota 3, figura 10) que contribui para a mudança de seletividade é a clivagem das ligações C – O seguido por reações de desidratação catalisadas por sítios ácidos associados com catalisador suportado ou catalisada por prótons em solução aquosa, seguido por reações de hidrogenação sob catalisador. Além disso, ácidos orgânicos podem ser formados por reações de desidrogenação catalisada por um metal, seguido por reações de rearranjo (rota 4, figura 10). Estes ácidos orgânicos conduzem a formação de alcanos [9].

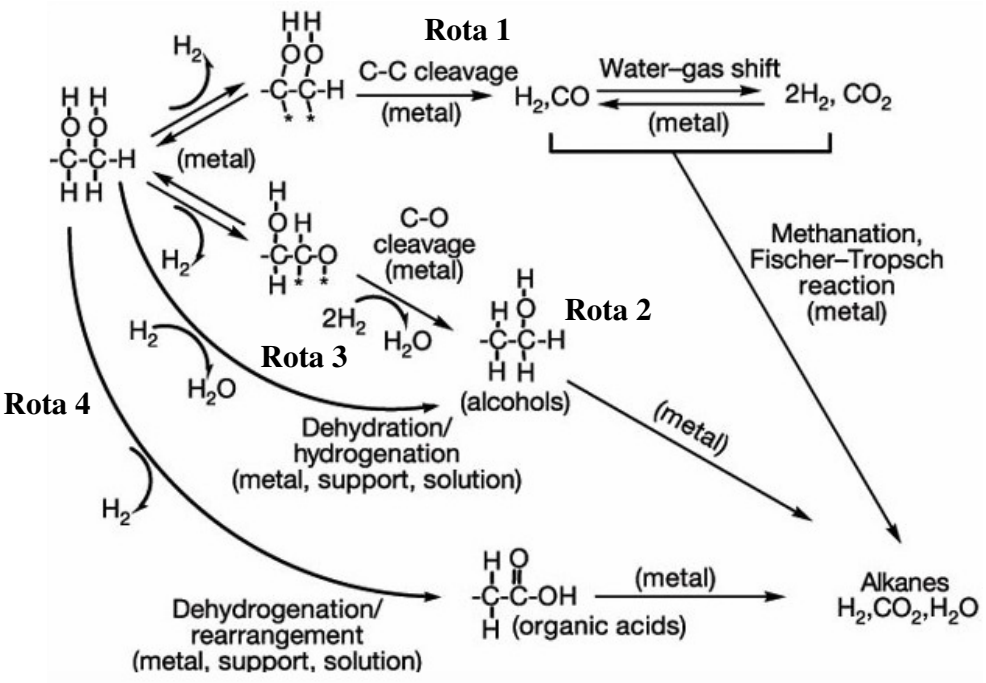


Figura 10 - Mecanismos reacionais para produção de H_2 e alcanos através de hidrocarbonetos oxigenados. (Os asteriscos representam a superfície do sitio ativo) [9].

Já SHOUNLOUE et al [24] estudaram a influência da temperatura de reação, além do efeito do pH da solução aquosa do sorbitol e da pressão de H_2 em reações de hidrogenólise do sorbitol sob catalisadores de Ru. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Influência da temperatura para várias condições de pH e pressão de hidrogênio [24].

Exp.	Weight of catalyst, conditions	T (°C)	V X 10^3 (mol min $^{-1}$ g^{-1} metal)	E_{act} (kcal. mol^{-1})	S_{EG}	S_{PG}	S_{GL}	S_{C3}	S_{GL}/S_{PG}
A_1	Ru/SiO_2 500 mg	180	1.9		0.42	0.15	0.24	0.39	1.6
A_2	ph = 8.5	210	6.9	14	0.23	0.11	0.18	0.29	1.64
A_3	H_2 = 80 bar	240	11.4		0.09	0.06	0.12	0.18	2.0
B_1	Ru/SiO_2 500 mg	180	3.3		0.36	0.10	0.14	0.24	1.40
B_2	pH = 12.5	210	11.4	16	0.36	0.14	0.18	0.32	1.3
B_3	H_2 = 80 bar	240	26.8		0.42	0.28	0.24	0.52	0.86
C_1	Ru/SiO_2 400 mg	195	5.4		0.33	0.09	0.16	0.25	1.78
C_2	pH = 12.5	210	9.0	13	0.42	0.17	0.24	0.41	1.41
C_3	H_2 = 175 bar	225	12.6		0.39	0.26	0.26	0.52	1.0

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

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

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

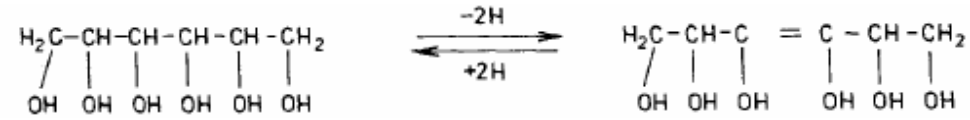


Figura 11 - Desidrogenação do sorbitol catalisada pelo sitio ativo do catalisador [24].

Figura 12 - Equilíbrio ceto-enol catalisado pela base. [24].

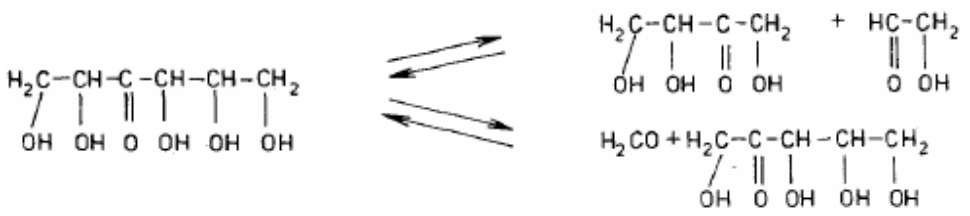


Figura 13 - Aldolização reversa catalisada por uma base. [24].

Até o momento vimos algumas reações de hidrogenólise. Entretanto, o glicerol pode sofrer reações de desidratação.

A desidratação da glicerina é também uma reação muito estudada nos dias de hoje, e ela pode ocorrer de dois modos, vide Figura 14. A desidratação da hidroxila central do glicerol leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. A acroleína é um importante intermediário para a produção de ácido acrílico, que por sua vez é utilizado na produção de

polímeros super absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros. Já a desidratação da hidroxila terminal leva à α-hidroxi-acetona, também conhecida como acetol. A Figura 14 abaixo mostra o mecanismo proposto.

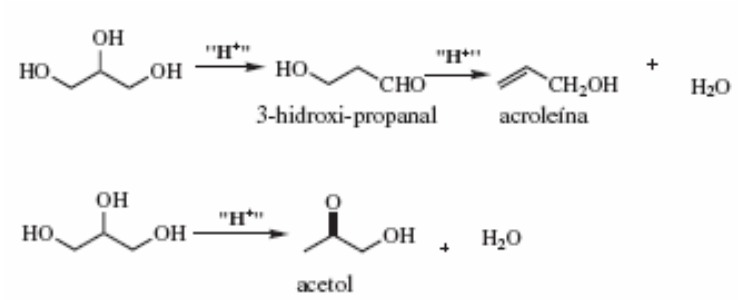


Figura 14 - Desidratação da glicerina

FURIKADO et al [35] relataram que o uso combinado do catalisador Ru suportado em carvão ativo e resina ácida Amberlyst-15 resultou na melhora da atividade catalítica em relação ao catalisador de Ru suportado apenas em carvão ativo para a produção de 1,2 e 1,3 propilenoglicol. Os autores então propuseram um mecanismo (Figura 15) onde tanto o 1,2 e 1,3 propilenoglicol seriam formados mediante a desidratação do glicerol, catalisada por suportes ácidos, seguida da hidrogenação nos sítios metálicos. Entretanto, os autores não explicam qual aspecto fundamental que distingue a seletividade a 1,2 propilenoglicol (via acetol) ou a 1,3 propilenoglicol (via 3-hidroxipropanal)

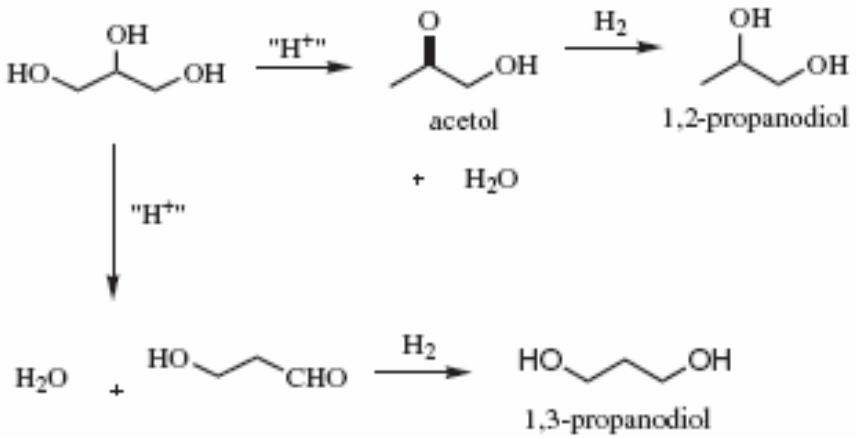


Figura 15 - Possível esquema mecanístico para a hidrogenólise do glicerol [35].

Já CHAI et al [36] estudaram a desidratação do glicerol em fluxo contínuo e temperaturas da ordem de 300°C. Eles relataram que as melhores seletividades para acroleína, entre 60 e 70%, são

obtidas com catalisadores contendo função acidez de Hammett (Ho) entre -3,0 e -8,2, tais como zeólita HZSM-5, ácido nióbico e heteropoliácidos. Catalisadores com Ho maior que -8,2, como zircônia sulfatada e zeólita β, apresentaram muitas reações laterais, diminuindo a seletividade para 30%, aproximadamente. Já sólidos com Ho menor que -3,0, como o óxido de cério e o óxido de lantânio, apresentam baixa atividade catalítica. Em um trabalho posterior, o mesmo grupo estudou o uso de heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$) suportados em sílica e zircônia. Os resultados mostraram que o material suportado em sílica é destruído nas condições reacionais, mas o heteropoliácido suportado em zircônia permanece ativo por um período de pelo menos 10 h, apresentando uma seletividade de 70% para acroleína, com 54% de conversão do glicerol.

Capítulo 3: Materiais e Métodos

Neste capítulo, estão especificados os materiais, os equipamentos, os procedimentos experimentais empregados na preparação, as caracterizações dos catalisadores e os testes catalíticos.

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

3.1 – Matéria-Prima e Equipamentos

3.1.1 – Reagente para Teste Catalítico

- Água destilada e deionizada
- Solução aquosa de HNO_3 (0,5 mol.L^{-1})
- Solução aquosa de NH_4OH (0,5 mol. L^{-1})
- Glicerina P. A ACS ISSO (Glicerol) $C_3H_5(OH)_3$; MM = 92,09 g/gmol – VETEC.
- Catalisadores comerciais da E-Tek: 20, 10 e 5% Pt/C.

3.1.2 – Reagente para Preparação de Catalisadores

- Água destilada e deionizada
- Carbono black (vulcan XC-72)
- Ácido hexacloroplatinico (IV) P.S, $H_2PtCl_6 \cdot {}_6H_2O$; MM = 517,92 g/gmol – VETEC.

3.1.3 – Gases Utilizados

- Hidrogênio 99,99% - Air Products;
- Hélio 99,99% - Air Products;
- Argônio 99,99% - Air Products.

3.1.4 – Equipamentos

- Cromatógrafo gasoso – modelo GC-17ª – *Shimadzu*;
- Auto-Injetor – modelo AOC-20i – *Shimadzu*;
- Interface cromatógrafo/microcomputador – CBM-102 – *Shimadzu*;
- Reator de aço inoxidável com comprimento 26 cm e diâmetro 0,25 polegadas;
- Micromeritcs ASAP 2020 C;
- Termopares Tipo K;
- Forno de vidro
- Controlador de fluxo mássico – MKS;
- Programadores de temperatura – Therma;
- Bomba Eldex
- Estufa

3.2 – Preparação de catalisadores

3.2.1 – Suporte

O suporte utilizado para a preparação dos catalisadores foi o carbono black (vulcan XC-72).

3.2.2 – Método de Preparação

A técnica utilizada para preparo do catalisador é a de impregnação seca que consiste em adicionar lentamente a solução do sal precursor sobre o suporte.

O precursor metálico utilizado para preparo dos catalisadores foi o Ácido hexacloroplatinico (IV) P.S, $H_2PtCl_6 \cdot {}_6H_2O$ da VETEC. 1 grama do sal foi dissolvido em 10 mL de água destilada e deionizada, preparando assim uma solução mãe de 0,015 $g.mL^{-1}$.

Com o auxilio de uma bureta foi adicionada, gota a gota, a solução de platina sobre o suporte. Um pistilo foi utilizado para garantir uma melhor impregnação do metal. Após a impregnação, o catalisador foi seco, a 120°C, na estufa, por 12 horas.

Foram preparados catalisadores suportados em carbono com 0,5, 1, 2 e 3% em massa de Platina. Além desses catalisadores preparados no laboratório, foram também utilizados nos testes catalíticos catalisadores comerciais da E-Tek, com o teor de 5, 10 e 20% de Pt.

3.3 – Caracterização dos Catalisadores

Após a síntese, os catalisadores passaram pela seguinte caracterização para serem avaliados a dispersão metálica e o tamanho de partículas (dp).

3.3.1 – Quimissorção de monóxido de carbono

A quimissorção é um método analítico empregado para determinar a área metálica acessível aos reagentes, a dispersão do metal no suporte e o tamanho médio de partículas metálicas. O método consiste em expor o catalisador, a um gás que irá adsorver fortemente sobre a superfície metálica. A medida do gás adsorvido pode ser realizada por métodos estáticos, tais como volumetria e gravimetria e, métodos dinâmicos baseados na condutividade térmica, tais como sistemas de fluxo contínuo e de pulso. Os gases mais usados para adsorção são geralmente o H_2, O_2 e CO.

O método volumétrico estático é mais comumente utilizado para as análises de quimissorção de gases. O aparelho consiste esquematicamente de um dispositivo de dosagem de gás, um medidor de pressão, um sistema de bombeamento, uma célula para a amostra e um forno. O catalisador é previamente pré-tratado e submetido a vácuo e em seguida o sólido entra em contato com uma quantidade conhecida de gás. A quantidade de gás adsorvida é determinada por medidas de pressão em um determinado tempo até alcançar o equilíbrio de adsorção. Doses sucessivas de gases permitem determinar a quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio.

Os resultados da adsorção geram dois tipos de isotermas, conforme ilustrado na Figura 16. A primeira isoterma, chamada de total refere-se à adsorção (gás quimiossorvido e fisiossorvido) sobre o metal. A segunda isoterma, nomeada reversível corresponde à adsorção física sobre o suporte. A diferença entre estas duas isotermas produz uma isoterma resultante que corresponde somente à quantidade de gás quimiossorvido. A quantidade de gás requerida para formar a monocamada é determinada extrapolando-se a parte linear da isoterma resultante para pressão nula.

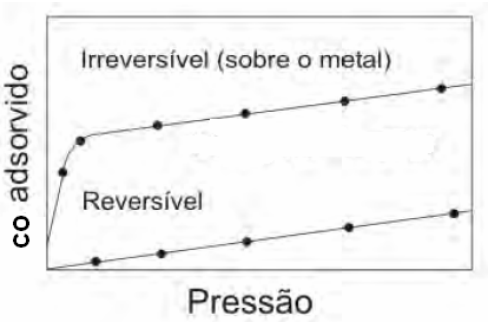


Figura 16 - Tipos de isoterma de adsorção

A medida da quantidade de gás adsorvido seletivamente na superfície do metal formando uma monocamada, fornece a área da superfície metálica e a dispersão do metal, se a estequiometria de quimissorção é conhecida.

A dispersão do metal (D) é definida como a razão entre o número de átomos de metal que estão na superfície do catalisador (Ns) e o número total de átomos metálicos presentes no catalisador (N_T). A área metálica específica (A) é obtida através da área ocupada por um átomo do metal, multiplicada pelo número de átomos de metal na superfície. Estes parâmetros também podem ser determinados através das equações:

$$N_s = \frac{V_m N_a F_s}{V_{mol}} \qquad (3)$$

$$D(\%) = \frac{Ns}{Nt} \times 100 \qquad (4)$$

$$D(\%) = \left[\frac{\frac{V_m}{V_{mol}}}{\frac{M_{\%}}{W_a}} \right] (Fs) \times 100 \times 100 \quad (5)$$

$$A_m(m^2 / g) = F_s n_a A_g \quad (6)$$

Sendo,

V_m – volume de CO na monocamada quimissorvida, (cm^3);

N_a – número de Avogadro;

F_s – Fator estequiométrico;

$V_{mo}l$ – Volume molar;

$M_{\%}$ – Percentagem de massa atômica do metal no catalisador;

W_a – Massa atômica do metal, (g/mol);

A_m – área superficial ocupada por um átomo, (m^2) ;

n_a – Número de mols de gás adsorvido, (cm^3/g)

A_g – Área seccional de átomo adsorvido ativo;

Admitindo que o metal se apresenta sob a forma de cristais esféricos, o seu tamanho médio é dado por:

$$dp = \frac{6}{(A_{sm})(D_{\%})(\rho)} \times 100 \quad (7)$$

Onde,

ρ – massa específica do metal;

A_{sm} – área ativa por grama do metal;

$D_{\%}$ – Dispersão do metal.

Neste estudo empregou-se a quimissorção de CO com o objetivo de determinar a dispersão e o tamanho da partícula dos catalisadores monometálicos de Pt suportados em carbono. Estas análises foram realizadas em um aparelho de adsorção da Micromeritics, modelo ASAP 2020 C.

As amostras, aproximadamente 0,5g de catalisador, foram introduzidas em um pequeno reator e inicialmente fez-se vácuo durante 1 hora com fluxo de 30 $mL.min^{-1}$. Após terminado o vácuo, iniciou-se a 35°C a redução do catalisador utilizando-se gás H_2 puro com fluxo de 30 $mL.min^{-1}$. Sob uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min, permanecendo em 350°C por mais duas horas. Depois de terminada a redução esfriou-se o forno sob fluxo de N_2 até a temperatura de 35°C. Em seguida, inicia-se a quimissorção de CO com a pressão variando entre 100 e 400mmHg. Utilizou-se fator estequiométrico 1 para a quimissorção de CO sobre a platina.

3.4 – Testes Catalíticos – Reforma Gasosa do Glicerol

Os testes catalíticos da Reforma Gasosa de Glicerol (RGG) à pressão atmosférica foram realizados no laboratório de Processos Catalíticos da FEQ-UFU, em um reator de leito fixo, com a finalidade de verificar a atividade e a seletividade dos catalisadores frente à variação das condições operacionais.

3.4.1 – Descrição do sistema utilizado na reforma gasosa do glicerol

O sistema utilizado para a Reforma gasosa de glicerol é constituído basicamente por um reator de aço inoxidável acoplado a um condensador e este ao cromatógrafo gasoso. Para melhor compreensão do sistema, a Figura 17 mostra o esquema da unidade.

A parte superior do reator é conectada a duas alimentações. Uma alimentação é de solução aquosa de glicerol 30% m/m utilizada como reagente da reação. A outra alimentação é de gás hidrogênio utilizado na redução do catalisador. O aquecimento do reator foi promovido por um forno de vidro conectado a um indicador/programador linear de temperatura. Para leitura da temperatura do sistema foi utilizado um termopar tipo K.

Entre o reator e o cromatógrafo havia um condensador mantido a temperatura de 7°C por um banho termostatizado. A finalidade deste condensador era de recolher todos reagentes e produtos que

são líquidos a temperatura ambiente, impedindo que estes chegassem à coluna no estado líquido, podendo então, causar o entupimento da mesma.

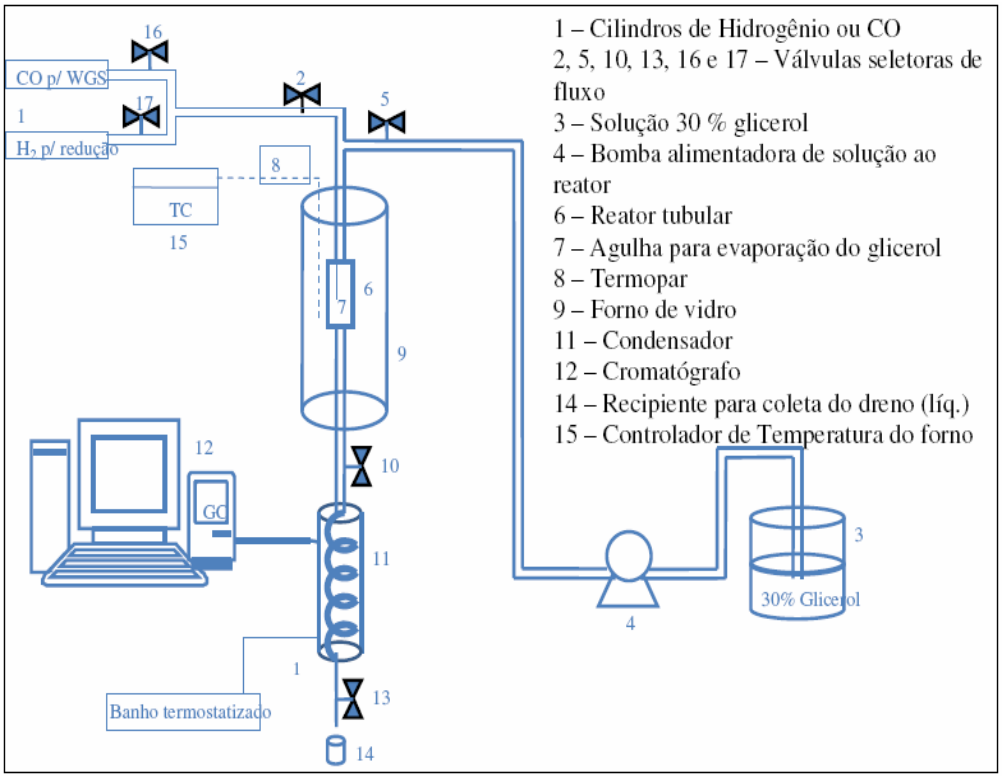


Figura 17 - Esquema da unidade Experimental

As análises dos efluentes gasoso e líquido do reator foram realizadas por dois cromatógrafo de gases da marca *Shimadzu* modelo GC-17ª ATF versão 3. O cromatógrafo responsável pela análise do efluente gasoso era composto por dois detectores ligados em série: o TCD – Detector de Condutividade Térmica e o FID – Detector de Ionização de Chama. O Argônio foi o gás utilizado como gás de arraste. Uma coluna empacotada foi (Hayesep D), utizada na separação dos produtos leves.

Já o cromatógrafo utilizado para a análise do efluente líquido era portador apenas do detector FID. Este cromatógrafo utilizava o gás Hélio como gás de arraste. Uma outra coluna empacotada também foi usada para separação dos produtos líquidos (Chromosorb 101). Este cromatógrafo possuía um sistema de auto-injeção de líquidos, que foi utilizado para fazer a análise dos drenos após a reação.

Aos dois cromatógrafos foram conectados micro computadores interfaceados por um módulo de comunicação, da marca *Shimadzu* modelo CBM-102 .

3.4.2 Procedimentos Experimentais dos Testes Catalíticos

A seguir, estão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a realização Reforma gasosa de glicerol à pressão atmosférica.

3.4.2.1-Ativação do Catalisador – Redução

No reator de aço inoxidável, realizou-se a redução in-situ do catalisador a 350°C por 12 horas. As 10 primeiras horas de aquecimento obedeceram a uma rampa de 0,50 °C/ min até a temperatura de 350°C, permanecendo nesta mesma temperatura por mais 2 horas. O hidrogênio foi o gás utilizado para redução do catalisador com um fluxo de 35 mL/min.

3.4.2.2 – Inicio da Reação

A reação iniciou-se quando a passagem do gás hidrogênio foi interrompida e começou a alimentação da solução aquosa de glicerol 30% m/m pelo reator, utilizando – se de uma bomba Eldex. Aguardou-se 15 minutos para iniciar as análises cromatográficas. As análises foram feitas a cada 45 minutos.

O gás efluente do reator passava pelo condensador para reter os produtos que são líquidos a temperatura ambiente. Aqueles efluentes que mesmo passando pelo condensador a 7°C, permaneciam no estado gasoso, seguiam direto para o cromatógrafo gasoso para serem analisados. Realizou-se esta análise cromatográfica dos produtos gasosos, utilizando-se uma coluna empacotada e os detectores TCD e FID ligados em série. Pelo TCD observaram-se os picos referentes ao H_2, CO e CO_2. Pelo FID observaram-se os picos referentes a CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8.

O efluente líquido acumulado no condensador, era coletado de seis em seis horas e analisado cromatograficamente também através de uma coluna empacotada, Chomosorb 101, utilizando apenas o FID como detector. Assim, foi possível detectar, por exemplo, picos referentes à metanol, acetol, propilenoglicol, etilenoglicol e também a glicerina não reagida durante a reação.

3.4.2.3 – Condições cromatográficas empregadas na avaliação catalítica

- **Cromatográfo de analise de produtos gasosos:**

<u>Especificações da coluna cromatográfica</u>

- Coluna empacotada Hayesep D
- Comprimento: 6 m
- Diâmetro interno: 0,25 mm

<u>Condições utilizadas no cromatógrafo</u>

- Temperatura da coluna: 50°C
- Temperatura do detector FID: 250°C
- Temperatura do detector TCD: 250°C
- Temperatura do injetor: 250°C
- Gás de arraste: Argônio

- **Cromatográfo de análise de produtos líquidos:**

<u>Especificações da coluna cromatográfica</u>

- Coluna empacotada Chomosorb 101
- Comprimento: 2 m
- Diâmetro interno: 0,25 mm

Condições utilizadas no cromatógrafo

- Temperatura da coluna: 50°C
- Temperatura do detector FID: 250°C
- Temperatura do detector TCD: 250°C
- Temperatura do injetor: 250°C
- Gás de arraste: Hélio

3.4.3 – Metodologia de Cálculo

Para que fosse realizada a quantificação dos produtos da fase gasosa, foi obtida uma curva de calibração que quantificasse a vazão molar de cada composto a partir das áreas geradas nos cromatogramas. Para isto, a uma vazão volumétrica (v_0) pré-determinada para o gás de arraste do cromatógrafo (Argônio), e uma rampa de temperatura, também especificada previamente, foram injetadas na coluna cromatográfica, várias amostras gasosas de possíveis produtos cujas frações molares (y_i) fossem conhecidas. Uma vez injetada, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas (A) eram características das frações molares de seus respectivos compostos, ou seja, $y(A_i) = y_i$. Para uma boa calibração, uma série de injeções com frações molares diferentes foi realizada. Assim, para cada composto, foi possível gerar um gráfico semelhante ao que segue (Figura 18) e obter o coeficiente angular da reta gerada. Este coeficiente será tratado como fator de resposta (f_i). Ele foi utilizado para quantificar a fração molar de cada composto presente na corrente de produtos gasosos da unidade, através das respectivas áreas apresentadas nos cromatogramas.

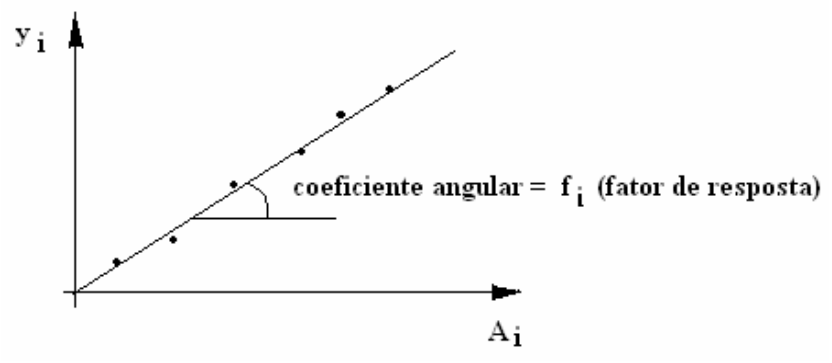


Figura 18: Esboço da curva de calibração obtida para cada composto a uma vazão (v_0) pré-determinada, com diferentes frações mássicas a cada injeção.

As análises cromatográficas da corrente de produtos gasosos foram realizadas ao longo de todo o processo e, a cada injeção, media-se a vazão volumétrica dessa corrente, através de um bolhômetro, e a temperatura a qual estava submetida o gás que fluía pelo bolhômetro (temperatura ambiente). Com estes dados coletados, juntamente com o valor da pressão atmosférica de Uberlândia, foi possível calcular a vazão molar total (F_T) a cada injeção:

$$PV = nRT \quad (8)$$

$$P\frac{V}{t} = \frac{n}{t}RT \quad (9)$$

$$\frac{n}{t} = P\frac{V}{t}\frac{1}{RT} \quad (10)$$

$$\frac{n}{t}\frac{[mols]}{[h]} = P[atm]\frac{V}{t}\frac{[L]}{[h]}\frac{1}{R}\frac{[mol.K]}{[atm.L]}\frac{1}{T[K]} \quad (11)$$

$$F_T = \frac{Pv_0}{RT} \quad (12)$$

Foram adotados P_{atm} = 0,978 atm e R = 0,082 $\frac{atm.L}{mol.K}$.

Com base no fator de resposta (f_i), e nas áreas apresentadas por cada um dos compostos nos cromatogramas, foi possível obter a fração molar (y_i) e a vazão molar (F_i) de cada composto presente nesta corrente de produtos.

$$y_i = f_i A_i \quad (12)$$

$$F_i = y_i F_T \quad (13)$$

Ainda para os produtos gasosos, foi calculado a conversão de glicerol para a fase gasosa ($(X_G)_{FG}(\%)$).

A conversão de glicerol para a fase gasosa ($(X_G)_{FG}(\%)$) foi calculada pela divisão da vazão molar de carbonos na corrente de produtos gasosos, pela vazão molar de carbonos que entram no reator, tudo multiplicado por 100.

$$(X_G)_{FG}(\%) = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} + 2F_{C_2} + 3F_{C_3} + 4F_{C_4}}{3F_{glicerol}} \times 100 \quad (14)$$

(Conversão de glicerol para a fase gasosa)

Um raciocínio análogo foi realizado para quantificar os produtos da fase líquida (drenos). No entanto, neste caso, na construção da curva de calibração, determinou-se previamente a massa das amostras injetadas no cromatógrafo e suas respectivas frações mássicas.

Dessa forma, para uma vazão (v_0) pré-determinada para o gás de arraste (He), e uma rampa de temperatura também programada para ser realizada pelo cromatógrafo, foram injetadas na coluna várias amostras líquidas cujas massas e frações mássicas (x_i) fossem conhecidas. Uma vez injetadas, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas (A) eram características das frações mássicas de seus respectivos compostos, ou seja, $x(A_i) = x_i$. Para construção da curva, uma série de injeções com a mesma massa, mas frações mássicas diferentes foram realizadas. Assim, com uma série de pontos (x_i , A_i), construiu-se um gráfico semelhante ao que segue (Figura 19) e obteve-se o coeficiente angular (fator de resposta, f_i) da reta gerada. Ele foi utilizado para quantificar a fração mássica de cada composto presente na corrente de produtos líquidos (drenos) da unidade, através das respectivas áreas apresentadas no cromatograma.

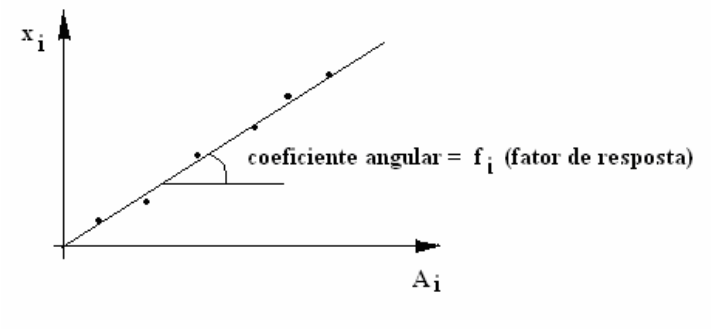


Figura 19: Esboço da curva de calibração obtida para cada composto injetado, com massa e fração mássica conhecida.

Assim, calculados os fatores de resposta para os produtos esperados, obtém-se a massa (m_i) de cada composto presente no dreno a partir das áreas apresentadas nos cromatogramas, da seguinte forma:

$$x_i = f_i A_i \quad (15)$$

$$m_i = x_i m_T \quad (16)$$

onde:

m_T – massa de dreno coletada.

m_i – massa de cada composto presente no dreno.

Logo, obtém-se a vazão molar média de cada produto na fase líquida:

$$\bar{F}_i = \frac{m_i}{PM_i t_{reação}} \quad (17)$$

(Vazão molar média de cada produto)

A conversão para a fase líquida ($(X_G)_{FL}(\%)$) foi calculada de forma análoga a fase gasosa, mas utilizando agora como referência apenas os fluxos molares de carbonos dos produtos líquidos.

$$(X_G)_{FL}(\%) = \frac{\sum n_c F_i}{3F_{glicerol}} \times 100 \quad (18)$$

(Conversão para fase líquida)

onde n_c é o número de carbonos presentes em cada composto.

Outro cálculo importante realizado foi a conversão total de glicerol. Ela foi obtida de duas formas diferentes. A primeira ($(X_G)_{T1}(\%)$) foi calculada com base nos carbonos presentes em cada produto. Para isso, somou-se $(X_G)_{FG}$ $(\%)$ com $(X_G)_{FL}$ $(\%)$. A segunda maneira foi pela divisão da diferença entre os fluxos molares de entrada e saída de glicerol, pelo fluxo molar de entrada, multiplicada por 100. São utilizadas estas duas formas de cálculo para saber se o balanço de massa está fechando ou se ainda existe uma quantidade significativa de compostos que não foram identificados, já que a primeira fórmula é um balanço total de carbono, enquanto a segunda, considera apenas glicerol que entra e que sai. Se as duas estiverem gerando conversões iguais, o balanço está fechando.

$$(X_G)_{T1}(\%) = (X_G)_{FG} + (X_G)_{FL} \quad (19)$$

$$(X_G)_{T2}(\%) = \frac{F_{glicerol(entra)} - F_{glicerol(sai)}}{F_{glicerol(entra)}} \times 100 \quad (20)$$

(Conversão de glicerol)

A seletividade global para os produtos gasosos e líquidos foi obtida pela divisão do produto gerado da multiplicação do fluxo molar de cada composto e seu número de carbonos, dividido pelo somatório de todos os fluxos de carbono nos compostos formados, tudo isto multiplicado por 100.

$$Si(\%) = \frac{100 \times n_{Ci} F_i}{\sum n_{Ci} F_i} \quad (21)$$

(Seletividade global)

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

$$WHSV(\min^{-1}) = \frac{m_{solução}}{mPt_{catalisador}} \quad (22)$$

Onde, $m_{solução}$ é a vazão mássica da solução de glicerol (g.min^{-1}) alimentada ao sistema, e $mPt_{catalisador}$ (g) é a massa de Pt contida no catalisador.

Para um melhor acompanhamento dos testes catalíticos foi calculada a freqüência de reação (TOF) para algumas moléculas. A definição de TOF segue expressa na equação abaixo.

$$TOF(\min^{-1}) = \frac{\text{Fi } (\mu\text{mol/min})/\text{gcat}}{\mu molCO / gcat} \quad (23)$$

A energia de ativação também foi calculada para ajudar nas análises dos resultados. Para isso utilizamos a equação de Arrhenius. A mesma encontra-se representada abaixo.

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (24)$$

Ajustando-se a equação para os dados experimentais obtidos, temos:

$$\ln \frac{TOF_2}{TOF_1} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (25)$$

Logo, plotando um gráfico de ln de TOF versus temperatura (T), obtemos a energia de ativação (Ea) através do coeficiente angular da reta.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1 – Quimissorção de CO

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

Os resultados desta caracterização dos catalisadores com diferentes teores de Pt, comerciais e preparados, são apresentados na Tabela 4, partindo-se das isotermas geradas durante a quimissorção de CO. Algumas destas isotermas estão dispostas no Apêndice A.

Tabela 4 - Resultado de quimissorção de CO com ativação a 350°C

Resultados	0,5%	1%	2%	3%	5% *	5%	10%	20 %
µmolCO irreverssível/gcat	10,80	26,00	64,60	78,80	97,50	81,30	95,70	195,60
Dispersão Metálica (%)	42,1	50,81	63,03	51,26	53,01	31,74	18,67	19,1
Tamanho do metal (nm)	2,69	2,22	1,79	2,21	2,97	3,56	6,10	5,94

(*) ativação feita com redução sob fluxo de H_2 até 200°C, subindo a temperatura a 10°C/min e permanecendo nesta durante 1 hora. Posteriormente, o fluxo de H_2 foi substituído por um fluxo de He e a temperatura elevada a 10°C/min até 350°C, onde permaneceu por meia hora, resfriando em seguida à 35°C.

Os resultados mostram que a quantidade de sítios metálicos por grama de catalisador aumentou com o aumento da quantidade de platina impregnada. Porém a dispersão e o tamanho dos cristalitos de platina apresentaram oscilações nos valores que podem ser atribuídas a vulnerabilidade à sinterização destes ou mesma a uma incorreção dos teores reais (% mássica) de platina presente.

4.2 – Testes Catalíticos

Antecedendo aos testes catalíticos propriamente ditos, foram feitas as calibrações de todos os gases envolvidos nas reações químicas. Um exemplo de curva de calibração com sua equação e coeficiente de correlação, além dos fatores de resposta, estão dispostos no Apêndice B.

4.2.1 – Efeito do Tamanho de Partícula

Testes catalíticos iniciais foram realizados, mantendo-se condições reacionais constantes para catalisadores comercias da E-Tek contendo 20%, 10% e 5% Pt/C, e também para catalisadores preparados em labarotário: 3%, 2%, 1% e 0,5% Pt/C. Foi utilizado uma solução aquosa de glicerol com concentração 30% (m/m), um WHSV de 33 min^{-1}, temperatura de 350ºC, pH de 6,5 e pressão atmosférica. Estas condições foram as mesmas utilizadas por SOARES et al [7] que trabalharam com este mesmo tipo de catalisador na reforma gasosa de glicerol.

Estes testes catalíticos tiveram como objetivo avaliar a estabilidade reacional, além da influência do tamanho de partícula e a ocorrência de sensibilidade da reação de reforma gasosa frente à estrutura do sítio ativo.

Um cromatograma, mostrando os picos dos produtos da fase gasosa e fase líquida, está disponível no Apêndice C.

As evoluções pontuais dos testes catalíticos são apresentadas ao longo do tempo de reação na Figura 20 na forma de conversão gasosa.

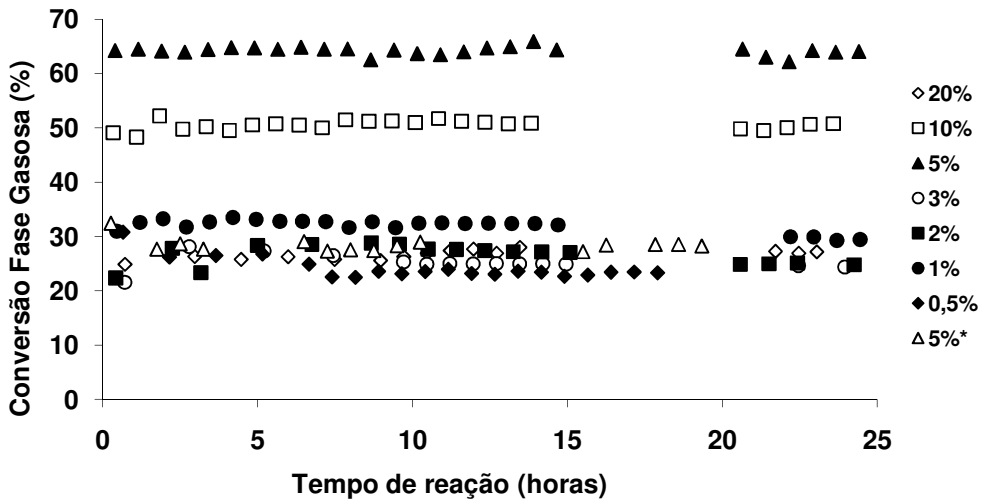


Figura 20– Conversão gasosa para avaliação do efeito do teor de Pt. Catalisadores 20, 10, 5, 3, 2, 1 e 0,5% Pt/C, pressão 1atm, temperatura 350°C e WHSV 33 min^{-1}.

Os valores de conversão obtidos nas primeiras 25 horas de reação tiveram um comportamento tendendo à linearidade, mostrando boa estabilidade até mesmo para baixos teores de platina, como é o caso do catalisador com 0,5% Pt/C. Observa-se também que a conversão gasosa cresce com o aumento do teor de metal, sendo esta maior para o catalisador de 5% Pt/C. Porém, para catalisadores com teores mais altos houve uma diminuição da conversão. Por exemplo, o catalisador 20% Pt/C teve conversões próximas os de teores baixos (3%, 2% , 1% e 0,5% Pt/C). Todos estes catalisadores tiveram conversões próximas, na faixa de 23% e 28%.

Outros resultados envolvendo conversão em estado estacionário (vide Tabela 5) mostram que, tanto a conversão calculada com base em carbono ($(X_G)_{T1}$) quanto à calculada para glicerol ($(X_G)_{T2}$), resultaram em valores bem aproximados. Isto indica que quase todos os produtos da reação de reforma gasosa do glicerol foram quantificados tendo um fechamento de balanço de massa de carbono satisfatório, independente da base de cálculo empregada, para todos os catalisadores analisados.

Tabela 5 – Conversão (%) da Fase líquida $(X_G)_{FL}$, Fase gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de carbono $(X_G)_{T1}$, Total de glicerol $(X_G)_{T2}$ e razão H_2/CO.

Catalisador	$(X_G)_{FL}$	$(X_G)_{FG}$	$(X_G)_{T1}$	$(X_G)_{T2}$	H_2/CO
20%	3,12	25,63	28,75	26,38	1,36
10%	7,58	51,07	58,64	58,96	1,35
5% *	4,47	27,00	31,47	32,71	1,32
5%	9,17	66,45	75,62	81,09	1,33
3%	1,42	24,56	25,98	23,86	1,34
2%	2,12	26,67	28,79	31,1	1,35
1%	2,89	26,51	29,4	27,3	1,32
0,5%	2,15	23,22	25,37	26,31	1,31

A razão de H_2/CO permaneceu aproximadamente constante em torno de 1,33, estando de acordo com a estequiometria teórica da reação de decomposição endotérmica do glicerol ($C_3H_8O_3 \rightarrow 3CO + 4H_2$; $H_2/CO = 1,33$). Este resultado indica 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; $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$).

A seletividade global apresentada na Tabela 6, também foi um parâmetro utilizado na investigação da influência do tamanho de partícula (do teor metálico) sobre o comportamento da reação.

Tabela 6 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).

Catalisador	CO	CH4	C2=	C2	C3=	C3	Acet	Met	Acetona	Acetol	EG	PG
20%	85,38	3,86	0,42	0,40	0,34	0,13	0,09	1,26	1,01	5,27	1,50	0,17
10%	93,41	2,26	0,29	0,34	0,18	0,00	0,28	1,27	0,12	1,15	0,37	0,33
5% *	78,45	3,15	1,38	1,78	0,72	0,14	0,20	2,71	0,86	7,56	1,79	1,26
5%	90,84	2,81	0,32	0,43	0,30	0,06	0,51	1,47	0,02	1,95	1,18	0,11
3%	75,59	2,81	2,48	2,70	2,22	2,50	0,19	2,12	1,28	2,95	2,07	3,09
2%	79,58	3,10	2,96	2,26	0,77	0,06	0,22	1,60	0,94	2,93	2,38	3,20
1%	75,24	3,27	1,86	3,11	1,08	1,38	0,30	2,42	1,39	4,76	2,14	2,5
0,5%	71,54	3,20	1,45	3,08	1,68	1,40	1,22	2,62	1,23	6,20	4,14	2,24

Pode se verificar que a diminuição da conversão leva a uma menor formação de CO e a um aumento da quantidade de produtos com 2 ou 3 carbonos. A pesar da seletividade a CO ser sempre superior a 70%, mesmo trabalhando em conversões em torno de 25%. Destaca-se aí a formação de acetol, propilenoglicol, etilenoglicol, metanol e hidrocarbonetos C_2 e C_3.

Analisando os resultados obtidos entre os testes que apresentaram conversões semelhantes (0,5, 1, 2, 3, 5*, e 20%) não é possível verificar nenhuma variação considerável nas seletividades apresentadas apesar destes terem sido feitos com catalisadores de tamanho de partículas diferentes.

Reações de hidrogenólise de glicerol, em solução aquosa, têm-se mostrado a apresentar uma certa sensibilidade a estrutura, tanto em fase aquosa [15], como em fase vapor; com relação à atividade[34] e à seletividade[14].

Com o intuito de avaliarmos cineticamente a reação, principalmente com relação à sensibilidade a estrutura, calculamos diversos parâmetros, tais como a freqüência de reação (TOF) para o glicerol e CO, além da energia de ativação da formação de CO. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de tamanho de partícula relacionados com TOFs de conversão de glicerol para fase gasosa e líquida e energia de ativação para CO

Catalisador	Tamanho de partícula (nm)	$TOF_{(XG)T2}(min^{-1})$	TOF_{CO} (min^{-1})	$Ea_{(CO)}$ $KJ.mol^{-1}$
20%	5,94	99,24	253,22	87,97
10%	6,10	226,62	580,26	95,66
5% *	2,97	43,61	101,02	99,77
5%	3,56	197,57	422,25	99,90
3%	2,21	37,77	92,53	88,74
2%	1,79	35,28	81,34	96,57
1%	2,22	42,28	117,42	89,36
0,5%	2,69	103,15	166,62	91,06

Analisando os resultados da tabela 7, verifica-se que a uma tendência a um aumento da freqüência de formação de CO (TOF_{CO}) com o aumento do tamanho de partícula. Isto nos leva a concluir que a reação de decomposição do glicerol a CO e H_2 é sensível à estrutura.

Porém, antes disso, é necessário avaliarmos as condições reacionais utilizadas há alguma restrição difusional. Em outras palavras, se estamos em regime cinético ou se temos alguma contribuição difusional.

O critério de Modar-Boudart nos diz que se para um mesmo catalisador suportado, com mesma dispersão, as taxas de reação (TOFs) devem ser iguais, apesar deles terem teores mássicos diferentes.

Embora os catalisadores 0,5% e 5%* Pt/C não serem exatamente iguais (o primeiro é feito laboratório e o segundo é comercial) eles apresentam dispersões semelhantes, apesar de teores distintos.

Observando os valores de TOF_{CO} destes, verifica-se que o critério não é atendido ($166min^{-1}$ e $101min^{-1}$, para 0,5% e 5%* Pt/C, respectivamente), o mesmo ocorrendo se o critério é aplicado aos catalisadores 10% e 20% Pt/C ($580min^{-1}$ e $253min^{-1}$, para 10% e 20% Pt/C, respectivamente). Logo é provável que estejamos trabalhando em condições que há alguma contribuição difusional na taxa global de reação.

Se analisássemos os TOFs do mesmo catalisador suportado, porém com diâmetros de partículas diferentes e supormos que estivéssemos em regime difusional, a razão entre os $(TOFs)_{obs}$ seria no máximo a razão entre os $(TOFs)_{cinético}$ multiplicado pelo quadrado da razão entre os seus diâmetros , isto é,

$$\frac{[(TOF_{CO})dp1]obs}{[(TOF_{CO})dp2]obs} = \frac{[(TOF_{CO})dp1]cinético}{[(TOF_{CO})dp2]cinético} \times \left(\frac{dp2}{dp1}\right)^2 \quad (26)$$

Fazendo este cálculo para os catalisadores 5% e 5%* Pt/C, temos que

$$\frac{[(TOF_{CO})5\%Pt]cinético}{[(TOF_{CO})5\% * Pt]cinético} = \frac{422,25}{101,02} \times \left(\frac{3,56}{2,97}\right)^2 = 6$$

Ou seja, as razões entre os TOF_{CO} entre partículas diferentes é muito diferente da unidade. Logo este resultado indica que a reação é sensível a estrutura e que quanto maior o diâmetro, maior será a taxa de formação de CO.

SIMONETTI et al. [14] observaram uma ligeira sensibilidade a estrutura usando catalisador semelhante, porém em condições em menos sujeitas as restrições difusionais (T = 548K). O TOF do catalisador com menor dispersão (D = 0,36) foi 1,6 maior do que do catalisador mais disperso (D = 0,53), ou seja, aquele com menor tamanho de partícula.

Nas reações de hidrogenólise de hidrocarbonetos, a força das ligações metal-carbono parece ser crucial na taxa de ruptura da ligação C – C. Uma vez quebrada a ligação C – C, reidrogenação dos fragmentos ocorre formando álcoois, polióis e hidrocarbonetos menores. Reações de hidrogenólise requerem altas temperaturas e ligações fortes entre o reagente e o catalisador, que deve conter no mínimo um par de átomos metálicos ou possivelmente um “ensemble” mais complexo. Logo, tamanho de partícula metálica influência sensivelmente a taxa de hidrogenólise é cerca 100 vezes mais ativos. Este resultado é consistente com o requerimento de ligações fortes C – M para a quebra de C – C, já que a ligação C – M é mais forte em átomos metálicos com um número de vizinhos menores, isto é, átomos nas partes, cantos e planos de índices maiores, que são relativamente abundante em cristalitos pequenos.

Apesar da hidrogenólise requerer um “ensemble” com dois ou mais átomos, deve existir um limite mínimo do tamanho de cristalito ou do cluster, onde, abaixo deste, a taxa especifica decai (no limite de complexos mononucleares metálicos, a hidrogenólise é ausente. [39].

Portanto, se admitirmos uma certa semelhança do mecanismo da hidrogenólise dos polióis com os dos hidrocarbonetos, verifica-se que a sensibilidade a estrutura observada está oposta aquela dos hidrocarbonetos. Entretanto, mecanismos, etapas limitantes e espécies superficiais mais abundantes distintas podem ser diferentes e ser(em) responsável(eis) por esta ambigüidade.

De fato, apesar do processo de transformação do glicerol à gás de síntese se iniciar com a adsorção deste na superfície metálica mediante um processo de desidrogenação (insensível a estrutura). Em seguida, subseqüentes rupturas das ligações C – C, causadas pela extensão da remoção de hidrogênio, tal como a hidrogenólise de hidrocarboneto, levam a formação de CO adsorvido, cuja a taxa de dessorção contribui na taxa global de reação [38]. Como partículas menores adsorvem CO mais fortemente, a sensibilidade à estrutura pode estar ligada particularmente a isto.

Embora a sensibilidade a estrutura da hidrogenólise de polióis com relação à atividade quase não foi observada, esta foi observada com relação à seletividade em alguns trabalhos na literatura [15] em reforma em fase aquosa.

LEHNERT e CLAUS [15] verificaram um aumento da seletividade a hidrogênio com o aumento do tamanho de partícula. Os autores assumiram que a adsorção de hidrocarbonetos oxigenados ocorre preferencialmente nas faces dos cristalitos, pobres de átomos, nos cantos e bordas – típicos de cristalitos grandes para posterior clivagens das ligações C – C.

CHAMINAND et al [33] verificaram que a reação de degradação em catalisadores de Ru suportado em carbono ativado, levou a formação de compostos contendo um e/ou dois carbonos, formados pela ruptura de C – O, que leva a acetol e posteriormente a 1,2 propilenoglicol (1,2 PG). Entretanto, a seletividade à hidrogenólise que leva a 1,2 PG foi menor em partículas menores de Ru. Porém o TOF da hidrogenação do acetol a 1,2 PG aumentou com o aumento da partícula metálica.

Para podermos comparar a seletividade realizou-se testes catalíticos variando o WHSV (a vazão mássica de entrada) com o catalisador comercial 5% Pt/C de modo a reduzirmos a conversão total. Os resultados estão exibidos na Figura 21 e Tabelas 8 e 9.

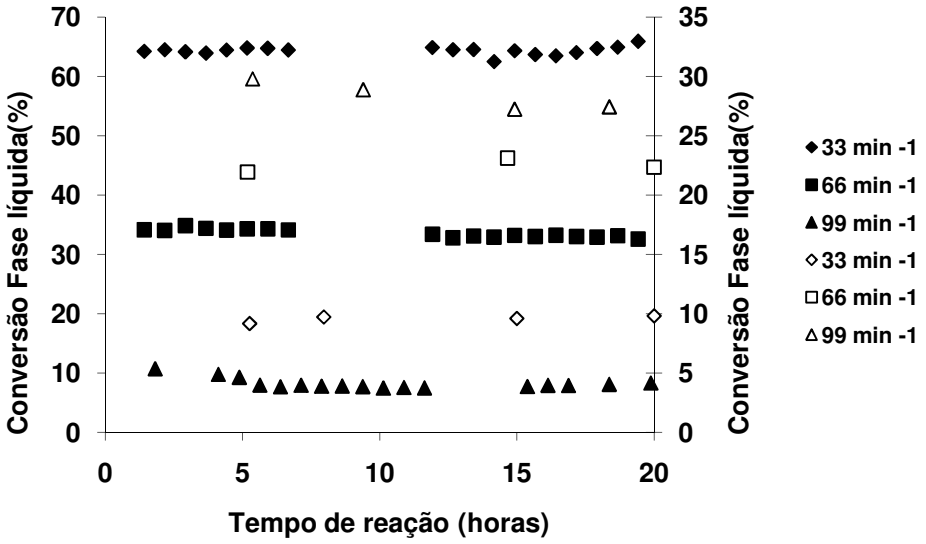


Figura 21 – Conversão gasosa na avaliação do efeito do WHSV. Com o catalisador 5% Pt/C(Etek), pressão 1bar, pH 6,5 e temperatura 350°C.

Tabela 8 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO.

WHSV(min^{-1})	$(X_G)_{FL}$	$(X_G)_{FG}$	$(X_G)_{T1}$	$(X_G)_{T2}$	$TOF_{CO}(min^{-1})$	$TOF_{(XG)T2}(min^{-1})$	H_2/CO
33	9,17	66,45	75,62	81,09	422,25	174,46	1,35
66	22,34	33,00	55,34	68,21	429,60	300,49	1,37
99	27,42	8,18	35,60	55,47	156,68	363,71	1,40

Tabela 9 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), propanol(prop), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).

WHSV (min^{-1})	CO	CH_4	C2=	C2	C3=	C3	Acet	Met	Acetona	Acetol	EG	PG
33	90,84	2,81	0,32	0,43	0,30	0,06	0,51	1,47	0,02	1,95	1,18	0,11
66	57,53	1,34	0,19	0,15	0,16	0,00	0,10	2,43	0,29	34,42	2,13	1,28
99	20,54	0,82	0,52	0,38	0,22	0,17	0,04	1,78	0,42	73,83	0,76	0,52

A Figura 21 demonstra a estabilidade do catalisador nas condições de WHSV testadas (variou-se de 33 a 99 min^{-1}).

A conversão total do glicerol decresceu de 81,09% (WHSV = 33 min^{-1}) a 55,47% (WHSV = 99 min^{-1}). Esta foi acompanhada de um decréscimo tanto do TOF do glicerol como do CO.

Entretanto, o que mais ressalta nestes testes é a mudança drástica nas seletividades. A conversão a produtos líquidos/condensáveis aumenta (9,17 a 27,42%) em detrimento a formação de moléculas gasosas (X_{FG}: de 66,45 para 8,18%). Este resultado deve-se, principalmente a uma maior formação de acetol em detrimento á formação de CO, quando WHSV é aumentado.

Comparando-se, portanto, isoconversões entre catalisadores comerciais, observa-se que a conversão de glicerol no catalisador 10% Pt/C (58%), operado a WHSV = 33min^{-1}, foi semelhante a do catalisador 5% Pt/C operado a 99min^{-1} (55,5%). Porém, a seletividade a produto (CO) de hidrogenólise sucessivas com rupturas de ligações C – C em relação a produto (acetol) de hidrogenólise com ruptura C – O, foi muito maior no catalisador 10% Pt/C, com diâmetro de partícula igual a 6,1nm do que no catalisador 5% Pt/C, com diâmetro igual a 3,6nm. Este resultado demonstra uma sensibilidade da hidrogenólise/degradação do glicerol: Quanto maior for o tamanho do cristal, maior será a seletividade a produto de degradação que leva a produção de gás de síntese.

4.2.2 – Efeito do pH

Os testes catalíticos para avaliar o efeito do pH foram realizados com o catalisador 5% Pt/C (E-Tek). Estes testes foram realizados com uma pressão de 1 atm, temperatura de 350°C e com um WHSV de 33min^{-1}.

As evoluções pontuais dos testes catalíticos são apresentadas através do tempo de reação na Figura 22, na forma de conversões líquida e gasosa para avaliação do efeito do pH.

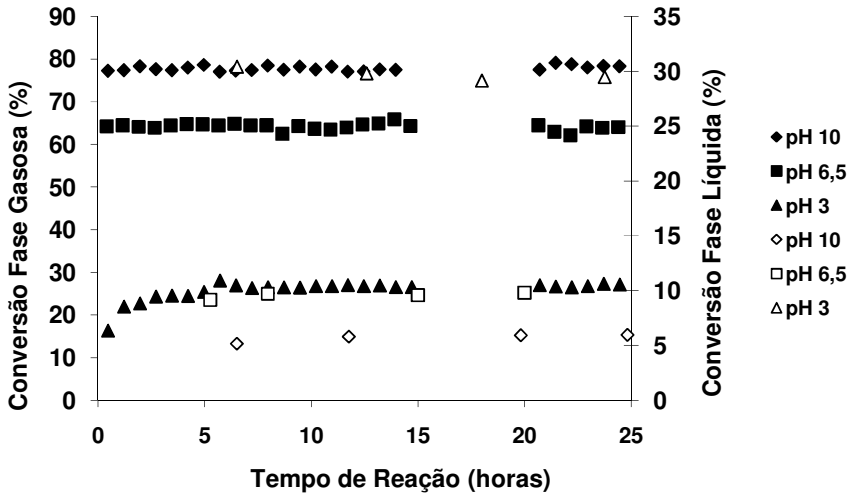


Figura 22 – Conversão líquida e gasosa na avaliação do efeito do pH. Com o catalisador 5% Pt/C Etek, pressão atmosférica, temperatura 350°C e WHSV 33min^{-1}.

Neste teste, observou-se curvas de conversões estáveis para todas as variações de pH, ao longo das primeiras 25 horas da reação de reforma gasosa do glicerol. Para a fase gasosa, a reação em meio básico teve conversões elevadas de aproximadamente 78% decrescendo para os meios neutro e ácido, 66,5 e 29,8%, respectivamente. Já para a fase líquida foram obtidas, de um modo geral, conversões mais baixas que na fase gasosa. Entretanto, esta teve um aumento considerável para meio reacional ácido, alcançando valores de aproximadamente 30%.

Na Tabela 10, verifica-se que o balanço de massa está razoável para os testes com pH da solução 6,5 e 10, porém no teste com solução ácida, verifica-se ainda a presença de alguns produtos desconhecidos não quantificados.

Tabela 10 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO.

pH	$(X_G)_{FL}$	$(X_G)_{FG}$	$(X_G)_{T1}$	$(X_G)_{T2}$	TOF $_{(CO)}$ (min^{-1})	TOF $_{(XG)T2}$ (min^{-1})	H_2/CO
10	5,92	78,43	84,35	84,99	418,70	180,42	1,32
6,5	9,17	66,45	75,62	81,09	422,25	174,46	1,35
3	19,36	29,75	49,11	60,52	182,39	118,94	1,58

A conversão de glicerol global $(X_G)_{T2}$ apresenta um pequeno aumento quando o pH da solução é aumentado e uma sensível queda quando o pH é diminuído. O TOF de CO cai consideravelmente quando ácido é adicionado a solução de alimentação, porém, pouco é modificado se uma base é adicionada.

Na Tabela 10 pode ainda ser observado, que a razão H_2/CO permaneceu constante, em torno de 1,33, quando os testes foram realizados em pH neutro e básico. Entretanto, esta razão aumenta consideravelmente em meio ácido, demonstrando a ocorrência de outras reações, além da decomposição do glicerol a gás de síntese. A maior razão obtida de H_2/CO para quando os testes são realizados em pH ácido deve estar relacionada principalmente à mudança do comportamento de seletividade para produtos da fase líquida. Esta mudança fica muito mais evidente se analisarmos as seletividades na Tabela 11.

Tabela 11 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).

pH	CO	CH_4	C2=	C2	C3=	C3	Acet	Met	Acetona	Acetol	EG	PG
10	93,93	1,98	0,51	0,37	0,35	0,25	0,18	1,04	0,12	0,83	0,32	0,12
6,5	90,84	2,81	0,32	0,43	0,30	0,06	0,51	1,47	0,02	1,95	1,18	0,11
3	57,9	1,54	0,12	0,39	0,13	0,05	0,05	3,12	0,32	32,08	3,46	0,84

O aumento do pH leva a uma maior seletividade a CO em detrimento de produtos como acetol, etilenoglicol e metanol. Por outro lado, a diminuição do pH, após adição de ácido inorgânico (HNO_3), leva a uma mudança de seletividade completamente oposta sendo muito mais seletiva a formação de acetol em detrimento a formação de CO.

Em outras palavras, em meio básico a seletividade à ruptura das ligações C – C levando a monóxido de carbono é ainda mais favorecida comparando em meio neutro; enquanto que, em meio ácido, a ruptura da ligação C – O, mediante a uma reação de desidratação passa a ser competitiva com a primeira. Em meio ácido ainda, tem-se uma pequena inibição das quebras sucessivas da ligação C – C, proporcionando a formação de etilenoglicol e metanol.

O resultado de grande seletividade para acetol quando a solução de glicerol se encontra em meio ácido pode ser atribuído a uma reação de desidratação sofrida pela molécula de glicerol. Este

raciocínio está de acordo com o mecanismo proposto no trabalho pioneiro de CORTRIGHT et al [9], onde eles discutem as várias rotas possíveis para agregar valor ao glicerol e outros hidrocarbonetos oxigenados oriundos da biomassa.

FURIKADO et al. [35] mostraram que acetol pode ser obtido da desidratação da hidroxila terminal do glicerol quando a solução de glicerol se encontra em meio ácido. MIYAZAWA et al [27] propuseram um mecanismo para a formação de propilenoglicol através da reação em fase líquida de desidratação/hidrogenação do glicerol, onde o acetol aparece como um intermediário da reação. Este seria formado inicialmente em sítios ácidos e posteriormente hidrogenado.

A maior seletividade para fase gasosa, principalmente para CO, assim como o aumento da conversão total $(X_G)_{T1}$ e $(X_G)_{T2}$ está atrelada principalmente a quebra de ligações C – C favorecida pelo meio reacional básico. Comportamento semelhante foi observado por SOHOUNLOUE et al [24] e MARIS e DAVIS [32] nos estudos da higrogenólise de sorbitol e glicerol respectivamente. Onde os autores mostraram em seus resultados que os testes catalíticos em meio básico aumentaram a conversão total em relação aos testes feitos em meio reacional neutro. Uma seletividade considerável para etilenoglicol também foi observada pelos autores em seus experimentos. SOHOUNLOUE et al [24] e MARIS e DAVIS [32] atribuíram estes resultados a reações de aldolização reversa que leva a quebra de ligações C – C.

Todos os sistemas reacionais utilizados nos trabalhos mencionados acima [9, 24, 32, 35] foram em fase líquida sob pressão, ou seja, reforma desidratação /hidrogenação em fase aquosa. DASARI et al. [34] realizaram a hidrogenólise do glicerol em fase vapor e propuseram um mecanismo onde o primeiro passo seria a desidratação do glicerol formando acetol, com posterior hidrogenação deste a propilenoglicol.

De modo a avaliarmos o efeito do pH usando um catalisador com um menor tamanho de cristalito de platina, realizamos diversos testes catalíticos com o catalisador 2% Pt/C variando o pH da solução de entrada. Os resultados destes estão apresentados na Figura 23 e nas Tabelas 12 e 13.

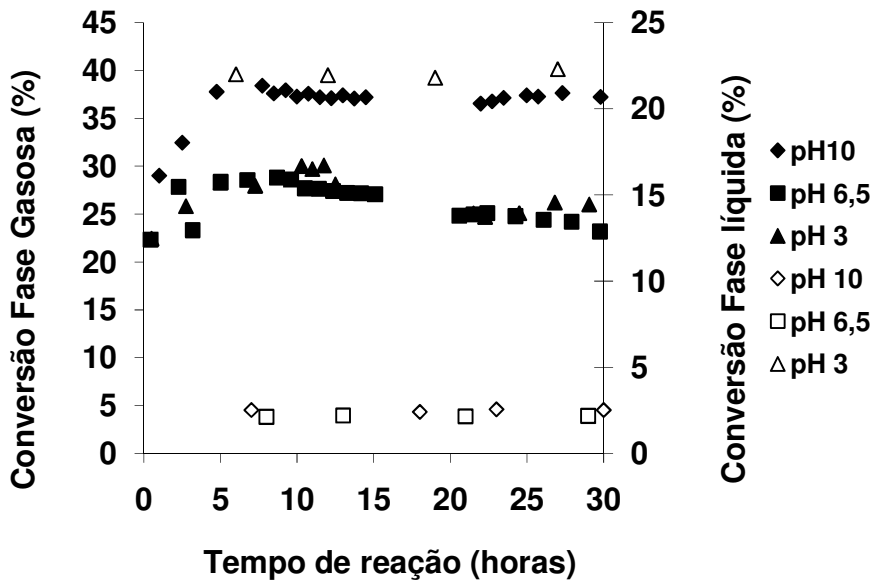


Figura 23 – Conversão líquida e gasosa na avaliação do efeito do pH. Com o catalisador 2% Pt/C, pressão atmosférica, temperatura 350°C e WHSV 33min^{-1}.

O catalisador se mostrou estável, independentemente do pH do meio reacional de partida, proporcionando conversões de glicerol entre 30 e 50%, com baixas diferenças no balanço de massa de carbono ($(X_G)_{T1}$ x $(X_G)_{T2}$)

Tabela 12 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO.

pH	$(X_G)_{FL}$	$(X_G)_{FG}$	$(X_G)_{T1}$	$(X_G)_{T2}$	TOF $_{(CO)}$ (min^{-1})	TOF $_{(XG)T2}$ (min^{-1})	H_2/CO
10	2,51	37,37	39,89	40,51	64,10	28,86	1,33
6,5	2,12	26,67	28,79	31,1	81,34	35,28	1,34
3	21,80	25,75	47,55	48,97	79,94	48,56	154

Verifica-se que a conversão de glicerol aumentou tanto com o aumento do pH ou diminuição deste. Porém o aumento da conversão do glicerol com o aumento do pH deve-se a uma maior formação de CO. Enquanto que, com a diminuição deste, o aumento da conversão de glicerol foi devido ao aumento da formação de acetol e menos produtos resultantes de rupturas múltiplas C – C (CO, principalmente). O aumento da razão H_2/CO é uma evidência disto. Este comportamento está semelhante com aquele observado para o catalisador 5% Pt/C.

Tabela 13 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).

pH	CO	CH4	Etileno	Etano	Propileno	Propano	Acet	Met	Acetona	Acetol	EG	PG
10	88,92	2,78	0,36	0,59	0,50	0,37	0,15	0,30	1,50	2,07	2,25	0,18
6,5	79,58	3,10	2,96	2,26	0,77	0,06	0,22	1,60	0,94	2,93	2,38	3,20
3	37,71	2,31	0,49	0,57	0,28	0,13	0,11	1,20	4,80	49,8	2,35	0,27

Um resultado interessante como mostra a Tabela 12, é que o TOF_{CO} não varia com a diminuição do pH e diminui com o aumento deste para o catalisador 2% Pt/C. Já para o catalisador 5% Pt/C, o TOF_{CO} permaneceu constante com o aumento de pH e diminui com a diminuição deste, vide Tabela 10.

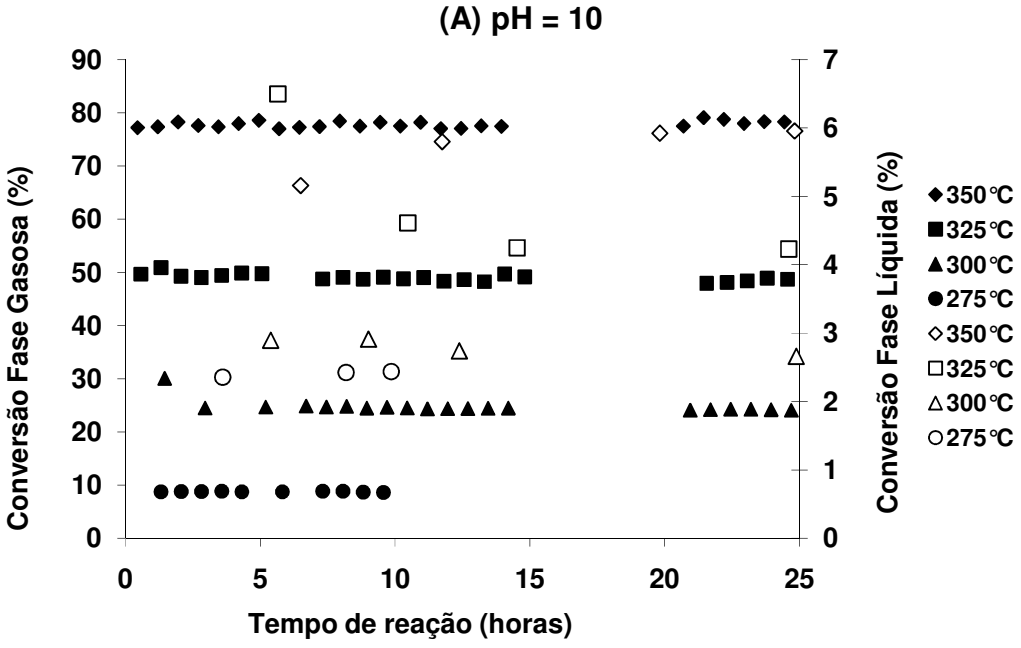
Esta diferença pode ser atribuída à sensibilidade a estrutura da reação. Uma vez que em tamanhos de partículas grandes, a taxa de ruptura das C – C com conseqüente formação de CO é favorecida. A presença de um promotor pouco é sentida. Enquanto que a presença de um inibidor causa maior diferença. Este efeito também é evidenciado pela variação do $TOF_{(XG)T2}$. Em cristalitos grandes (5% Pt/C) o $TOF_{(XG)T2}$ decresce com a diminuição do pH, enquanto que uma evolução inversa é verificada no catalisador de cristalitos menores (2% Pt/C).

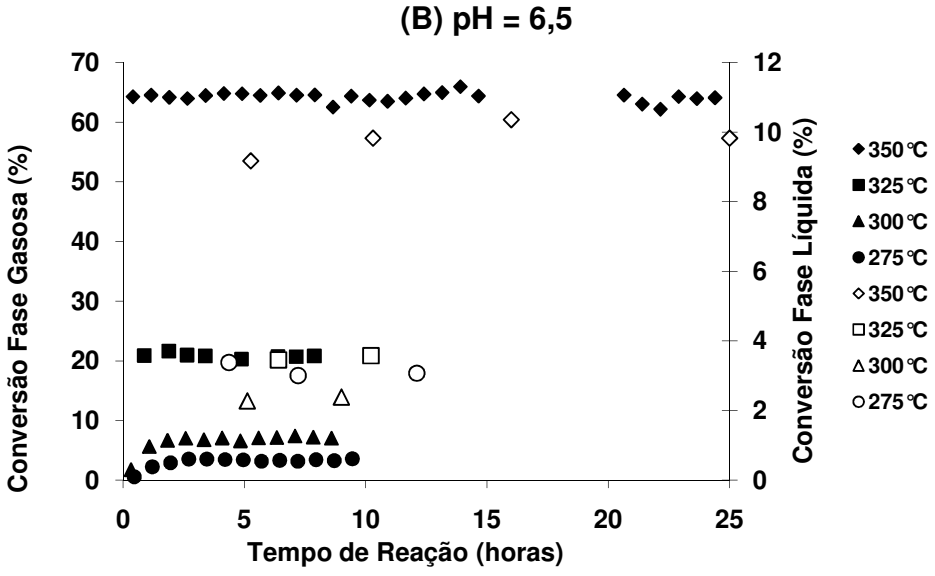
Vale ressaltar que testes catalíticos realizados apenas com o suporte, ou seja, carbono, foram realizados para os diferentes meios reacionais: básico, neutro e ácido. Entretanto, nenhum resultado de conversão para produtos tanto para fase gasosa quanto para fase líquida foi obtido.

4.2.4 – Efeito da Temperatura

Objetivando uma melhor discussão sobre aspectos cinéticos e mecanísticos da reação testes catalíticos em diferentes temperaturas foram realizados com o catalisador 5% Pt/C E-Tek, a pressão de 1 atm, WHSV de $33min^{-1}$ e pH de 10, 6,5 e 3.

A Figura 24 (a, b, c) demonstra que o catalisador se mostrou estável e o estado estácionário foi atingido em todas as temperaturas independente do pH da solução de glicerol na alimentação. Os valores dos parâmetros observados são apresentados nas Tabelas 14 e 15.


(A) pH = 10
Conversão Fase Gasosa (%)
Conversão Fase Líquida (%)
Tempo de reação (horas)
350°C
325°C
300°C
275°C
350°C
325°C
300°C
275°C


(B) pH = 6,5
Conversão Fase Gasosa (%)
Conversão Fase Líquida (%)
Tempo de Reação (horas)
350°C
325°C
300°C
275°C
350°C
325°C
300°C
275°C

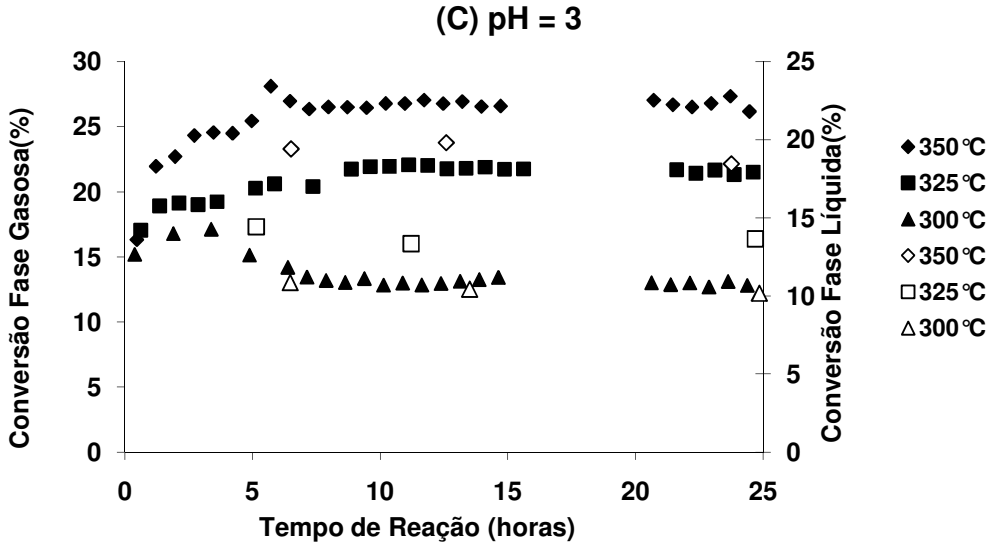


Figura 24 – Conversão gasosa e líquida para avaliação do efeito da temperatura. Catalisador 5% Pt/C, pressão 1atm, WHSV 33min^{-1}. (A) pH = 10, (B) pH = 6,5 e (C) pH = 3.

Tabela 14 – Conversão (%) da Fase Líquida $(X_G)_{FL}$, Fase Gasosa $(X_G)_{FG}$, Total de Carbono $(X_G)_{T1}$, Total de Glicerol $(X_G)_{T2}$ e Razão H_2/CO, para diferentes pHs **.**

Temp. (°C)	$(X_G)_{FL}$	$(X_G)_{FG}$	$(X_G)_{T1}$	$(X_G)_{T2}$	TOF $_{(CO)}$ (min^{-1})	TOF $_{(XG)T2}$ (min^{-1})	H_2/CO
				pH = 10			
350	5,92	78,43	84,35	84,99	418,70	180,42	1,32
325	4,03	48,40	52,43	55,03	278,44	118,33	1,35
300	2,66	24,17	26,83	30,29	144,76	69,85	1,38
275	2,14	8,81	10,95	13,28	50,64	43,02	1,49
				pH = 6,5			
350	9,17	66,45	75,62	81,09	422,25	174,46	1,35
325	3,57	20,75	24,32	30,79	147,33	66,69	1,33
300	2,39	7,17	9,56	14,43	44,99	32,27	1,35
275	3,07	3,34	6,42	7,94	21,72	15,21	1,75
				pH = 3			
350	19,36	29,75	49,11	60,52	182,39	118,94	1,35
325	13,64	21,70	35,34	36,01	128,10	77,45	1,35
300	10,17	13,01	23,18	26,40	82,43	56,80	1,55

Apesar de ter deixado em alguns casos pouco tempo reagindo, o balanço de massa de carbono foi obedecido satisfatoriamente, como pode ser visto comparando $(X_G)_{T1}$ e $(X_G)_{T2}$ na Tabela 14.

Observa-se que a conversão total de glicerol, a taxa de conversão deste (TOF $_{(XG)T2}$) e taxa de conversão de CO (TOF $_{(CO)}$) decrescem com a diminuição de temperatura, porém de forma menos acentuada quando a alimentação apresenta um pH baixo.

A diminuição da temperatura leva a um aumento da razão H_2/CO, que pode ser atribuída a uma maior formação de produtos oriundos de uma desidratação, quebra de ligação C – O preferencialmente em relação à quebra de ligação C – C, a baixas temperaturas.

Este comportamento fica mais nítido, ao compararmos as evoluções das seletividades a monóxido de carbono e acetol na Tabela 15.

Tabela 15 – Seletividade Global (%) dos produtos da fase gasosa (CO, CO_2, CH4, Etileno(C2=), Etano (C2), Propeno(C3=), Propano(C3) e Acetaldeido (Acet)) e fase líquida (Acetona, Metanol(Met), propanol(prop), Acetol, Etilenoglicol (EG), Propilenoglicol(PG)).

Temp. (°C)	CO	CH_4	C2=	C2	C3=	C3	Acet	Met	Acetona	Acetol	EG	PG
pH = 10												
350	93,93	1,98	0,51	0,37	0,35	0,25	0,18	1,04	0,12	0,83	0,32	0,12
325	87,80	2,45	0,97	0,29	0,26	0,05	0,15	2,86	0,35	2,55	2,24	0,04
300	86,58	1,96	0,26	0,19	0,27	0,11	0,10	2,58	1,25	3,85	2,81	0,04
275	75,66	2,34	0,44	0,17	0,58	0,06	0,07	3,63	3,07	11,64	2,12	0,21
pH = 6,5												
350	90,84	2,81	0,32	0,43	0,30	0,06	0,51	1,47	0,02	1,95	1,18	0,11
325	78,2	3,01	0,38	0,6	0,34	0,10	0,09	4,15	0,2	7,75	5,08	0,14
300	65,03	2,19	1,03	1,11	0,46	0,09	0,03	3,9	0,21	19,95	5,79	0,22
275	48,09	0,86	0,41	0,12	0,26	0,00	0,01	4,56	0,34	38,48	6,56	0,3
pH = 3												
350	57,9	1,54	0,12	0,39	0,13	0,05	0,05	3,12	0,32	32,08	3,46	0,84
325	48,90	1,60	0,18	0,35	0,14	0,05	0,04	1,72	0,44	44,64	190	0,04
300	33,16	1,73	0,33	0,14	0,29	0,03	0,05	1,08	1,20	60,80	1,13	0,06

Quanto menor a temperatura de reação, menos monóxido de carbono e mais acetol são formados. Esta evolução de queda de seletividade a CO é mais nítida em termos percentuais para

reação em meio ácido do que básico. Por outro lado, o aumento da seletividade a acetol é maior, percentualmente em meio básico em relação ao ácido.

A evolução em termos percentuais da seletividade a CO a temperatura em pH neutro (pH = 6,5) foi semelhante àquela ao pH ácido. Entretanto, a evolução da seletividade a acetol foi parecida com aquela em pH básico.

4.3 – Mecanismos

SIMONETTI et. al [14] em um sistema catalítico semelhante (Pt:Re/C) desenvolveram um mecanismo simplificado onde o glicerol (G) adsorve em dois sítios, a principio metálicos, exemplificado na reação 1.

$$G + 2** \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} [G**]_1 \quad (1)$$

Esta espécie adsorvida sobre clivagens C – C sucessivas, irreversíveis, levando eventualmente a CO e H_2 que podem ser representados pela reação 2.

$$[G**]_1 \xrightarrow{K_2} 3CO + 4H_2 \quad (2)$$

A primeira deste grupo de clivagens é a ruptura irreversível da ligação C – C. Rupturas posteriores, que levam à desidrogenação completa de fragmentos COHy*.

Esta rota é apresentada por diversos autores como alternativa para formação de produtos de degradação de hidrocarbonetos oxigenados. SOHOUNLOUE et al [24], MARIS e DAVIS [32]. Segundo estes trabalhos, esta degradação, ou melhor, reações de desidrogenações sucessivas, seguida de rupturas da ligação C – C, é catalisada por base mediante reações de aldolização reversa, onde tautômeros ceto-enólicos são superficialmente formados. Estas reações são favorecidas, além da presença de uma base [32], a temperaturas elevadas e possivelmente, sobre partículas metálicas grandes.

Uma vez que os resultados obtidos nesta dissertação são semelhantes aos efeitos observados nos trabalhos supracitados, acredita-se, apesar da maioria destes ter sido realizado em fase líquida e com catalisadores de rutênio, que a produção de gás de síntese acontece após sucessivas reações de

desidrogenação e aldolização reversa chegando a uma espécie de CO adsorvido que produz somente CO, pois não há nos sistemas e condições estudadas, sítios para reação de deslocamento, que poderiam provocar uma maior produção de H_2 e CO_2.

Paralelamente a formação de CO, observou-se a produção de acetol que foi favorecida em diversas situações: em vazões (WHSV) elevadas e/ou baixas conversões e em meio ácido, mediante a adição de acido inorgânico.

Uma vez que não foi observada nenhuma formação de produtos nem variação do pH ao final da reação, acredita-se que nenhuma reação é catalisada homogeneamente. Como por exemplo, a formação preliminar de um complexo catiônico que leve a formação de um intermediário em solução, tal como foi observado em Huber e Dumesic [37].

Logo, pode-se supor que um intermediário protonado é formado na superfície do sitio metálico e este se desidrata formando acetol e H_2O. Estas reações poderiam ser representadas como:

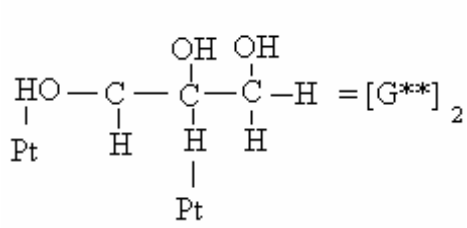
$$[G**]_1 + H^+ \underset{K_{-3}}{\overset{K_3}{\leftrightarrow}} [G**]^+ \quad (3)$$

$$[G**]^+ \xrightarrow{K_4} Acetol + H_3O^+ \quad (4)$$

A formação de acetol mediante a presença de catalisadores bifuncionais foi mencionada alem de HUBER e DUMESIC [37], por MIYAZAWA et al [27]. Entretanto, nenhum destes verificou o aparecimento de acetol pois todos tinham hidrogênio na alimentação, o que provocava, possivelmente, a hidrogenação do primeiro.

DASARI et al[34] foram os primeiros a observar a formação de acetol como intermediário na produção de 1,2 propilenoglicol. Entretanto os autores não utilizaram nenhum suporte acido, básico ou nenhum aditivo. Isso levou os autores a postularem um mecanismo direto onde acetol é gerado de complexo adsorvido do glicerol.

Uma vez que a formação de acetol acontece mediante a subtração de um oxigênio, é razoável supor que o acetol é gerado de um intermediário de glicerol, adsorvido por uma ligação Pt – HO, ou seja, o glicerol é adsorvido por dois sítios metálicos, um ligado a um hidrogênio de carbono e outro de oxigênio como pode ser visto no esquema abaixo:



Este tipo de complexo foi previsto por CORTRIGHT et al[9], apesar da abstração do hidrogênio C – H ser mais favorável daquele da ligação O – H. Este origina diretamente acetol e H_2O.

$$[G**]_2 \xrightarrow{K_5} Acetol + H_2O \quad (5)$$

Portanto, podemos postular um mecanismo que envolva os três tipos de complexo de glicerol adsorvidos:

$$G + 2** \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} [G**]_1 \quad (1)$$

$$G + 2** \underset{K_{-6}}{\overset{K_6}{\rightleftarrows}} [G**]_2 \quad (6)$$

$$[G**]_1 + H^+ \underset{K_{-3}}{\overset{K_3}{\rightleftarrows}} [G**]^+ \quad (3)$$

Estes, uma vez formados levam as seguintes reações:

$$[G**]_1 \xrightarrow{K_2} 3CO + 4H_2 \quad (2)$$

$$[G**]^+ \xrightarrow{K_4} Acetol + H_3O^+ \quad (4)$$

$$[G**]_2 \xrightarrow{K_5} Acetol + H_2O \quad (5)$$

A reação 1 é favorecida em pH básico, altas temperaturas e tamanhos de partículas grandes, por outro lado, a reação 2 é favorecida em temperaturas baixas e tamanhos de partículas pequenas, e as reações 3 e 4 a pH baixos.

Capítulo 5: Conclusão e Sugestões

5.1 - Conclusão

Durante as análises e discussões dos resultados, foram associados à fase gasosa a produção de CO e a fase líquida à produção de acetol. Esta consideração foi feita, pois estes produtos tiveram resultados mais expressivos tanto para conversão quanto para seletividade. No entanto, deve-se deixar claro que pequenas quantidades, ou até mesmo traços, de outros subprodutos foram formados.

Os catalisadores com 20% Pt/C, 10% Pt/C, 5% Pt/C, 3% Pt/C, 2% Pt/C, 1,0% Pt/C e 0,5 Pt/C foram caracterizados e comparados perante a reação de reforma gasosa do glicerol, sob condições reacionais fixas: WHSV de 33 min^{-1}, temperatura de 350ºC, pH de 6,5 e pressão atmosférica. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

- Testes catalíticos realizados com longo tempo de duração possibilitaram que o regime estacionário do processo catalítico fosse alcançado.
- A reação de degradação e decomposição do glicerol se mostrou sensível à estrutura, tanto para atividade como para seletividade, ou seja, a taxa de reação aumentou com o tamanho de partícula da mesma forma que a seletividade a produtos de degradação mais especificamente gás de síntese.

Os testes catalíticos subseqüentes foram feitos com o catalisador 5% Pt/C, variando-se temperatura, velocidade da reação e pH da solução de alimentação, no intuito de estudar aspectos cinéticos e mecanísticos da reação de reforma vapor do glicerol. Com isso, conclui-se também que:

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

para reação em meio ácido do que básico. Por outro lado, o aumento da seletividade a acetol é maior, percentualmente em meio básico em relação ao ácido.

- A evolução em termos percentuais da seletividade a CO a temperatura em pH neutro (pH = 6,5) foi semelhante àquela ao pH ácido. Entretanto, a evolução da seletividade a acetol foi parecida com aquela em pH básico.

5.2 – Sugestões

Avaliar o comportamento da reação de reforma gasosa de glicerol frente a diversas situações:

- Variação da concentração de glicerol na solução de alimentação;
- Alimentar o sistema reacional com o hidrogênio, para verificação do comportamento da seletividade;
- Estudo de vários suportes e fase ativa frente a diversas condições reacionais, como por exemplo: pH do meio reacional, tamanho de partícula.
- Dentro do estudo da natureza do suporte, podemos avaliar mais detalhadamente a catálise bifuncional da reação usando suportes básicos (MgO, CaO) e suportes ácidos (Nb_2O_5, WO_x, ZrO_2).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] T. KODAMA, Progr. Energy Combust. Sci. 29 (2003) 567

[2] MOTA, C. J. A.*Tchê Química,* v 3, p. 26, 2006

[3] BEN – Balanço Energético Nacional 2005, Ministério das Minas e Energia, 2006. Disponível em: www.mme.gov.br, Acesso em: 13 de abril de 2009

[4] DEMIRBAS, A. The importance of bioethanol and biodiesel from biomass. Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy, v 3, p. 177-185, 2008

[5] TORRES, E.A., CHIRINOS, H.D., ALVES, C.T., SANTOS, D.C., CAMELIER, L. A..Biodiesel: o combustível para o novo século. Bahia Análise & Dados, Salvador, v 116, p. 89-95, 2006.

[6] ZHOU, CHUN-HUI; BELTRAMINI, JORGE N.; FAN, YONG-XIAN; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chemical Society Reviews, v 37, p. 527-549, 2008

[7] SOARES, RICARDO R.; SIMONETTI, DANTE A.; DUMESIC, JAMES A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low - temperature catalytic processing. Angewandte Chemie, International Edition, v 45, p. 3982-3985, 2006.

[8] SIMONETTI, DANTE A.; RASS-HANSEN, JEPPE; KUNKES, EDWARD L.; SOARES, RICARDO R.; DUMESIC, JAMES A. Coupling of glycerol processing with Fischer-Tropsch synthesis for production of liquid fuels. Green Chemistry, v 9, p. 1073-1083, 2007

[9] CORTRIGHT R D; DAVDA R R; DUMESIC J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. Nature, v 418, p. 964-967, 2002.

[10] MOTA, CLAUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A. DA AND GONÇALVES, VALTER L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Quím. Nova, v.32, n°3, p.639-648, 2009.

[11] PAGLIARO, MARIO; CIRIMINNA, ROSARIA; KIMURA, HIROSHI; ROSSI, MICHELE; DELLA PINA, CRISTINA. From glycerol to value – added products. Angewandte Chemie, International Edition, v 46, p. 4434-4440, 2007

[12] GARCIA, REGIS; BESSON, MICHELE; GALLEZOT, PIERRE. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. Applied Catalysis, A: General, v 127, p. 165-176, 1995.

[13] ZHOU, CHUN-HUI; BELTRAMINI, JORGE N.; FAN, YONG-XIAN; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chemical Society Reviews, v 37, p. 527-549, 2008

[14] SIMONETTI, D. A.; KUNKES, E. L.; DUMESIC, J. A. Gas - phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts. Journal of Catalysis, v 247, p. 298-306, 2007.

[15] LEHNERT, KERSTIN; CLAUS, PETER. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. Catalysis Communications, v 9, p. 2543-2546, 2008

[16] KUNKES, EDWARD L.; SOARES, RICARDO R.; SIMONETTI, DANTE A.; DUMESIC, JAMES A. An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift. Applied Catalysis, B, v 90, p. 693-2008.

[17] GONG, CHENG S.; DU, JIAU X.; CAO, NING J.; TSAO, GEORGE T. Coproduction of ethanol and glycerol. Applied Biochemistry and Biotechnology, p. 543-559, 2000

[18] KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; *Manual do Biodiesel*, Edgard Blücher: São Paulo, cap. 11. 2006

[19] Anuário da Indústria Química Brasileira 2005, São Paulo.

[20] PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. N.; RESENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A D.; ANDRADE, J. B.; Biodiesel: an overview. *J. Braz.* Chem. Soc, v16, n°6b, p.1313-1330, 2005

[21] SUAREZ, PAULO A. Z. AND MENEGHETTI, SIMONI M. PLENTZ. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. Quím. Nova, v 30, n° 8, p. 2068-2071, 2007

[22] ARRUDA P. V., RODRIGUES R. C. L. B., FELIPE M. G. A., Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica, Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/. Acesso em 28 de junho de 2009

[23] PERRARD, ALAIN; GALLEZOT, PIERRE; JOLY, JEAN-PIERRE; DURAND, ROBERT; BALJOU, CEDRIC; COQ, BERNARD; TRENS, PHILIPPE. Highly efficient metal catalysts supported on activated carbon cloths : A catalytic application for the hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. Applied Catalysis, A: General, v 331, p. 100-104, 2007

[24] SOHOUNLOUE, D. K.; MONTASSIER, C.; BARBIER, J. Catalytic hydrogenolysis of sorbitol. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, , v 22, p. 391-7, 1983

[25] TRONCONI, E.; FERLAZZO, N.; FORZATTI, P.; PASQUON, I.; CASALE, B.; MARINI, L. A mathematical model for the catalytic hydrogenolysis of carbohydrates**.** Chemical Engineering Science, v 47, p. 2451-2456, 1992

[26] KUNKES, EDWARD L.; SIMONETTI, DANTE A.; DUMESIC, JAMES A.; PYRZ, WILLIAM D.; MURILLO, LUIS E.; CHEN, JINGGUANG G.; BUTTREY, DOUGLAS J. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum- rhenium catalysts.

[27] MIYAZAWA, TOMOHISA; KOSO, SHUICHI; KUNIMORI, KIMIO; TOMISHIGE, KEIICHI. Development of a Ru / C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. Applied Catalysis, A: General, v 318, p. 244-251, 2007

[28] MARIS, ERIN P.; KETCHIE, WILLIAM C.; MURAYAMA, MITSUHIRO; DAVIS, ROBERT J. Glycerol hydrogenolysis on carbon - supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. Journal of Catalysis, v 251, p.281-294, 2007

[29] CHIU, CHUANG-WEI; TEKEEI, ALI; SUTTERLIN, WILLIAM R.; RONCO, JOSHUA M.; SUPPES, GALEN J.Low – pressure packed - bed gas phase conversion of glycerol to acetol. AIChE Journal, v 54, p. 2456-2463, 2008

[30] ABREU, C. A. M.; LIMA, N. M.; ZOULALIAN, A. Catalytic hydrogenolysis of starch : Kinetic evaluation of selectivity in polyol and monoalcohol formation. Biomass and Bioenergy, v 9, p.487-492, 1995

[31] DASARI, MOHANPRASAD A.; KIATSIMKUL, PIM-PAHN; SUTTERLIN, WILLAM R.; SUPPES, GALEN J. Low - pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Applied Catalysis, A: General, v 281, p. 225-231, 2005

[32] MARIS, ERIN P.; DAVIS, ROBERT J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon - supported Ru and Pt catalysts. Journal of Catalysis, v 249, p. 328-337, 2007

[33] IANG, TAO; ZHOU, YINXI; LIANG, SHUGUANG; LIU, HUIZHEN; HAN, BUXING.Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. Green Chemistry, v 11, p. 1000-1006, 2009

[34] DASARI, MOHANPRASAD A.; KIATSIMKUL, PIM-PAHN; SUTTERLIN, WILLAM R.; SUPPES, GALEN J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Applied Catalysis, A: General, v 281, p. 225-231, 2005

[35] FURIKADO, IPPEI; MIYAZAWA, TOMOHISA; KOSO, SHUICHI; SHIMAO, AKIRA; KUNIMORI, KIMIO; TOMISHIGE, KEIICHI.Catalytic performance of Rh/SiO2 in glycerol reaction under hydrogen. Green Chemistry, v 9, p. 582-588, 2007

[36] IANG, TAO; ZHOU, YINXI; LIANG, SHUGUANG; LIU, HUIZHEN; HAN, BUXING.Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids**.** Green Chemistry, v 11, p. 1000-1006, 2009.

[37] HUBER, W. G; DUMESIC, J. A. An overiew of aqueous-phase catalytic process for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. Catalysis Today, v 111, p. 119-132, 2006.

[38] SHABAKER, J.W; DAVDA, R.R; HUBER, W. G; DUMESIC, J. A; R.D. CORTRIGHT, R.D. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. Journal of Catalysis, v 215, p 344-352, 2003.

[39] SCHUT, G. C. A; GATES, C. B; KATZER, J.R. Chemical of catalytic process. v 1, 1979.

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.

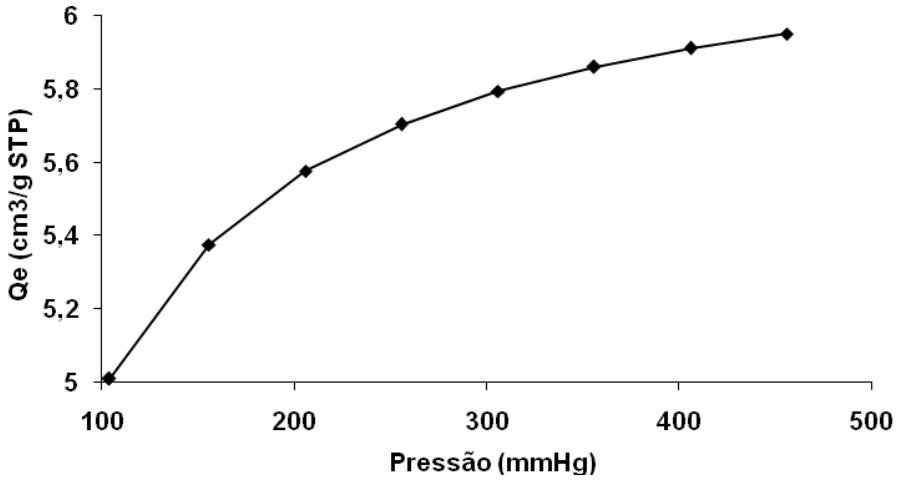


Figura 25 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 20% Pt/C.

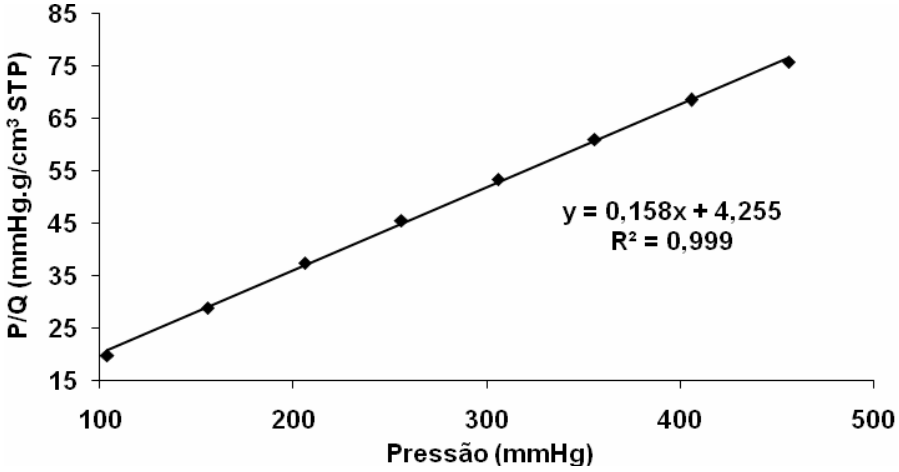


Figura 26 – Linearização da isoterma para o catalisador 20% Pt/C.

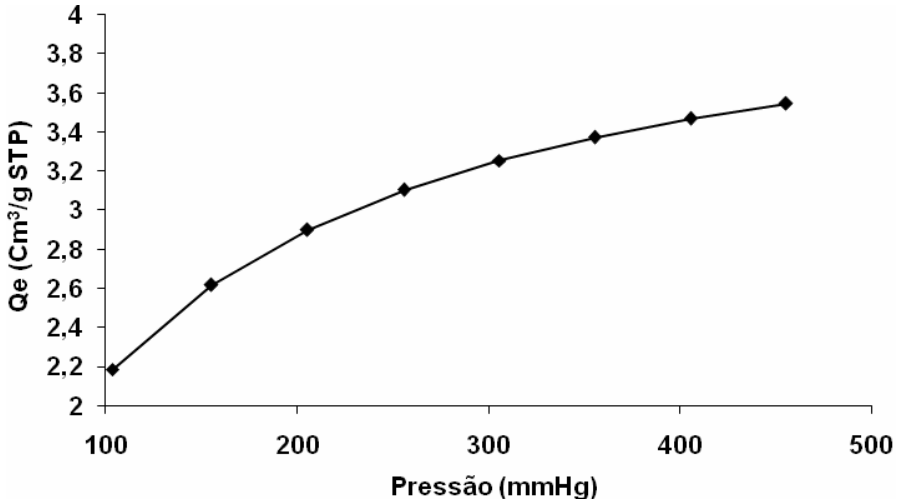


Figura 27 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 10% Pt/C.

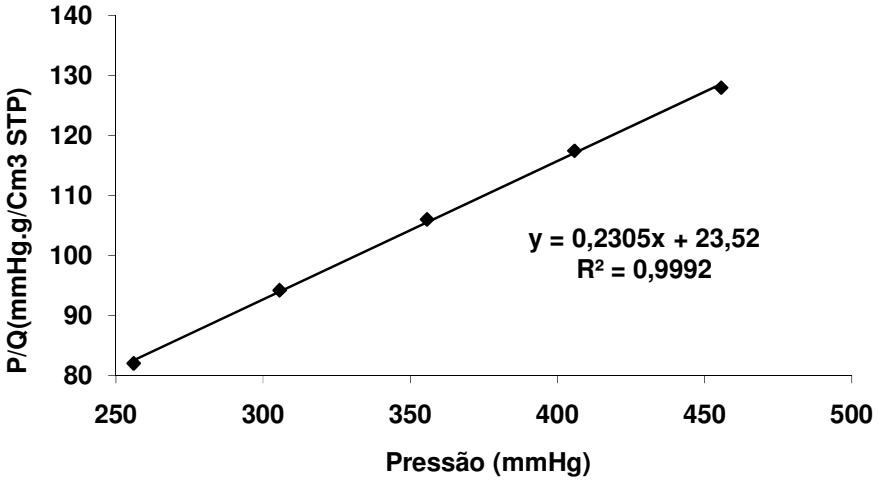


Figura 28 – Linearização da isoterma para o catalisador 10% Pt/C.

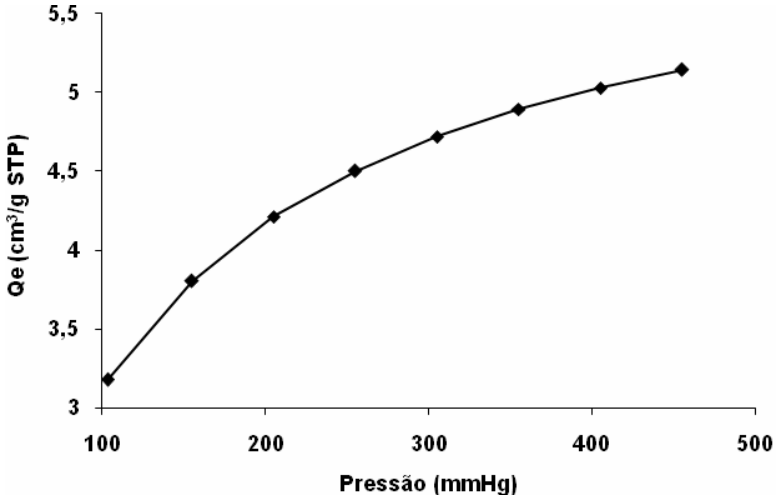


Figura 29 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 5% Pt/C.

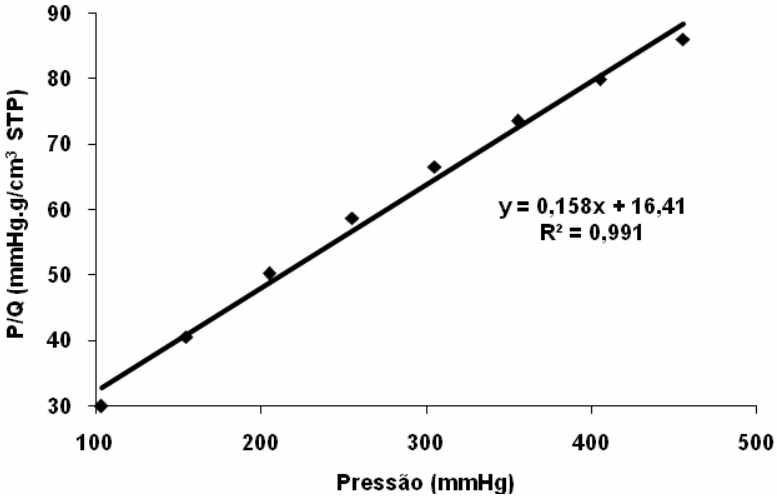


Figura 30 – Linearização da isoterma para o catalisador 5% Pt/C.

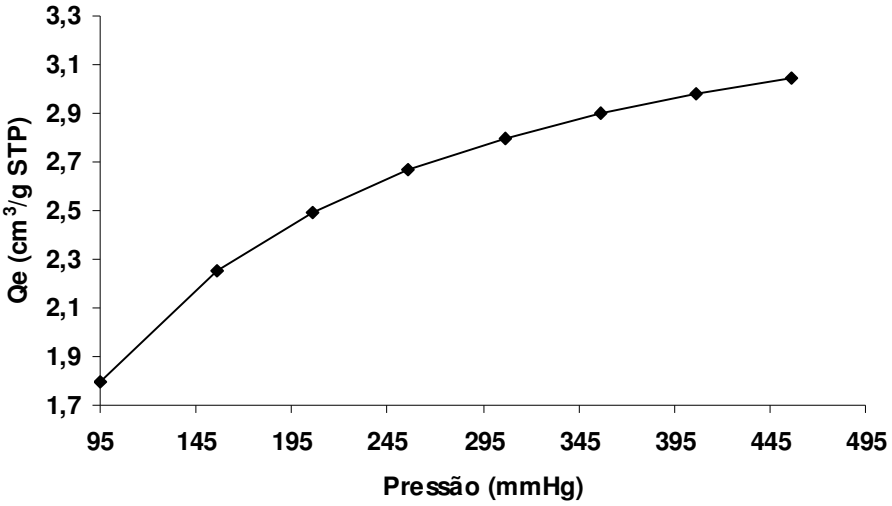


Figura 31 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 2% Pt/C.

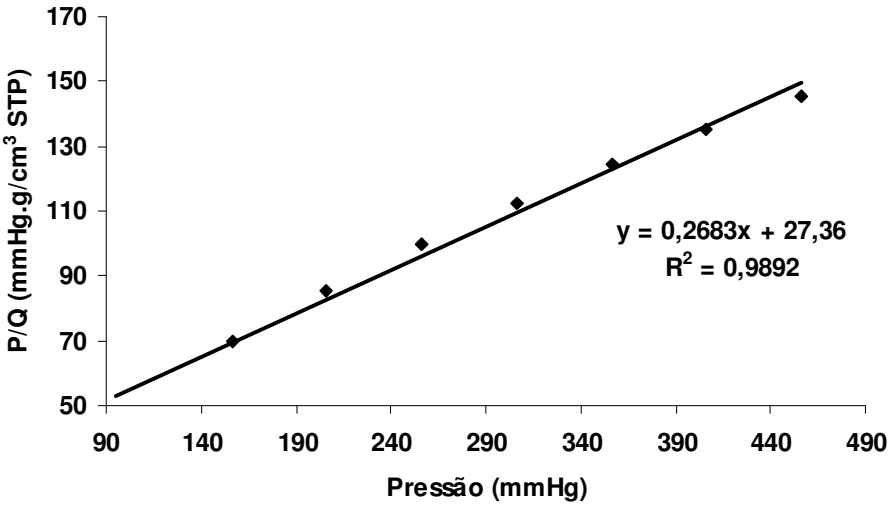


Figura 32 – Linearização da isoterma para o catalisador 2% Pt/C.

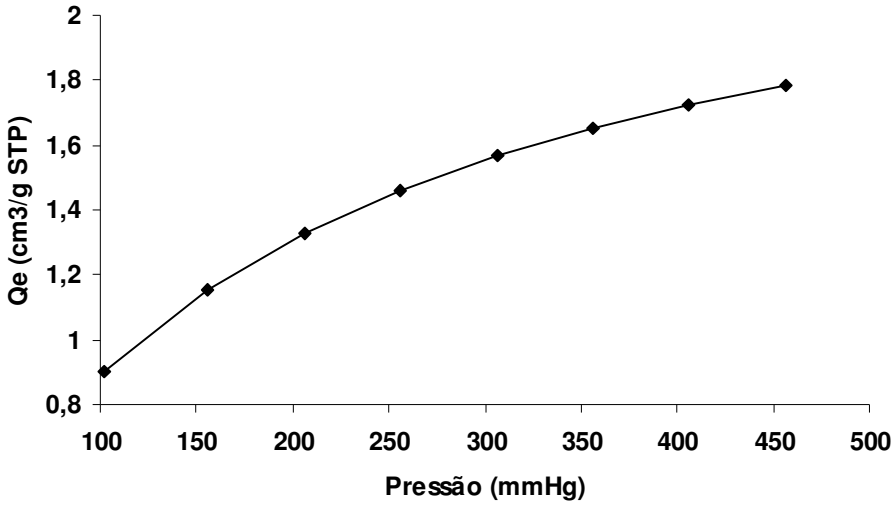


Figura 33 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 1% Pt/C.

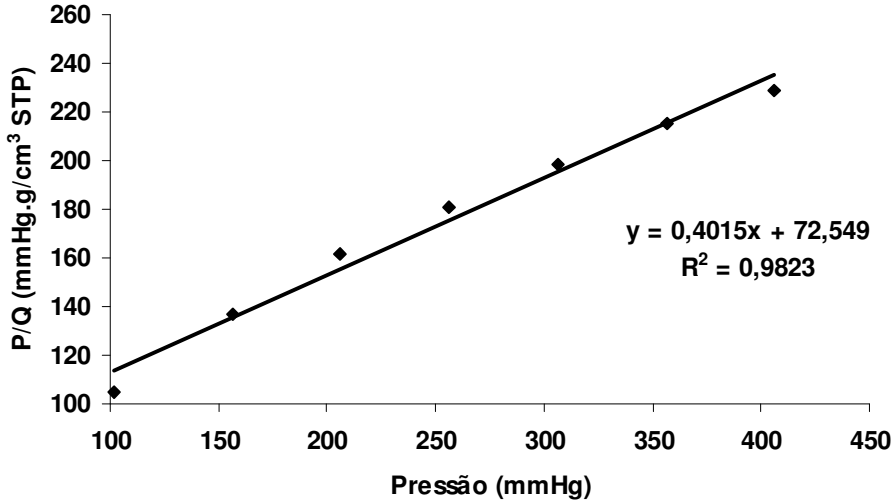


Figura 34 – Linearização da isoterma para o catalisador 1% Pt/C.

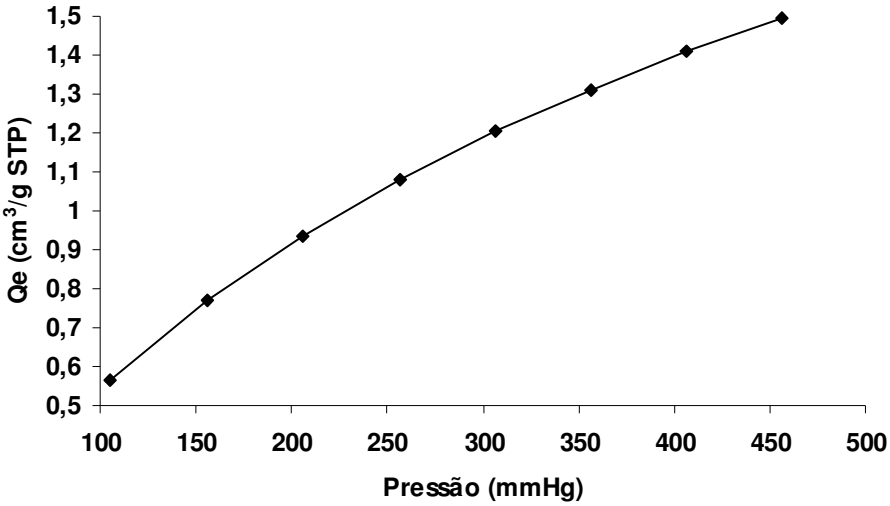


Figura 35 – Isoterma de adsorção resultante da caracterização para catalisador 0,5% Pt/C.

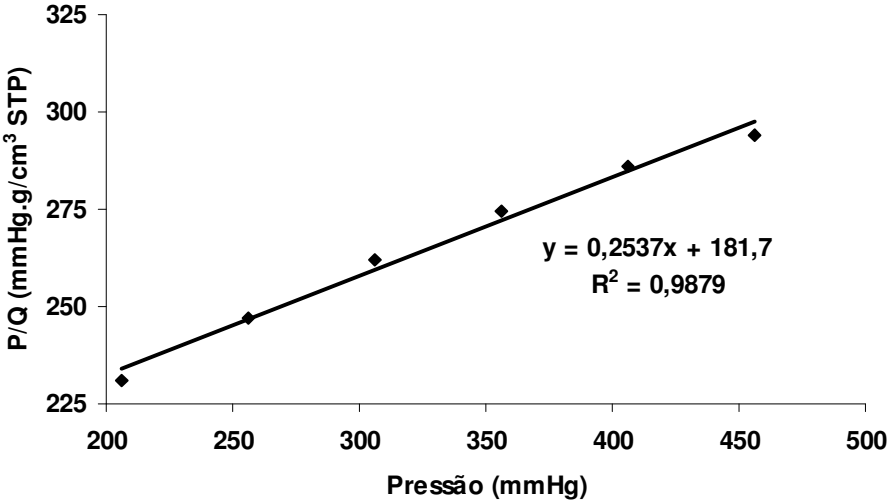


Figura 36 – Linearização da isoterma para o catalisador 0,5% Pt/C.

APÊNDICE B

Curvas de calibração obtidas através do TCD para os gases CH_4, H_2 e CO_2 a partir de áreas de cromatografia gasosa e fator de resposta resultantes desta.

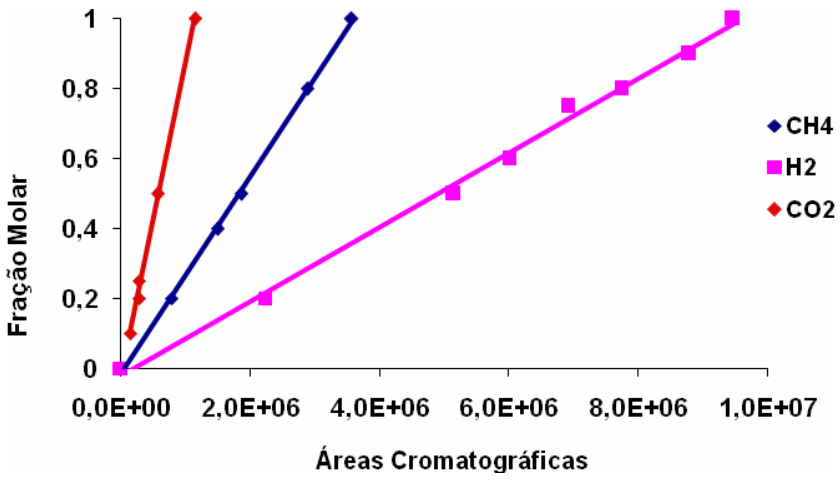


Figura 37 – Curva de calibração para os gases CH_4, H_2 e CO_2

Fator de resposta para os gases CH_4, H_2 e CO_2

Componentes	Fator	Correlação
CH_4	2,816E-07	0,9993
H_2	1,063E-07	0,9960
CO_2	9,599E-07	0,9953

APÊNDICE C

Cromatograma obtido pelo detector de condutividade térmica (TCD) e por detector de ionização de chama (FID) para produtos da fase gasosa.

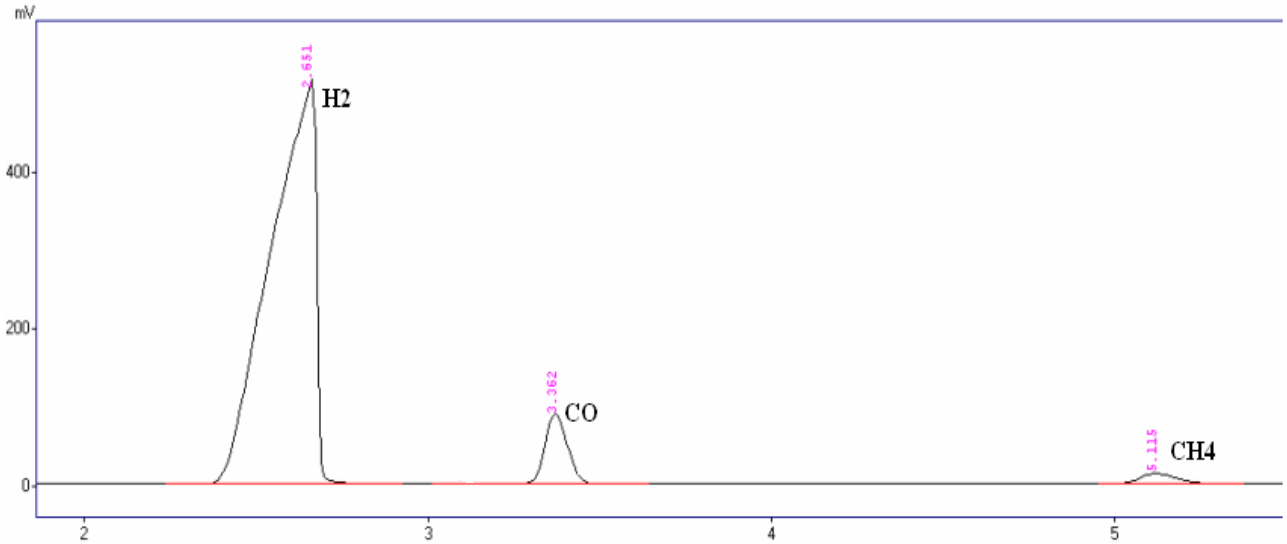


Figura 38 – Picos obtidos durante cromatografia feita por TCD

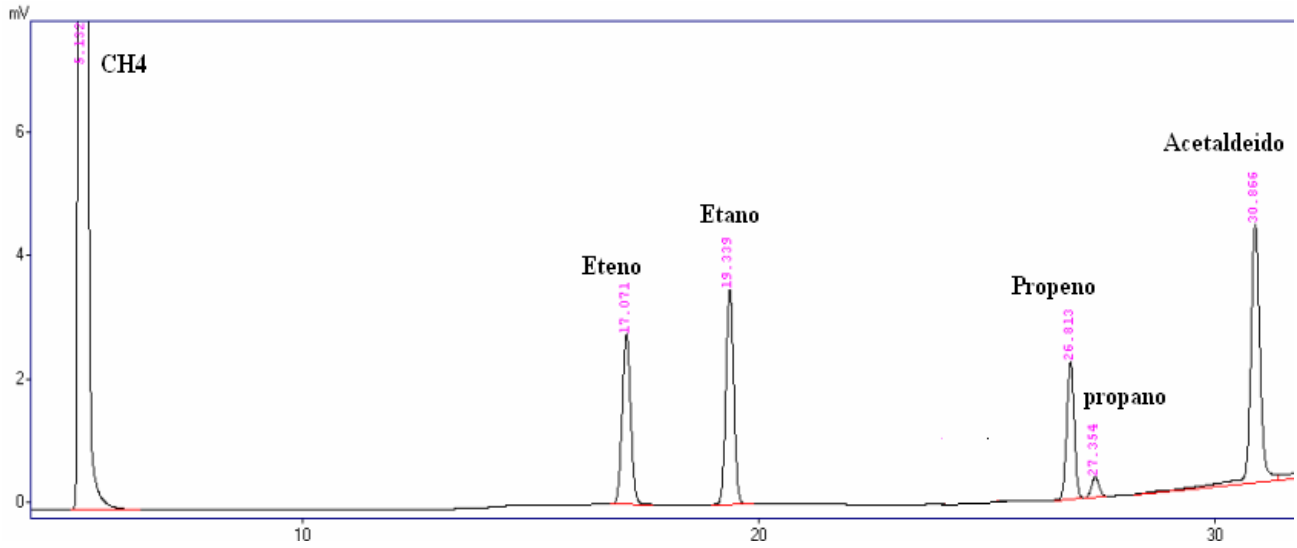


Figura 39 – Picos obtidos durante cromatografia feita por FID

Programação do forno do método de análise dos produtos gasosos:

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
__	50	12
10	230	8

Tempo para próxima injeção: 45 minutos.

Cromatograma obtido pelo detector de ionização de chama (FID) para produtos da fase líquida.

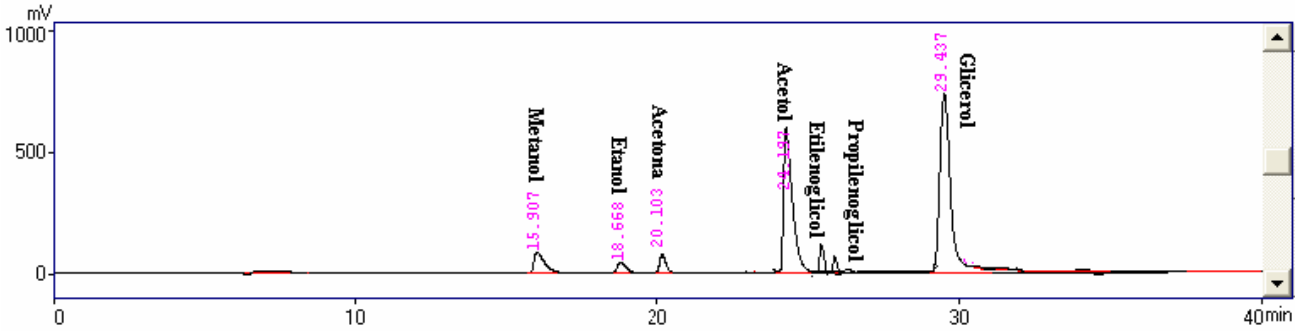


Figura 40 – Picos obtidos durante cromatografia feita por FID

Programação do forno e do fluxo do gás de arraste para o método de análise dos produtos líquidos:

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
__	50	12
10	230	10

Tempo para próxima injeção: 45 minutos.

Tabela X: Programação de fluxo do gás de arraste do método de análise dos produtos líquidos

Taxa de fluxo (mL/min)	Fluxo(mL/min)	Tempo (min)
__	73	12
1	95	6

Tempo para próxima injeção: 45 minutos.

APÊNDICE D

Aqui estão apresentados os gráficos de ln TOF por 1/T contendo a equação de cada curva para os diferentes valores de teor de platina e pH. A partir desses dados foi possível calcular, utilizando a equação Arrhenius, a Energia de Ativação.

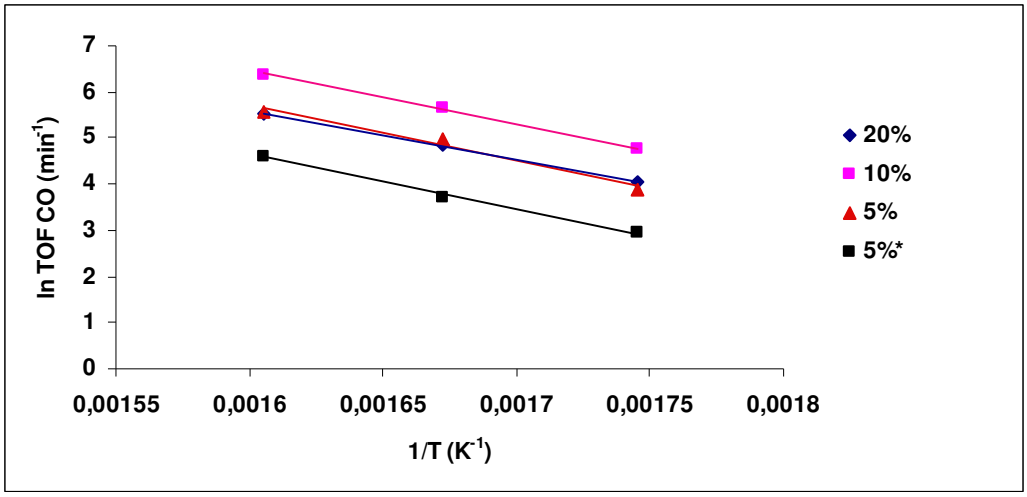


Figura 41 – Curvas de deteminação da Ea para CO em diferentes teores Pt (catalisadores comerciais), pH 6,5.

Catalisador	Equação	Fator de correlação
20%	y = -10581x + 22,525	0,9998
10%	y = -11506x + 24,86	0,9969
5%	y = -12001x + 24,896	0,9716
5%*	y = -12001x + 23,84	0,9942

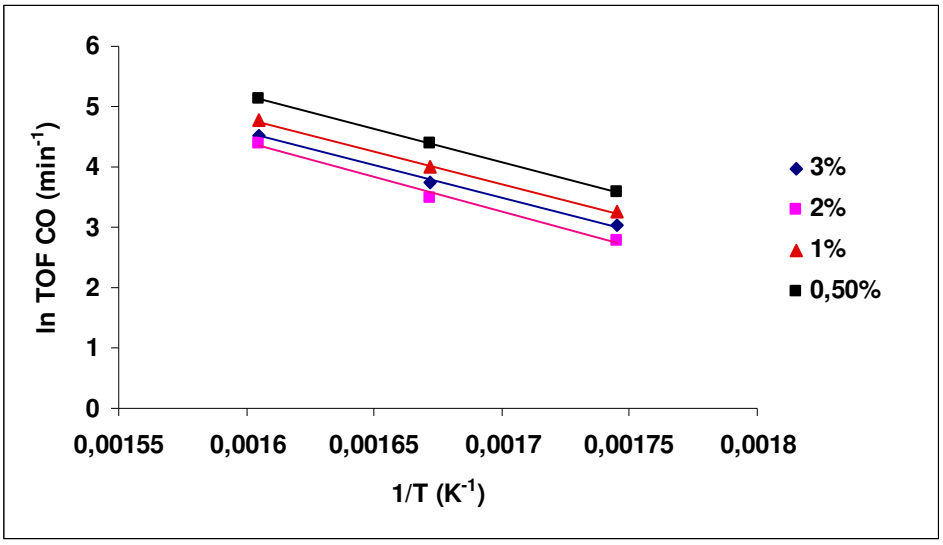


Figura 42 – Curvas de deteminação da Ea para CO em diferentes teores Pt (catalisadores de laboratório), pH 6,5.

Catalisador	Equação	Fator de correlação
3%	y = -10674x + 21,634	0,9966
2%	y = -11616x + 23	0,9918
1%	y = -10749x + 22	0,9983
0,5%	y = -10953x + 22,703	0,9998

.