

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química
Cidade Universitária- Recife – PE
CEP. 50640-901
Telefax: 0-xx-81- 21267289



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Hidrogenólise Catalítica da Glicerina para Produção
de Glicóis (1,2 – Propanodiol e Etilenoglicol)**

Bruno Ferreira dos Santos

*Professor Nelson Medeiros
Professor César Abreu*

Recife/PE

02/2013

Bruno Ferreira dos Santos

Hidrogenólise Catalítica da Glicerina para a Produção de Glicóis (1,2 – Propanodiol e Etilenoglicol)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof. Nelson Medeiros
Prof. César Abreu

Recife
2013

Catalogação na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

S237h

Santos, Bruno Ferreira dos.

Hidrogenólise Catalítica da Glicerina para produção de Glicóis
(1,2 – Propanodiol e Etilenoglicol) / Bruno Ferreira dos Santos. -
Recife: O Autor, 2013.

xviii, 85 folhas, il., gráf., tabs.

Orientador: Profº Drº. Nelson Medeiros.

Co-Orientador: Profº Drº César Abreu.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.

CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Glicerol. 3. Hidrogenólise.
4. Propanodiol. 5. Etilenoglicol. I. Medeiros, Nelson (Orientador). II.
Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2013-167

HIDROGENÓLISE CATALÍTICO DA GLICERINA PARA PRODUÇÃO DE GLICÓIS (1,2-PROPANODIOL E ETILENOGLICOL)

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 27 de fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho – DEQ/UFPE

Profa. Dra. Cesar Augusto Moraes de Abreu – DEQ/UFPE

Prof. Dr. Sérgio Lucena-DEQ/UFPE

Prof. Dr. Ana Rita Fraga Drummond – LFC/ITEP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradeço a Deus por ter me dado força, saúde, coragem e sabedoria por concluir essa etapa tão importante na minha vida.

À meus pais e meus irmãos pelo apoio e por terem me dado os requisitos necessários para alcançar meus objetivos.

Ao meu orientador Professor Nelson Medeiros de Lima Filho por todo apoio, pela oportunidade dada ao desenvolver este trabalho com ele, ensinamentos, por todo o tempo dedicado a mim, principalmente por todo o incentivo dado que nunca desistiu de acreditar em mim e sempre me deu muita força.

A todos os professores do LPC que sempre acreditaram em mim e sempre me apoiaram. Em especial, a professora Celmy pela oportunidade dada ao participar do PRH-28 e ao Professor Benachour Mohand por todo apoio e incentivo.

À Tarsila Maíra, por ter sempre me apoiado durante este último ano, pela ajuda na minha dissertação e diversas, longas e divertidas conversas que nós tivemos.

À Paula Barone, por todos os momentos de descontração, apoio acadêmico, por muitas vezes ter escutado meus problemas e sempre ter me ajudado.

À Deyvid Morais, por ter me ajudado em momentos difíceis, no qual eu estava totalmente desanimado e confuso, mas sempre me escutando e falando palavras que me reergueram, me aconselhando e também pelos vários momentos de descontração.

Quero agradecer em especial a Cristhiane Moraes, uma pessoa especial que conheci no LPC e me ajudou no desenvolvimento da minha pesquisa e da minha dissertação e, além disso, uma grande amiga que espero levar nossa amizade para vida toda e que também muito me ajudou em minha vida pessoal. Em resumo, obrigado Cristhiane Moraes por ter estado comigo nesta caminhada e lhe desejo toda felicidade.

Aos meus companheiros de trabalho do LPC: Gêsa Cavalcanti, Deivison, José Eustáquio, Nelson Sobrinho, Cícero, Amanda, Thiago, Juli, Thayana, Letícia, Eduardo e Isaias.

Aos meus amigos Raphael Douglas, Douglas Pedrosa, Alexsandra Nascimento, Isaque Alves, Leandro Paulo, Kamylla Alexandre, Andréa Gonçalves, Andrezza Sousa, Josivan Silva, Marilia Ramos, Marteson Cristiano, Erick Lira, Yuri Brooman.

A todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A hidrogenólise do glicerol para 1,2 – propanodiol foi investigada sobre dois diferentes tipos de metais o níquel e rutênio suportado em dióxido de titânio. Usando estes dois metais foram sintetizados três tipos de catalisadores 2%Ru/TiO₂, 5%Ni/TiO₂ e 5%Ni-1%Ru/TiO₂. Para o catalisador 2% Ru/TiO₂ fez-se um estudo da influência da temperatura, onde houve um aumento da conversão e do rendimento em 1,2 – propanodiol com o aumento da temperatura; para a temperatura de 240°C obteve-se o melhor valor de rendimento em 1,2 – propanodiol com valor de 51% com 6 horas de reação e pela evolução da reação não se observou degradação do 1,2 – propanodiol. Para o catalisador 5% Ni/TiO₂ foi observado que o níquel tem uma alta atividade catalítica, porém uma alta capacidade da clivagem da ligação C-C, com rendimento em 1,2 – propanodiol igual a 21,5% em 6 horas de reação. Para o catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO₂ foram feitos três estudos: influência da temperatura, influência da massa de catalisador e influência da concentração inicial de glicerol. Para a influência da temperatura, se observou o aumento da conversão e do rendimento em 1,2 – propanodiol com o melhor valor de rendimento em 1,2 – propanodiol igual a 41% com 6 horas de reação e 240°C. Para a influência da massa de catalisador foi observado que houve um aumento da conversão com o aumento da massa de catalisador e a massa de catalisador igual 7,5g obteve-se o melhor valor de rendimento em 1,2 – propanodiol igual a 61% com 5 horas de reação, após esse tempo de reação se observou queda do rendimento que pode ser ocasionado por degradação do 1,2 – propanodiol. Para a influência da concentração inicial de glicerol foi observado que o aumento desta diminui a conversão de glicerol e o rendimento em 1,2 – propanodiol com o melhor valor de rendimento igual a 40,5% com 6 horas de reação e na concentração de 100g/L. Por fim, foi efetuada a modelagem cinética dos dados experimentais para a determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio envolvidos no processo.

Palavras-chave: Glicerol, Hidrogenólise, Rutênio, Níquel, 1,2 – Propanodiol, etilenoglicol.

ABSTRACT

The hydrogenolysis of glycerol to 1,2 - propanediol was investigated on two different metals nickel and ruthenium supported on titanium dioxide. Using these two metals were synthesized three kinds of catalysts 2% Ru/TiO₂, 5% Ni/TiO₂ and 5% Ni-1% Ru/TiO₂. On 2% Ru/TiO₂ catalyst was made a study of the influence of temperature where an increase of the conversion and the yield in 1,2 - propanediol with increasing temperature, for a temperature of 240 ° C obtained the best yield value in 1,2 - propanediol with value of 51% with 6 hours of reaction and the reaction evolution was not observed degradation of 1,2 - propanediol. In the catalyst 5% Ni/TiO₂ was observed that nickel has a high catalytic activity, but high capacity cleavage of the C-C bond, with yield 1,2 - propanediol equal to 21.5% at 6 hours of reaction. To the catalyst 5% Ni-1% Ru/TiO₂ three studies have been made that were: the influence of temperature, influence of the mass of catalyst and the influence of the initial concentration of glycerol. To the influence of temperature, observed increased conversion and yield of 1,2 - propanediol gives the best yield of 1,2 - propanediol equal to 41% at 6 hours of reaction and 240 ° C. To the influence of the mass of catalyst was observed that there was an increase in conversion with increasing mass and mass of catalysts equal to 7.5 g of catalyst obtained the best yield value in 1,2 - propanediol equal to 61% with 5 hours of reaction, after this time the reaction was observed drop in yield that may be caused by degradation of 1,2 - propanediol. To the influence of the initial concentration of glycerol was observed that increasing the initial concentration of glycerol decreases the conversion of glycerol and the yield of 1,2 - propanediol obtained the best yield equal to 40.5% at 6 hours of reaction and concentration of 100g/L. Finally, we performed kinetic modeling of the experimental data for determination of equilibrium and kinetic parameters involved.

Keywords: Glycerol, Hydrogenolysis, ruthenium, nickel, 1,2 – Propanediol.

ÍNDICE

RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiv
NOMENCLATURA.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Glicerol.....	3
2.2 Glicerol oriundo do biodiesel	5
2.3 Hidrogenólise do glicerol	7
2.4 Mecanismos da reação	9
2.5 Catalisadores Metálicos.....	12
2.6 Hidrogenólise usando catalisadores a base de Rutênio	16
2.7 Sistema Níquel em hidrogenólise.....	19
2.8 Efeito da temperatura	20
2.9 Efeito da quantidade de catalisador.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Equipamentos	23
3.1.1 Forno de Calcinação/Redução dos Catalisadores	23
3.1.2 Reator Utilizado para Calcinação e Redução.....	23
3.1.3 Reator de Leito de Lama.....	23
3.1.4 Cromatografia Líquida de Alto Desempenho	24
3.2 Reagentes	25

3.2.1 Gases utilizados na calcinação/redução	25
3.2.2 Sais Utilizados para a Preparação dos Catalisadores	25
3.2.3 Reagente Utilizado na Reação de Hidrogenólise do glicerol	25
3.2.4 Compostos utilizados em operações reacionais e padrões externos para análise cromatográfica	25
3.3 Métodos	26
3.3.1 Preparação dos Catalisadores.....	26
3.3.4 Metodologia de Análise	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Avaliação da Atividade Catalítica do Sistema 2%Ru/ TiO ₂	30
4.2 Avaliação da Atividade Catalítica do Sistema 5%Ni/TiO ₂	36
4.3 Influência da Temperatura: Catalisador Bimetálico.....	43
4.4 Influência da massa de catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO ₂	50
4.5 Influência da Concentração Inicial de Glicerol Utilizando Sistema Bimetálico.....	56
4.6 Modelagem cinética da reação de hidrogenólise do glicerol	63
5. CONCLUSÃO.....	68
6. TRABALHOS FUTUROS	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
APENDICE 1 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da temperatura (Catalisador de Rutênio)	75
APENDICE 2 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da fase metálica	77
APENDICE 3 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da temperatura (Catalisador bimetálico)	79
APENDICE 4 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da massa de catalisador	82

APENDICE 5 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da concentração inicial de glicerina	85
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de glicerol (Arruda <i>et al.</i> , 2007).....	3
Figura 2. Diversos aplicações da glicerol no mercado mundial (Arruda <i>et al.</i> , 2007).....	5
Figura 3. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.....	6
Figura 4. Sumário das reações de hidrogenólise da glicerina para propanodiol e etileno glicol (Dasari <i>et al.</i> , 2005).	8
Figura 5. Hidrogenólise do glicerol pela rota ácida e pela rota básica para a formação do 1,2 – propanodiol.....	10
Figura 6. Esquema do mecanismo de reação proposto por Montassier <i>et al.</i> (1991).....	10
Figura 7. Mecanismo de reação proposto por Gandarias <i>et al.</i> (2010).....	11
Figura 8. Forno Lindeberg/Blue usado para a calcinação e redução dos catalisadores.....	23
Figura 9. Reator PARR.....	24
Figura 10. Conversão do glicerol sobre catalisador 2%Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.....	31
Figura 11. Evolução do rendimento do etileno glicol sobre o catalisador 2%Ru/TiO ₂ a diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL ..	33
Figura 12. Evolução do rendimento do 1,2 – propanodiol sobre o catalisador 2%Ru/TiO ₂ a diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL ..	33
Figura 13. Evolução da seletividade em etileno glicol <i>versus</i> tempo para diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.	34

Figura 14. Evolução da seletividade em 1,2 – propanodiol <i>versus</i> tempo para diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.	35
Figura 15. Evolução da conversão do glicerol para os catalisadores 5%Ni/TiO ₂ e 2%Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL, 240°C.	37
Figura 16. Evolução do rendimento de etileno glicol com os catalisadores 5% Ni/TiO ₂ e 2% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, volume reacional 750mL, 240°C.....	39
Figura 17. Evolução do rendimento de 1,2 - propanodiol com os catalisadores 5% Ni/TiO ₂ e 2% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, volume reacional 750mL, 240°C.	40
Figura 18. Evolução do rendimento de ácido lático com os catalisadores 5% Ni/TiO ₂ e 2% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, volume reacional 750mL, 240°C.....	40
Figura 19. Evolução da seletividade em etileno glicol <i>versus</i> tempo para os dois tipos de catalisadores avaliados. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL, 240°C.	41
Figura 20. Evolução da seletividade <i>versus</i> tempo para os dois tipos de catalisadores avaliados. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL, 240°C.	42
Figura 21. Evolução da seletividade em ácido lático <i>versus</i> tempo para os dois tipos de catalisadores avaliados. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL, 240°C.	42

Figura 22. Conversão do glicerol sobre catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL	44
Figura 23. Evolução do rendimento de etileno glicol com os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL	46
Figura 24. Evolução do rendimento de 1,2 – propanodiol com os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL	46
Figura 25. Evolução do rendimento de ácido lático com os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL	47
Figura 26. Seletividade em etileno glicol <i>versus</i> tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL	48
Figura 27. Seletividade em etileno glicol <i>versus</i> tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperatura. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL	48

Figura 28. Seletividade em ácido láctico <i>versus</i> tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL.....	49
Figura 29. Conversão do glicerol utilizando catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ para diferentes massas de catalisador. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	50
Figura 30. Evolução do rendimento de etileno glicol utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	52
Figura 31. Evolução do rendimento de 1,2 - propanodiol utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	52
Figura 32. Evolução do rendimento de ácido láctico utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	53
Figura 33. Seletividade em etileno glicol <i>versus</i> tempo utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	54
Figura 34. Seletividade em 1,2 - propanodiol <i>versus</i> tempo utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70	

bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	55
Figura 35. Setividade em ácido láctico <i>versus</i> tempo utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ . Condições operacionais: catalisador: 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	55
Figura 36. Conversão do glicerol sobre catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL	57
Figura 37. Evolução do rendimento de etileno glicol sobre os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.....	59
Figura 38. Evolução do rendimento de 1,2 - propanodiol sobre os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.....	59
Figura 39. Evolução do rendimento de ácido láctico sobre os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.....	60
Figura 40. Seletividade em etileno glicol <i>versus</i> tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes massa de catalisador. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL	61
Figura 41. Seletividade em 1,2 - propanodiol <i>versus</i> tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes massa de catalisador. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-	

1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.....	61
Figura 42. Seletividade em ácido lático <i>versus</i> tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO ₂ sobre diferentes massa de catalisador. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.....	62
Figura 43. Mecanismo de formação do 1,2 - propanodiol	63
Figura 44. Mecanismo simplificado utilizado para o desenvolvimento da modelagem cinética.	63
Figura 45. Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados experimentais (fonte: Kusunoki, <i>et al.</i> , 2005).....	17
Tabela 2. Resultados experimentais(fonte: Feng, <i>et al.</i> , 2008)	18
Tabela 3. Resultados experimentais (fonte: Dasari, <i>et al.</i> , 2005).....	21
Tabela 4. Resultados experimentais (fonte: Xia, <i>et al.</i> , 2011).....	21
Tabela 5. Comparaçao das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 2% Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.	32
Tabela 6. Comparaçao das conversões do glicerol para os catalisadores 2% Ru/TiO ₂ e 5%Ni/TiO ₂ . Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL, 240°C.	38
Tabela 7. Comparaçao das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 5% Ni-1%Ru/TiO ₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.....	45
Tabela 8. Comparaçao das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 5% Ni-1%Ru/TiO ₂ sobre diferentes massas de catalisadores. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL	51
Tabela 9. Comparaçao das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 5% Ni-1%Ru/TiO ₂ sobre diferentes concentração inicial de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO ₂ , 70 bar de H ₂ , velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.....	58
Tabela 10. Valores das constantes para a modelagem.....	66

Tabela 11. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 190°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	75
Tabela 12. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 220°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	76
Tabela 13. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	76
Tabela 14. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	77
Tabela 15. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	78
Tabela 16. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 230°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	79

Tabela 17. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 190°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	80
Tabela 18. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 220°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	80
Tabela 19. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	81
Tabela 20. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 10g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	82
Tabela 21. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 7,5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	83
Tabela 22. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	83

Tabela 23. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 2,5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	84
Tabela 24. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais: Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO ₂ ; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H ₂); Meio Reacional H ₂ O.....	85

NOMENCLATURA

1,2 – PDO	1,2 – Propanodiol
EG	Etilenoglicol
1,3-PDO	1,3 – Propanodiol
1-PO	1-Propanol
2-PO	2-Propanol
G	Glicerol
AL	Ácido lático
Temp.	Temperatura
V	Volume da solução
M	Massa de catalisador
b_G	Constante de adsorção e desorção do glicerol
b_{H_2}	Constante de adsorção e desorção do hidrogênio
k_1	Constante da reação de formação do 1,2 - propanodiol
k_2	Constante de reação de formação do Etilenoglicol
k_3	Constante de reação de formação do ácido lático
P_H	Pressão de Hidrogênio
c_G	Concentração molar do glicerol
c_P	Concentração molar de 1,2 - propanodiol
c_{EG}	Concentração molar de Etilenoglicol
c_{AL}	Concentração molar de ácido lático

1. INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis oriundos do petróleo está enfrentando problemas devido a conscientização quanto à deterioração do meio ambiente e a rápida diminuição das reservas de petróleo. Com base neste fato, o interesse mundial pelo desenvolvimento dos biocombustíveis vem aumentando desde começo dos anos 90, buscando o desenvolvimento de fontes energéticas renováveis e mais limpas, que permitam avançar na superação do atual paradigma, baseado nos combustíveis fósseis.

A produção de biocombustíveis a partir de biomassas geralmente apresenta inúmeros benefícios, incluindo sustentabilidade, redução dos gases causadores do efeito estufa, desenvolvimento regional, social e agrícola. Sendo assim, o biodiesel produzido pela reação de transesterificação de biomassas, é visto hoje como uma alternativa extremamente viável, pois este representa uma significativa evolução na tentativa da substituição do óleo diesel fóssil por óleos derivados da biomassa, podendo ser definido como um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Além disso, comparado aos combustíveis tradicionais, a cadeia produtiva do biodiesel desde o cultivo da planta até a queima do combustível apresenta valores insignificantes de emissão de gases tóxicos, sendo desta forma ecologicamente correto (Martins, 2009).

O objetivo nacional é a total substituição do diesel oriundo do petróleo pelo biodiesel, entretanto a produção de biodiesel apresenta alguns obstáculos. O principal deles, a grande quantidade de glicerina produzida como subproduto. Cerca de 10% em massa do óleo vegetal utilizado como matéria prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina. O rápido crescimento do consumo de biodiesel pelo mundo criou um influxo de glicerina que leva a um rápido declínio do seu preço, que por sua vez, aumenta o custo de fabricação do biodiesel. No Brasil, a glicerina era vendida a R\$ 3/quilo em 2005. Com o advento da produção de biodiesel houve uma queda acentuada no preço, sendo cotado entre R\$ 1,60 e R\$ 1,70. Nas regiões onde operam usinas de biodiesel, o valor médio cai para R\$ 0,60 e R\$ 0,70 (Bouças, 2007). Por isso, a conversão de glicerol em produtos químicos de alto valor agregado é desejável, o que contribuirá para melhorar a economia da indústria de biodiesel (Zhiming et al., 2010). Assim, é importante encontrar aplicações viáveis para a grande quantidade de glicerina que estará disponível no mercado mundial.

No cenário nacional, desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do

Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. O diesel é o combustível mais consumido no Brasil e seu consumo continua a aumentar ocasionando uma maior demanda por biodiesel, como consequência temos uma crescente produção de glicerina.

Atentos a grande oferta de glicerina, vários pesquisadores focaram seus estudos para a transformação química do glicerol, que até então tratada pelas indústrias de produção de biodiesel como um resíduo de baixo valor comercial.

Uma das rotas potenciais para a conversão química de glicerina em produtos de alto valor é a hidrogenólise. Alguns trabalhos exploram esta possibilidade, sendo os principais produtos desta rota o 1,2-propanodiol e etilenoglicol. A ideia principal desses trabalhos é a conversão a partir do processo de hidrogenólise catalítica do glicerol em condições de altas temperaturas e pressão.

O presente estudo teve por objetivo o desenvolvimento cinético-operacional do processo de hidrogenólise catalítica do glicerol utilizando sistemas catalíticos mono e bimetálicos. Representando os recursos renováveis de origens biomássicas foram utilizadas soluções puras de glicerol comercial. Modelos disponíveis na literatura foram tomados como base para as proposições de mecanismos reacionais utilizados para as descrições dos comportamentos cinéticos das operações praticadas. Modelos heterogêneos elaborados consideraram taxas de reações do tipo Langmuir-Hinshelwood, cujas inclusões nas equações de balanços de massa produziram descrições das avaliações experimentais empreendidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Glicerol

Glicerol, propano-1,2,3-triol ou glicerina é um polialcool que foi descoberto por Scheele em 1779 durante o processo de saponificação de azeite de oliva. Ele formalizou a descoberta de que os óleos e gorduras naturais contêm o que chamamos hoje de glicerina. Na época, ele a batizou de "o doce princípio das gorduras". Na Figura 1 é mostrada uma representação da estrutura química do glicerol (Martins, 2009).

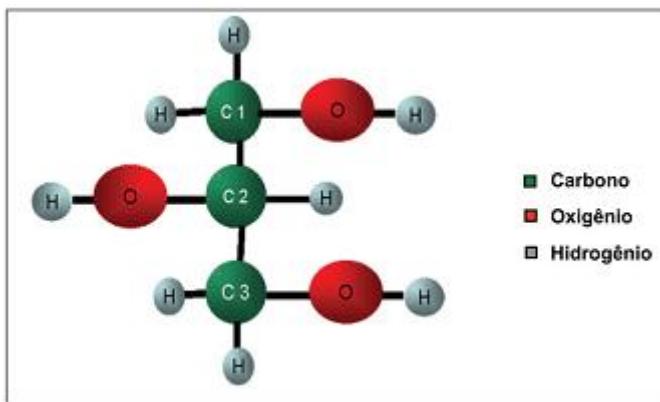


Figura 1. Molécula de glicerol (Arruda *et al.*, 2007).

O termo glicerol é usado somente ao composto puro, propano-1,2,3-triol. O termo glicerina refere-se aos compostos com grau de pureza maior ou igual a 95% de glicerol. O glicerol é substância considerada segura para o consumo humano desde 1959, sendo utilizada em alimentos e medicamentos.

O glicerol é um composto intermediário muito importante no metabolismo dos organismos vivos, sendo encontrado em glicerídeos de gorduras animal e vegetal, e ainda em óleos. Na temperatura ambiente, ele se encontrada em estado líquido, oleoso, viscoso, de sabor doce inodoro, atóxico, solúvel na água e facilmente biodegradável (Arruda *et al.*, 2007).

O glicerol pode ser produzido por via fermentativa ou química. O glicerol é uma das mais versáteis moléculas conhecidas pelo homem. Ele é extensamente utilizado na indústria química (Beatriz *et al.*, 2011). Na Figura 2, é mostrado um esquema dos diferentes aplicações do glicerol no mercado mundial.

As aplicações principais hoje são:

- Síntese de resinas, ésteres 18%
- Aplicações farmacêuticas 7%
- Uso em cosméticos 40%
- Uso alimentício 24%
- Outros 11%

Na indústria farmacêutica, o glicerol é um dos principais ingredientes. É utilizado na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Na indústria de produtos cosméticos, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens (Glicerina..., 2003).

Na indústria de produção de papel, o glicerol é utilizado na fabricação de alguns papéis especiais, que necessitam de alguns agentes plastificantes para conferir-lhes maleabilidade e tenacidade. Na indústria de tabaco, o glicerol tem sido empregado no processamento do tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes, evitar quebras e ajuda a manter a umidade prevenindo o ressecamento do produto. Na indústria de alimentos, o glicerol pode ser usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca. Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbitol (Glicerina..., 2003).

Na indústria têxtil, ele serve para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis. O glicerol pode ainda ser utilizado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, fabricação de tintas e resinas, produção de nitroglicerina (usado como explosivo e vasodilatador), misturas anticongelantes e para preservar bactérias a temperaturas baixas, entre outros etc. Na Figura 2 é mostrado um esquema com diferentes rotas de utilização do glicerol no mercado.

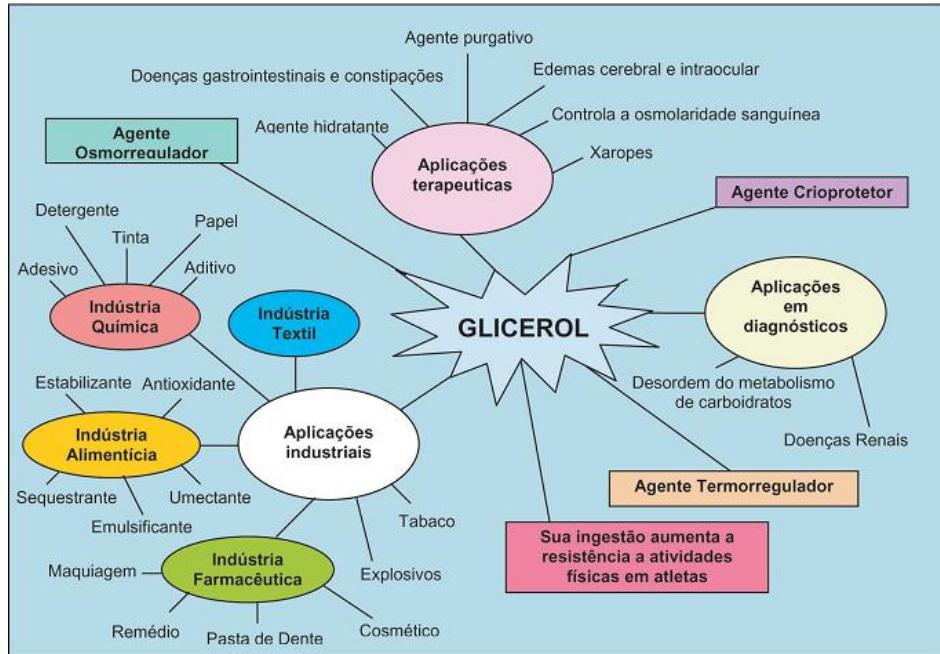


Figura 2. Diversos aplicações da glicerol no mercado mundial (Arruda *et al.*, 2007).

2.2 Glicerol oriundo do biodiesel

A utilização de combustíveis oriundos do petróleo está enfrentando problemas quanto à deterioração do meio ambiente e a escassez de petróleo. Essa deterioração é devido ao petróleo que antes estava armazenado no interior da terra, que ao ser queimado entra no ciclo de carbono na forma de CO₂ da atmosfera, ocasionando um aumento da quantidade de CO₂ na atmosfera, sendo este um dos principais gases relacionado ao aquecimento global, entretanto a utilização de biocombustíveis é proveniente de compostos de carbono presentes na atmosfera, assim mantendo o nível de carbono na atmosfera. Diante desse problema tem-se motivado a utilização de combustíveis de fontes renováveis, e o biodiesel tem sido considerado uma alternativa viável. Entretanto, existe um grande problema para produção de biodiesel que consiste na produção de glicerina, o principal subproduto da geração de biodiesel. Há 20 anos, (FREEDMAN, PRYDE E MOUNTS, (1983) apud Zanin, (2010)) já previam que um dos obstáculos para a produção de biodiesel seria encontrar uma utilização industrial para o subproduto glicerol.

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação como mostrado na Figura 3.

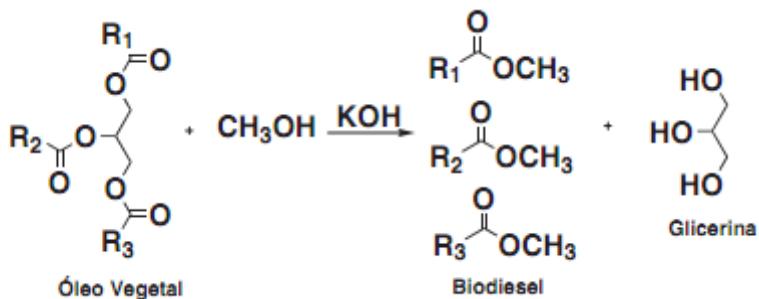


Figura 3. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais (Mota *et al.*, 2009).

A reação de transesterificação consiste da reação de óleo vegetal ou gordura com um álcool, entretanto a reação de transesterificação necessita de um catalisador, normalmente uma base forte, como o hidróxido de sódio ou de potássio. A reação é reversível, logo é necessário excesso de álcool para deslocar o equilíbrio na direção dos produtos.

Pela estequiometria da reação para cada 3 moles de ésteres metílicos (ou etílicos) é gerado 1 mol de glicerina, o que corresponde em aproximadamente 10% de massa total do produto (Beatriz *et al.*, 2011).

Depois da reação, o glicerol separa-se do biodiesel devido a sua baixa solubilidade nestes ésteres. Essa separação em geral ocorre de forma rápida e pode ser realizada em um decantador ou em uma centrífuga (Ma *et al.*, 1999).

Como o glicerol também é um subproduto de outros processos apresenta baixo custo e grande disponibilidade, sendo um atraente material inicial para transformações químicas o qual pode ser utilizado como fonte de carbono orgânico renovável (Zhiming, *et al.*, 2010).

No cenário nacional, desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o território nacional deve conter 5% de biodiesel. A venda de diesel continua a aumentar e demonstra ser o principal derivado de petróleo na cadeia de combustíveis. Hoje, o diesel representa cerca de 46,9% dos derivados de petróleo consumidos para transporte, o que corresponde a um consumo de 52,3 milhões de m^3 . Entre os anos de 2010 e 2011, o consumo de diesel aumentou cerca de 6,1% (Anuário..., 2012).

No ano de 2011, a produção de biodiesel aumentou 12% em comparação com 2010 chegando a 2,7 milhões de m^3 . Já a produção da glicerina teve um aumento de 6,4% a mais do que 2010, o que representa 273,4 mil m^3 de glicerina, com óleo de soja sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel correspondendo, a cerca de 81,2% do total e gordura animal em segundo lugar com cerca de 13,4% (Anuário..., 2012).

O impacto provocado pela geração de glicerol proveniente do biodiesel pode ser percebido pela queda no seu preço: no ano de 2005 a glicerina era vendida por R\$ 3/ quilo, entretanto, no ano de 2007, ele está com cotação entre R\$ 1,60 e R\$ 1,70. Nas regiões onde operam usinas de biodiesel, o valor médio cai para R\$ 0,60 e R\$ 0,70. Muitas usinas preferem se livrar dos estoques de glicerina a qualquer preço, porque não está em seu foco de negócios (Bouças, 2007).

Com a crescente aumento da produção de glicerina oriunda do biodiesel é consenso na comunidade científica e nas indústrias do setor que a questão do glicerol é um grave problema para a produção de biodiesel em grandes quantidades e é de extrema necessidade buscar alternativas para o consumo do glicerol gerado, na forma bruta e/ou como derivados de alto valor agregado, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel (Beatriz *et al.*, 2011).

Diante desse cenário, o glicerol aparece como um das principais matérias-primas para as biorrefinarias. A hidrogenólise aparece como uma das principais rotas de transformação do glicerol em produtos economicamente viáveis, tais como: 1,2 – propanodiol, 1,3 – propanodiol e etilenoglicol.

2.3 Hidrogenólise do glicerol

A hidrogenólise é uma reação química de quebra da estrutura molecular que ocorre em presença de catalisador metálico em um ambiente de altas temperaturas e pressões, no qual são inseridos átomos de hidrogênio que se ligarão ao fragmento da molécula resultante. A reação de hidrogenólise ocorre de forma seletiva na ligação C-C ou C-O para a obtenção do produto de interesse. Na hidrogenólise do glicerol pode-se produzir: 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etileno glicol. O produto principal obtido por essa reação irá depender do tipo de suporte, espécie metálica adsorvida na superfície do suporte, condições usadas na reação como pressão de hidrogênio, temperatura, concentração de glicerina, entre outras. Na Figura 4 é mostrado um sumário das reações da reação de hidrogenólise do glicerol formando seus principais produtos.



Figura 4. Sumário das reações de hidrogenólise da glicerina para propanodiol e etileno glicol (Dasari *et al.*, 2005).

O principal produto obtido na reação de hidrogenólise do glicerol é o 1,2-propanodiol, também conhecido como propileno glicol. A rota para produção de 1,2 - propanodiol a partir do glicerol é um processo renovável em comparação com rota petroquímica usada atualmente no qual é produzido pela hidratação do óxido de propileno (Zhiming *et al.* 2010).

O 1,2 – propanodiol é um líquido incolor, solúvel em água e não tóxico. É usado na fabricação resinas de poliéster, solventes para aromas, solventes para corantes, detergentes líquidos, produtos farmacêuticos, cosméticos e anti-congelante, na indústria de alimentos como conservante, bactericida, fluido de refrigeração, umectante de tabaco, etc. O mercado de anticongelantes e de descongelantes está em amplo crescimento devido à preocupação com a toxicidade dos produtos derivados de etilenoglicol (Júnior, 2010).

O produto de maior interesse na hidrogenólise do glicerol é o 1,3- propanodiol, pois é um produto químico de alto valor agregado mais valioso que 1,2 - propanodiol, usado em fibras de poliéster, filmes, e revestimentos. Descobertas nos últimos 10 anos levaram a uma forte necessidade do mercado pelo uso do 1,3-propanodiol, no qual reage com ácido tereftálico para produzir um novo poliéster (polipropileno tereftálico) denominado PTT (Shell) ou 3GT (DuPont). Esse novo poliéster é superior ao polietileno tereftálico (PET) em muitas propriedades (boa recuperação elástica, boa tingibilidade). A Shell Chemical anunciou que esse novo poliéster possui recuperação elástica do nylon e a resistência química do poliéster. O seu principal uso é na produção de carpetes e fibras têxteis. Outra propriedade interessante do 1,3 propanodiol é para o uso em solventes, adesivos, resinas, detergente e cosmético (Ma, *et al.*, 2008).

O etilenoglicol atualmente é produzido a partir da reação de 1 mol de óxido de eteno com 1 mol de água. Ele também serve como matéria-prima para a produção do dietilenoglicol e trietilenoglicol. O etilenoglicol é utilizado em circuitos de refrigeração industrial e de

arrefecimento de motores de combustão interna, na síntese de resinas para tintas e vernizes, na fabricação de poliéster, serve como matéria-prima para a fabricação de agentes perolizantes para o mercado de produtos de cuidados pessoais, como agentes umectantes, plastificantes, solvente, secagem de gases, fluidos hidráulicos resistentes ao fogo, síntese de explosivos, entre outras aplicações.

2.4 Mecanismos da reação

A hidrogenólise do glicerol aparece como uma promissora rota para valorização da glicerina proveniente do biodiesel com a obtenção de produtos com excelente mercado. Na tentativa de melhor compreender a reação de hidrogenólise vários mecanismos têm sido propostos na literatura. Trabalhos publicados, voltados para a hidrogenólise catalítica do glicerol, sugerem que a rota para a formação do 1,2-propanodiol varia de acordo com diferentes meios reacionais. Existem duas linhas principais tentando explicar o mecanismo de reação.

Recentes estudos sugerem que o mecanismo de reação da hidrogenólise da glicerina para formação de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol ocorre pela combinação da desidratação da glicerina sobre catalisador ácido e com sua subsequente hidrogenação sobre metal catalítico, como citado por Miyazawa, *et al.* (2007), Chaminand *et al.*, (2004), Dasari *et al.*, (2005), Gandarias *et al.* (2010).

Outro mecanismo proposto para a reação de hidrogenólise se baseia na desidrogenação da glicerina para gliceraldeído sobre catalisador básico ou em solução básica, seguida da desidratação para produção de 2-hidroxipropanaldeido e finalmente a hidrogenação para a produção de 1,2-propanodiol, como citado por Lahr *et al.* (2005), Montassier *et al.* (1991) e Maris e Davis (2007).

O mecanismo proposto para a hidrogenólise do glicerol segundo as vias ácida e alcalina são apresentados na Figura 5.

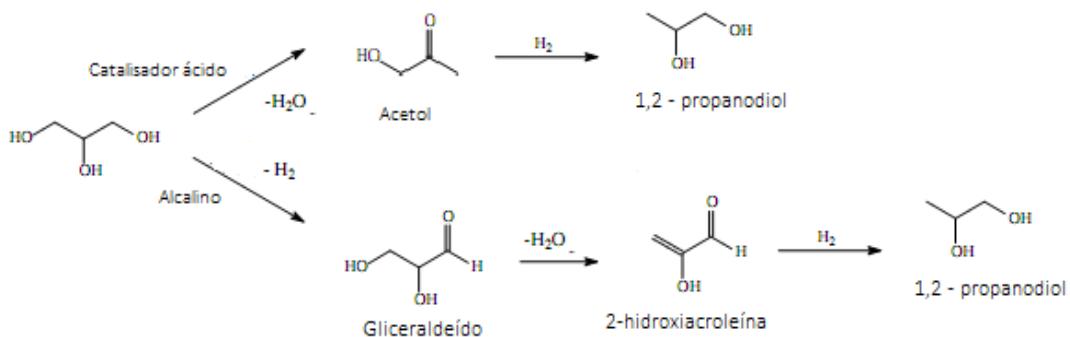


Figura 5. Hidrogenólise do glicerol pela rota ácida e pela rota básica para a formação do 1,2 – propanodiol.

A seguir serão mostrados dois trabalhos que usaram ambas apresentadas anteriormente para a reação de hidrogenólise do glicerol em seus trabalhos.

O mecanismo proposto por Montassier *et al.* (1991) (Figura 6) consiste primeiramente na desidrogenação de glicerol conduzindo a gliceraldeído (onde se acredita que ocorra primeiramente no metal do catalisador), que é seguida pela desidratação a 2-hidroxiacroleína e subsequente hidrogenação a 1,2-PDO. O gliceraldeído também pode sofrer uma reação de retro-aldol para formar glicolaldeído e formaldeído e subsequente hidrogenação a etilenoglicol e metanol. Neste mecanismo, a clivagem de ligações C-C ocorre através de uma reação catalisada por base (retro aldol), ao passo que a clivagem C-O ocorre através de uma reação catalisada por base de desidratação.

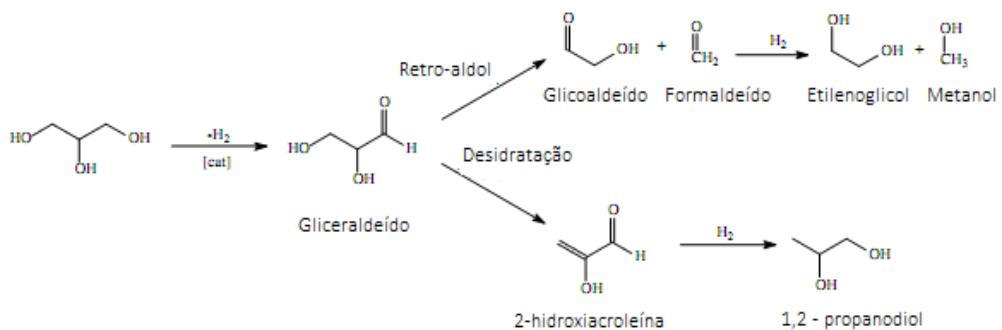


Figura 6. Esquema do mecanismo de reação proposto por Montassier *et al.* (1991).

Gandarias *et al.* (2010) propuseram que o glicerol é primeiramente desidratado a acetol ou 3-HPA, caso seja desidratado a acetol é então hidrogenado a 1,2-PDO. O 1,2-PDO ainda pode ser degradado sofrendo uma desidratação formando acetona e propanal; após hidrogenação destes produtos são formados 1-PO e 2-PO. Caso a desidratação do glicerol

ocorra e o produto desta seja o 3-HPA é então subsequentemente hidrogenado a 1,3-PDO. O 1,3-PDO pode então se decompor em propanal, depois em 1-propanol e em então em propano. O 3-HPA é também facilmente desidratado em acroleína. Foi sugerido que o ácido propanóico é produzido através da oxidação de acroleína em soluções aquosas. 3-HPA é muito instável - não foi detectada nas misturas reacionais - e é instantaneamente convertida em reações subsequentes. O mecanismo proposto está apresentado na Figura 7.

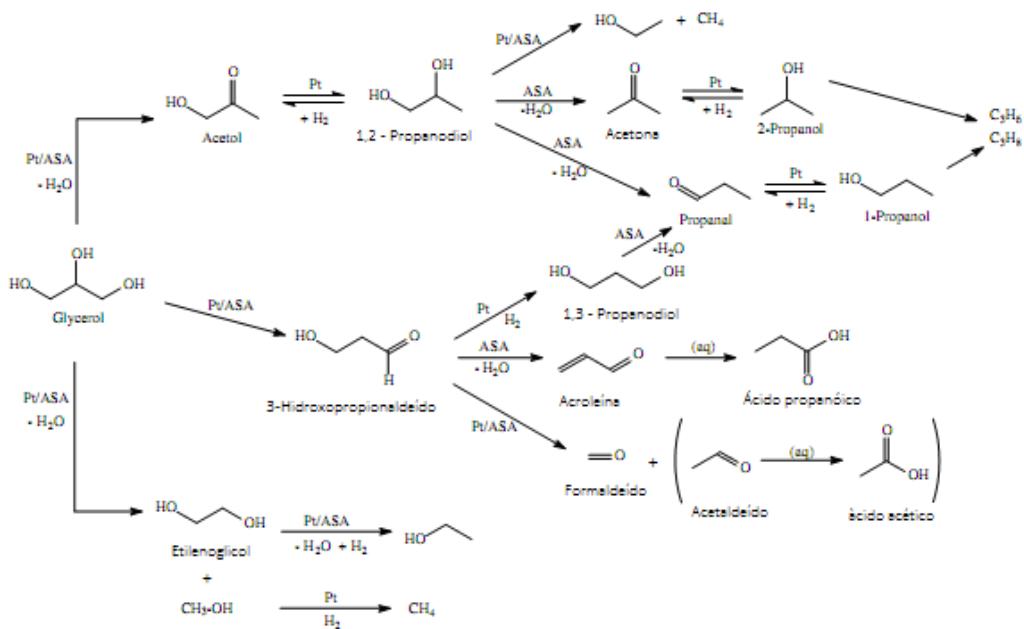


Figura 7. Mecanismo de reação proposto por Gandarias *et al.* (2010).

A rota a produtos de decomposição foi considerada pelos autores. Os produtos da clivagem do glicerol detectados foram EG, metanol, etanol, acetaldeído e ácido acético. Pelo mecanismo proposto, o EG e metanol foram obtidos diretamente a partir da quebra da molécula do glicerol uma vez que estes produtos não foram detectados nas experiências onde os 1,2-PDO, 1,3-PDO e acetol foram utilizados como reagentes. Além disso, o etanol pode ser formado durante o hidrogenólise de EG e metano é formado a partir da hidrogenação de metanol. Foi também proposto que o acetaldeído e formaldeído foram formados a partir de 3-HPA e que o acetaldeído pode ser oxidado a ácido acético.

2.5 Catalisadores Metálicos

Para as reações de hidrogenação (ou redução) os metais de transição mais utilizados são do Grupo VIII (Pt, Ru, Ir, Os, Co, Rh, Ni, Pd), além desses existem estudos que utilizam outros metais, tais como: Cu, Cr, Mn e Zn, entre outros (Jorrín, 2010). A seguir serão mostrados diferentes estudos para diferentes metais para a reação de hidrogenólise do glicerol.

Kusunoki *et al.* (2005) reportaram vários metais nobres (Ru, Rh, Pt e Pd) com 5% em massa suportados em carvão ativado, sobre as seguintes condições: 20 % de massa de glicerol em 20 mL de solução aquosa, pressão inicial de 8 MPa, tempo de reação igual a 10 h e com massa de catalisador igual a 150mg. A atividade catalítica para a reação de hidrogenólise para diferentes metais decresce na seguinte ordem: Ru/C >> Pt/C > Pd/C > Rh/C. No entanto, o catalisador apresentou uma conversão de 6,3% enquanto que o catalisador Pt/C que foi o segundo metal mais reativo dos testados apresentou uma valor de conversão igual a 1,1. Entretanto, o catalisador Ru/C apresentou a menor seletividade entre os catalisadores testados, onde a seletividade decresce na seguinte ordem: Pd/C>Pt/C>Rh/C>>17,9, com valores igual a 93,1, 87,6, 58, 6, 17,9, respectivamente.

Checa *et al.* (2012) realizaram um estudo similar onde foi testada a atividade catalítica de diferentes metais na hidrogenólise do glicerol. Os metais utilizados foram: Rh, Pt, Pd e Au suportados em óxido de zinco. A reação foi realizada sobre as seguintes condições: volume reacional igual a 20 mL de solução aquosa de glicerol com concentração igual a 1,36 M, 30 mg de catalisador, temperatura igual a 180°C e pressão de hidrogênio igual a 20 bar, agitação de 1000rpm e tempo de reação igual 12 h. Os sistemas Pt e Rh suportado apresentaram os melhores resultados de conversão, com valores de conversão igual a 6,6% e 4,9%, respectivamente.

Auneau *et al.* 2011 verificaram a atividade catalítica do irídio na hidrogenólise da glicerina e o efeito da adição de hidróxido de sódio na reação. As condições da reação foram: volume reacional de 6 mL com 5% em massa de glicerol, 30 mg de catalisador, temperatura de 180°C, por 12 horas de reação, pressão de H₂ igual a 50 bar e diluição testada para hidróxido foi de 0,1M. Sem adição de hidróxido obteve-se uma conversão de 5,6% e uma seletividade em 1,2 – propanodiol de 1% enquanto que com a solução de 0,1M de hidróxido de sódio obteve-se 12,1% e 10%, respectivamente. Logo, temos que adição de hidróxido de sódio melhora a conversão e seletividade em 1,2 – propanodiol, entretanto o irídio apresentou uma baixa seletividade em 1,2 – propanodiol.

Roy *et al.* (2010) apresentaram uma inovação tecnológica na hidrogenólise da glicerina. No reator de hidrogenólise da glicerina é adicionado catalisador para a hidrogenação e catalisador para a reforma da glicerina. A reforma da glicerina tem como produtos H₂ e CO, o H₂ gerado será utilizado pela reação de hidrogenólise da glicerina. A reação ocorrerá sem adição de H₂ para controle da pressão interna do reator foi utilizado o gás inerte N₂, onde se trabalhou nas pressões igual a 0 bar, 14 bar e 41 bar. Em um reator descontínuo foram adicionados 0,125 g de 5% Ru/Al₂O₃ e 0,125g de 5% Pt/ Al₂O₃ com temperatura de 493 K, tempo de reação de 6 horas, 3 g de glicerol e volume inicial do líquido de 30 mL. Pelos resultados obtidos observam-se altas seletividades em metano e dióxido de carbono devido a reação de reforma da glicerina que acontece no interior do reator. A pressão de 14 bar de N₂ apresentou o maior valor de conversão igual a 50,2%, sendo que as pressões de 0 bar e 41 bar de N₂ apresentaram conversões igual a 43,2% e 42,8%, respectivamente. A pressão de 14 bar apresentou maior seletividade em CH₄ e uma seletividade em 1,2 – propanodiol igual a 47,2%, sendo a maior seletividade obtida sem a adição de N₂.

Yuan, *et al.* (2010) realizaram a hidrogenólise da glicerina sobre catalisador de Cu/MgO. A hidrogenólise da glicerina foi feita em um reator descontínuo com volume de 50 mL e foi alimentado com 8 mL da solução aquosa de glicerol (75% em peso), sobre agitação magnética, temperatura de 453 K, pressão interna de 3 MPa de H₂, tempo de reação de 20 horas e 1 g de catalisador. Foi observado que o catalisador CuO-15/MgO apresentou a maior conversão de glicerina e a maior seletividade para produção de 1,2-propanodiol. O aumento do teor de óxido de cobre para 20% apresentou uma queda na conversão de glicerol. Para complementar seu estudo Yuan *et al.* (2010) fez mais uma reação com a adição de 0,125 g de hidróxido de sódio e se observou um aumento da conversão de glicerol e uma queda na seletividade de etíleno glicol, entretanto apresentou uma pequena queda na seletividade em 1,2 – propanodiol, sendo 95,8% de seletividade com a adição de hidróxido e 97,6% sem a adição de hidróxido de sódio.

Zheng, *et al.* (2009) realizaram a hidrogenólise da glicerina sobre catalisadores de cobre com 1% e 5% em peso sobre dois suportes SiO₂ e SBA-15. A reação ocorreu num reator tubular contínuo de leito fixo com temperatura de 523 K, pressão de 4 MPa, a razão entre a massa de H₂/massa de glicerol foi de 15, massa de catalisador 1,5 g, tempo de reação de 6 horas, tempo de residência de 0,8h⁻¹ e a solução de glicerol tem 80 % em massa. Foi Observado altas conversões de glicerina para todos os catalisadores utilizados, os maiores valores de conversão alcançados foram para os catalisadores 1%Cu/SiO₂ e 5%Cu/SiO₂ com valores de 99,6% e 96,4%, respectivamente. Altas seletividades para a produção de 1,2-

propanodiol foram observadas para todos os catalisadores, dentre os quais o catalisador 1%Cu/SBA-15 apresentou o maior valor de seletividade (92,4%). Ainda foi mostrado que catalisadores com 1% em massa de cobre foram mais seletivos para a produção de 1,2-propanodiol do que os catalisadores com 5% em massa de cobre sobre o SiO₂ e SBA-15.

Guo *et. al.* (2009) realizaram a hidrogenólise da glicerina utilizando 15% de cobalto como fase ativa suportado em óxido de magnésio. A reação foi conduzida sobre 10% em massa de glicerol com volume de solução igual a 100 mL em autoclave, com 0,2 g de catalisador, temperatura igual a 200°C, pressão de 2 MPa e por 9 horas de reação. As temperaturas de calcinação do catalisador foram 400°C e 600°C. Foi observado que uma maior temperatura de calcinação produziu um catalisador mais ativo. Entretanto, o aumento da temperatura de calcinação provocou uma menor seletividade em 1,2 – propanodiol com aumento na seletividade em etileno glicol. Ambos catalisadores apresentaram uma taxa de formação de compostos mais leves.

Liang *et. al.* (2012) realizaram um estudo sobre catalisadores de Cu-Cr onde se variou razão molar de cobre e cromo com as seguintes condições: volume reacional igual a 60 mL com 60 % em massa de glicerol, 5% de massa de catalisador em relação a massa de glicerol, 210°C , 4,1 MPa de H₂, 10 h de reação e agitação de 150 rpm. As razões molares testadas foram 0,5, 2, 4 e 6, onde se obteve valores de conversão igual a 32%, 47%, 49% e 47%, respectivamente. Em relação a seletividade temos que para os catalisadores com as razões molares de cobre por cromo iguais a 0,5, 2, 4 e 6, temos 55%, 57 %, 49% e 56%, respectivamente. Nota-se que existe um aumento da conversão de glicerol de 32% sobre catalisador de CuCr(0,5) para 49% sobre catalisador CuCr(4) e também há um aumento da seletividade em 1,2 – propanodiol de 55% para 68%, logo o aumento da razão molar de cobre por cromo aumenta a conversão e a seletividade. Os autores acreditam que a menor atividade do catalisador CuCr(6) é devido ao aumento do tamanho de partícula.

Gandarias, *et. al.* (2012), realizaram a hidrogenólise do glicerol usando catalisadores com diferentes razões molares de níquel e cobre suportados em alumina sem adição de hidrogênio e usando o ácido fórmico, como doador da molécula de hidrogênio. A hidrogenólise foi feita a temperatura de 220°C, por 16 h de reação, a 45 bar de N₂, volume igual a 135 mL com 4% glicerol, massa de catalisador igual a 0,9g e uma taxa de adição de ácido fórmico igual a 3,6 mmol g⁻¹_{catal.} h⁻¹. Pelos resultados obtidos pelos experimentos, pode-se notar que o níquel é mais ativo na hidrogenólise da glicerina do que o cobre. Entretanto, possui uma seletividade menor em 1,2 – propanodiol. O aumento da razão de níquel/cobre acarreta um aumento da conversão da glicerina (com exceção do catalisador 28Ni7Cu que

apresentou uma diminuição em comparação com o catalisador 20Ni15Cu), entretanto apresenta uma menor seletividade para a formação 1,2- propanodiol e maior quebra de ligações C-C formando compostos mais leves.

Gong *et al.* (2009) propuseram a mudança do solvente da reação como medida para aumentar a conversão da glicerina e a seletividade em 1,3 - propanodiol. Para o desenvolvimento desse trabalho usou-se a premissa de que o álcool secundário é mais reativo que o álcool primário. Consequentemente foi feita a consideração que o grupo hidroxil central pode ser mais facilmente hidrogenado do que os terminais pelos sítios ácido, porém o grupo hidroxil é menos acessível devido ao impedimento estérico. Para tornar mais acessível o grupo hidroxil central foi considerada a hipótese que solventes próticos com uma alta capacidade de transferência de prótons podem facilitar o ataque do grupo hidroxil central pelo sólido ácido.

As condições operacionais utilizadas no reator descontínuo com volume de 100 mL foram 40 mL em solução aquosa de glicerol (40 % em massa), temperatura de 443 K, pressão inicial de H₂ igual a 5,5 MPa, agitação de 700 rpm, tempo de reação igual a 12 horas e massa de catalisador igual a 1 g de (2%) Pt/WO₃/ZrO₂. Os líquidos utilizados foram água, etanol, sulfolano e 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI).

A partir dos resultados obtidos observou-se que entre os solventes testados a água apresentou a menor conversão da glicerina, porém possui uma alta seletividade para produção de 1,3-propanodiol. Em relação ao rendimento de 1,3-propanodiol, o solvente etanol apresentou o maior valor com 8,8%, seguido pela água, DMI e sulfolano com valores de 6,3%, 4,9% e 1,8%, respectivamente. A mistura de solventes favoreceu uma maior conversão da glicerina e maior seletividade em 1,3-propanodiol apresentando um efeito sinérgico. Em relação ao rendimento do 1,3-propanodiol, os autores observaram que a mistura DMI-etanol apresentou um maior valor com 13,3 %, seguida pela mistura DMI-água e etanol-água com valores de 11 % e 9,7 %, respectivamente. Observou-se ainda uma alta seletividade em 1-propanal que pode ser produto da degradação do 1,3-propanodiol e uma baixa seletividade em 1,2 – propanodiol.

Outro metal em estudo na reação de hidrogenólise do glicerol é o Rênio (Re). Ma *et al.* (2008) estudaram o efeito promotor do Rênio (Re) sobre catalisadores de Ru. A reação ocorre em um reator descontínuo com volume de 100 mL sobre pressão de hidrogênio de 8 MPa, temperatura de 160 °C, tempo de reação de 8 horas, com 10 mL de solução aquosa de glicerol (40 % em massa), sob agitação magnética e com 150 mg de catalisador. A quantidade de carbonil de rênio foi de 24,2 mg (A razão molar do Ru/Re = 1). Foram utilizados três

diferentes suportes: carvão ativado, Al_2O_3 e ZrO_2 . Os autores observaram que a adição de Re no sistema catalítico aumentou a conversão da glicerina em todos os casos estudados. Além disso, a seletividade do produto da degradação da glicerina decresceu – em especial o etileno glicol – e as seletividades do 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol aumentaram também.

Em outro estudo em que foi utilizado o rênio foi feito por Lan *et al.* 2011, onde em vez de se adicionar o sal do metal na solução como utilizado por Ma *et al.* (2008), o metal foi impregnada em dióxido de silício. As condições em que se realizou a reação foram: temperatura de 160°C, 8 MPa de H_2 , por 8 horas de reação, volume reacional igual a 10 mL com 40% em massa de glicerol e massa de catalisador igual a 0,15g. As razões de rênio por rutênio testadas foram 0,1, 0,37 e 0,54, onde a porcentagem do rutênio no catalisador foi de 4,5%. Foi observado um aumento na conversão e na seletividade em 1,2 – propanodiol com o aumento do teor de rênio no catalisador, entretanto houve também um aumento na seletividade de 1 – propanol mostrando que a um aumento degradação do produto formado. Ainda em seu estudo, eles repostaram que este aumento da atividade catalítica é provocada pela acidez do sítio catalítico provocado pela adição do rênio ajudando assim na etapa de desidratação do glicerol.

2.6 Hidrogenólise usando catalisadores a base de Rutênio

Os catalisadores tendo rutênio em sua composição são extensamente estudados na literatura na hidrogenólise do glicerol. O rutênio é um dos metais com maior ação catalítica na reação de hidrogenólise. Abaixo são mostrados alguns dos muitos estudos referentes ao sistema com rutênio.

Kusunoki *et al.* (2005) pesquisaram a reação de hidrogenólise sobre um catalisador Ru/C com a adição de um catalisador sólido ácido e também sobre uma resina de troca iônica que foi utilizado como catalisador sólido ácido, visando melhorar a conversão da glicerina para formação de propileno glicol. As condições operacionais numa autoclave de 70 mL foram: 20 mL de solução aquosa de glicerol (20% em massa), pressão inicial de H_2 de 8 MPa, tempo de reação de 10 horas, temperatura de operação de 453 K, massa de catalisador de 150 mg (5% Ru/C) e massa do catalisador sólido ácido de 300 mg. Várias zeólitas e catalisadores sólidos ácidos foram testados. Os catalisadores sólidos ácidos testados foram: MFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22$, área superficial = 387 m^2/g , quantidade de ácido = 0.67 mol/kg), BEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, área superficial = 538 m^2/g , quantidade de ácido = 0.51 mol/kg), USY

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.3$, área superficial = $702 \text{ m}^2/\text{g}$, quantidade de ácido = 0.70 mol/kg), $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, H_2WO_4 e uma resina de troca iônica Amberlyst 15 (resina seca de 4,7 equivalente/kg, tamanho de partícula 0,4-1,2 mm). Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados experimentais (fonte: Kusunoki, *et al.*, 2005).

Catalisador	Conversão	Seletividade (%)				
		1,2-PDO	1,3-PDO	1-PO	2-PO	Outros
Ru/C	6,3 %	17,9	0,5	0,2	0,0	81,4
Ru/C+ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	8,5 %	58,9	1,1	0,7	0,1	39,2
Ru/C + BEA	9,8 %	51,4	2,5	3,4	0,2	42,5
Ru/C + USY	6,7 %	82,0	0,4	0,9	0,4	16,3
Ru/C + MFI	7,4 %	44,2	2,6	17,5	0,3	35,4
Ru/C + H_2WO_4	5,9 %	79,4	1,4	1,2	0,2	17,8
Ru/C + Amberlyst	15.0 %	53,4	1,6	5,4	1,0	38,6

Uma comparação entre catalisador com catalisador sólido ácido e sem catalisador sólido ácido, mostrou que a seletividade em 1,2-propanodiol aumentou e também aumentou a seletividade em 1,3-propanodiol, exceto para o sistema catalítico Ru/C + USY. Em todos os casos houve aumento da conversão da glicerina, exceto o sistema catalítico Ru/C + H_2WO_4 . A resina de troca iônica como catalisador sólido ácido apresentou a maior conversão da glicerina.

Liao *et al.*, 2012 estudaram a hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de Ru/ SiO_2 usando três mediadores com o objetivo de observar o efeito dos mediadores na reação de hidrogenólise da glicerina. Nesse estudo foram feitos 4 tipos de catalisadores: Ru/ SiO_2 , RuCu/ SiO_2 , RuMo/ SiO_2 e RuK/ SiO_2 . O experimento foi realizado em um reator de leito fixo contínuo com fluxo mássico por massa de catalisador igual a $0,15 \text{ h}^{-1}$, solução reacional com 20% em massa de glicerol, razão molar de $\text{H}_2/\text{glicerol}$ igual a 185:1 a pressão ambiente. Os autores observaram que a presença dos moderados diminui drasticamente a formação de etileno glicol, entretanto houve uma queda na conversão. Além disso, a presença dos mediadores cobre e molibdênio aumentou a seletividade para 1,2 – propanodiol, enquanto que a presença do mediador potássio aumentou a seletividade para acetol.

Vasiliadou *et al.*, (2009) estudaram o efeito do suporte e efeito do metal precursor para o rutênio. Nesse artigo foram utilizados três suportes a alumina, sílica e o óxido de zinco e dois diferentes precursores o $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$. A reação da hidrogenólise foi realizada sobre as seguintes condições: reator batelada, 240°C , 8Mpa de pressão de

hidrogênio, 0,9 g de catalisador, 120 mL de glicerina pura no reator, 5 horas de reação e agitação igual a 1000 rpm. Em seu estudo se observou que os catalisadores que tiveram como precursores o sal $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtiveram maiores conversões do que os catalisadores que tiveram como precursor o sal $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, entretanto o inverso ocorreu em relação a seletividade do 1,2 – propanodiol. Em relação ao efeito do suporte, a alumina (Al_2O_3) apresentou a maior conversão com o sal $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, enquanto que com o outro sal de rutênio houve uma redução drástica da conversão, porém este foi mais seletivo para a formação de 1,2- propanodiol. Em função da conversão, os resultados mostraram a reatividade do suporte aumenta na seguinte ordem: óxido de zircônio > alumina> sílica, considerando somente os catalisadores impregnados com o sal $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$. Entre os suportes impregnados com o sal $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, o óxido de zircônio apresentou a melhor conversão.

Feng *et al.* (2008) realizaram um estudo mais amplo sobre efeito do suporte na hidrogenólise do glicerol utilizando 5% em massa de rutênio como fase ativa. A reação foi realizada em autoclave com agitação magnética, volume total de solução igual a 5 mL (20% em massa de glicerol), temperatura igual a 180°C, pressão igual a 5 MPa de H_2 , 12 horas de reação e massa de catalisador igual a 102 mg. Os resultados experimentais obtidos por Feng *et al.* (2008) são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados experimentais (fonte: Feng, *et al.*, 2008).

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
		1,2 – PDO	EG
Ru/SiO_2	3,1	55,2	12,5
Ru/NaY	10,8	36,5	27
$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	34,3	47,3	26,5
Ru/C	42,8	39,8	37,4
Ru/TiO_2	90,1	20,6	41,3
TiO_2	<1	-	-

Neste estudo, observou-se que o catalisador Ru/TiO_2 apresentou a maior conversão entre os suportes testados, tendo uma conversão 2,1 vezes maior que o segundo melhor suporte testado que foi o carvão ativado. Os autores notaram a alta atividade catalítica do catalisador suportado em TiO_2 e realizaram um estudo sobre a atividade catalítica do suporte TiO_2 isoladamente. Os resultados mostraram que sem a presença do metal Ru, o TiO_2 não tem

atividade catalítica de hidrogenólise da glicerina funcionando somente como suporte da fase ativa metálica.

Com base no que foi mostrado por Feng *et al.* (2008) referente a alta interação entre o TiO₂ e o rutênio, o TiO₂ foi escolhido como suporte do catalisador para o desenvolvimento do sistema catalítico desta dissertação.

Devido ao extenso estudo na literatura sobre sistemas catalíticos contendo rutênio foi escolhido o rutênio como um dos metais da fase ativa do catalisador.

2.7 Sistema Níquel em hidrogenólise

Na literatura existem alguns artigos mostrando a ação do níquel na reação de hidrogenólise do glicerol, a seguir serão mostrados alguns estudos relatando a atividade do níquel na reação da hidrogenólise do glicerol.

Yin *et al.* (2009) reportaram a hidrogenólise do glicerol usando o Níquel Raney em autoclave. A reação foi realizada sobre as seguintes condições: volume reacional igual 30 mL (10 % em massa de glicerol), 1g de catalisador em atmosfera inerte igual a 0,1 MPa de N₂, 1 hora de reação e estudou-se o efeito da temperatura. Em seu estudo, observou-se uma alta atividade catalítica de conversão da glicerina e na temperatura de 180°C toda a glicerina foi convertida e devido a sua alta atividade catalítica houve rendimento total da fase líquida baixo, na temperatura de 180°C obteve-se o maior rendimento com valor igual a 58,2% e uma conversão de 100%. Entretanto, observou-se uma alta seletividade em etíleno glicol, sendo esta maior do que a seletividade em 1,2 – propanodiol.

Yu *et al.* (2010) estudaram o efeito de diferentes promotores em catalisadores de níquel suportados em carvão ativado. A reação foi realizada em um reator Parr de volume igual a 600 mL, com volume reacional igual a 150 mL (25 % em massa de glicerol), massa de catalisador igual 6,95 g, temperatura igual a 200°C, 5 MPa de H₂ e tempo de reação igual a 6h. Neste trabalho foram testados os seguintes promotores: Ce, Cu, Co, Sn, Zn, Al e Fe. O catalisador Ni-Ce/C apresentou a maior conversão com valor igual a 90,4% com seletividade em 1,2 propanodiol e etíleno glicol de 65,7% e 10,7%, respectivamente. O catalisador Ni-Co/C apresentou a maior seletividade entre os catalisadores com valor igual a 82,1% mas apresentou a menor conversão com valor igual 35,3%.

Jinhua *et al.* (2012) realizaram uma hidrogenólise comparando o efeito do promotor fósforo (P) no catalisador de níquel suportado em sílica. O experimento foi realizado em um reator de leito fixo contínuo a 220°C, 3 MPa de H₂, fluxo mássico por massa de catalisador igual a 1,13 h⁻¹ e razão molar de H₂/reagente igual a 20. O reagente utilizado foi uma solução de 60% em massa de glicerol. A presença do fósforo no catalisador aumentou a conversão de 73,2% para 95,1% e também aumentou a seletividade em 1,2 – propanodiol de 49,9% para 85,9%. Além disso, foi feita uma hidrogenólise do 1,2 – propanodiol sobre ambos os catalisadores e o catalisador com o promotor apresentou uma menor taxa de degradação do 1,2 – propanodiol com valor igual a 23,7%, enquanto que o catalisador Ni/SiO₂ apresentou uma conversão de 62,9%.

Com o objetivo de aumentar a atividade catalítica nos catalisadores testados, se testou o efeito da interação do níquel e rutênio suportado em dióxido de titânio. O rutênio tem a função de ajudar na atividade catalítica da conversão e aumentar a seletividade em 1,2 – propanodiol diminuindo a quebra da ligação C-C causada pela adição de níquel no catalisador. E com o uso de níquel no catalisador diminuir o custo do metal no catalisador já que o níquel é um metal mais barato do que o rutênio.

2.8 Efeito da temperatura

No estudo de processos químicos uma das variáveis mais importantes é a temperatura. Os valores de conversão e seletividade são influenciados pela variação de temperatura. Dasari *et al.* (2005) realizaram um estudo sobre o efeito da temperatura na reação de hidrogenólise sobre o catalisador de cobre-cromo. Verificou-se uma grande sensibilidade da conversão e da sensibilidade com a variação da temperatura. Neste estudo observou-se que temperaturas maiores do que 200°C favorecem a formação de compostos mais leves e quanto maior for a temperatura maior será a conversão. A maior seletividade (85%) foi obtida a temperatura de 200°C. Na Tabela 3 são mostrados os resultados obtidos por Dasari *et al.* (2005).

Tabela 3. Resultados experimentais (fonte: Dasari, *et al.*, 2005).

Temperatura (°C)	Conversão	Seletividade 1,2 – PDO
150	7,2 %	31,9 %
180	28 %	35,1 %
200	54,8 %	85,0 %
230	72 %	48,7 %
260	87 %	8,8 %

Ma *et al.* (2008) também realizaram um estudo sobre o efeito da temperatura de reação sobre catalisadores Ru/Al₂O₃ + Re₂(CO)₁₀. Os autores observaram um efeito semelhante ao observado por Dasari *et al.* (2005) em seu estudo: o aumento da temperatura favorece um aumento da conversão da reação de hidrogenólise da glicerina, entretanto acontece um decréscimo da seletividade tanto do 1,2 – propanodiol e do etíleno glicol. Eles observaram também que a altas temperaturas houve a formação de alcoóis menores tais como etanol, metanol e outros produtos da degradação.

2.9 Efeito da quantidade de catalisador

A quantidade de catalisador é um dos parâmetros que interfere na conversão e seletividade. Diante desse fato, alguns estudos apresentam a influência da massa de catalisador na conversão e na seletividade da reação de hidrogenólise.

Xia *et al.* (2011) verificaram a influência da quantidade de catalisador na reação de hidrogenólise. O aumento da quantidade de catalisador o ocasionou um aumento da conversão, mas com uma pequena diminuição da seletividade. Na Tabela 4 são mostrados os resultados experimentais obtidos por Xia, *et al.*, (2011).

Tabela 4. Resultados experimentais (fonte: Xia, *et al.*, 2011).

Massa de Catalisador	Conversão (%)	Seletividade		
		1,2 – PDO	EG	Outros
0,25 g	24,7	97,8 %	1,3 %	0,9 %
0,5 g	48,7	97,6 %	1,6 %	0,8 %
1,0 g	76,9	97,2 %	1,6 %	1,2 %
1,5 g	91,2	97,0 %	1,7 %	1,3 %

Dasari *et al.* (2005) realizaram um estudo semelhante sobre catalisador de cobre-cromato. Os experimentos foram realizados pressão de H₂ igual a 200 psi, 80 % de glicerol, por um tempo igual a 24h e a massa de catalisador se variou em 1, 2,5, 5, 10, 15, 20. O aumento da quantidade causou um aumento significativo na conversão de glicerol, entretanto para massa de catalisador acima 5g houve uma queda na seletividade do 1,2 – propanodiol, com a massa de catalisador se obteve um seletividade em 1,2 – propanodiol igual a 85%.

Balajaru *et al.* (2008) realizaram testes sobre catalisador Cu/ZnO sobre pressão de H₂ igual a 20 bar e temperatura de 200°C, com 20% de solução aquosa de glicerol. Os pesquisadores variaram a massa de catalisador entre 0,6g e 2,4g e por um tempo de 8 horas de reação, ao fim foi constatado que houve um aumento proporcional da conversão com o aumento da massa de catalisador.

Ma *et al.*(2008) usaram o catalisador Ru/Al₂O₃ e variou a quantidade de Re₂(CO)₁₀, o qual em seu estudo mostra que a adição do Rênio na reação de hidrogenólise melhora a conversão de glicerol. A massa de sal de rênio adicionado foram 0,0048, 0,0145 e 0,0242 e se observou um aumento da conversão e na seletividade em 1,2 - propanodiol. Ao comparar os resultados com 0,00048 e 0,0242 temos que encontraram que a conversão variou de 29% para 53%, e a seletividade em 1,2PD aumentou de 46% para 50%.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os equipamentos utilizados, reagentes usados, os métodos aplicados no desenvolvimento da reação de hidrogenólise catalítica do glicerol e como serão tratados os dados.

3.1 Equipamentos

3.1.1 Forno de Calcinação/Redução dos Catalisadores

Para calcinação e redução dos catalisadores preparados, foi usado um forno de aquecimento de fabricante LINDBERG/BLUE modelo TF55030C. Na Figura 8 é mostrada uma foto do equipamento utilizado.



Figura 8. Forno Lindeberg/Blue usado para a calcinação e redução dos catalisadores.

3.1.2 Reator Utilizado para Calcinação e Redução

Foi utilizado um reator tipo leito fixo de fluxo ascendente para as reações de calcinação e redução dos precursores dos catalisadores. O reator, constituído de vidro boro-silicato, foi projetado para suportar a massa desejada dos precursores dos catalisadores, com diâmetro interno de 4,0cm e comprimento de 60,0cm.

3.1.3 Reator de Leito de Lama

Os experimentos catalíticos foram realizados em um reator trifásico (Modelo PARR 3543) projetado para trabalhar a altas pressões e altas temperaturas, Figura 9. A pressão e a

temperatura foram mantidas constantes durante os processamentos reativos. A temperatura e a pressão foram controladas da seguinte forma:

- aquecimento realizado por uma resistência em formato de serpentina externa ao reator;

- resfriamento com água realizada por uma serpentina interna;

Para a medição da temperatura, utilizou-se um termopar digital previamente calibrado;

Para medição da pressão com um transdutor de pressão digital;



Figura 9. Reator PARR.

3.1.4 Cromatografia Líquida de Alto Desempenho

Para quantificação dos produtos e reagentes da reação de hidrogenólise foram analisados no cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), com detecção refratométrica. O cromatógrafo é constituído de quatro partes principais:

1 - Bomba: Utilizada para controlar a vazão do eluente, a bomba fabricada pela VARIAN.

2 – Forno: Com a finalidade de obter uma melhor definição dos produtos e reagentes,

3 – Coluna: Os produtos foram separados em uma coluna Aminex HPX 87H, (50°C; 0,5 ml/min; fase móvel: solução aquosa de ácido sulfúrico 0,005M).

4 – Detector: Foi usado um detector da marca VARIAN modelo 22, conectado a um computador.

3.2 Reagentes

3.2.1 Gases utilizados na calcinação/redução

Para calcinação utilizou-se nitrogênio industrial de fabricante Linde com concentração de 99,9% e para a etapa de redução utilizou-se hidrogênio industrial de fabricante Linde com concentração de 99,9%.

3.2.2 Sais Utilizados para a Preparação dos Catalisadores

Os sais precursores utilizados nas formulações dos catalisadores foram os seguintes:

-Cloreto de Hexaaminotutênio (III) ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) fabricado pela Sigma-Aldrich com 98% de pureza e PM = 309,61.

-Nitrato de Níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fabricado pela VETEC com pureza assegurada de 97% no mínimo PM=290,81g/mol.

3.2.3 Reagente Utilizado na Reação de Hidrogenólise do glicerol

Foram utilizados dois reagentes na reações que foram:

- Glicerol fabricado pela VETEC com pureza 99,5%, PM = 92,09g/mol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$).
- Nas reações de hidrogenólise utilizou-se o hidrogênio industrial Linde com concentração de 99,9%.

3.2.4 Compostos utilizados em operações reacionais e padrões externos para análise cromatográfica

Reagentes e produtos de análise e de processamento utilizados estão assim especificados:

-Glicerol fabricado pela VETEC com pureza 99,5% (mim) MM = 92,09g/mol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$).

-1,2-Propanodiol fabricado pela ACROS ORGANICS com pureza de 99,5% (mim), PM = 76,09g/mol ($\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$).

-Etileno Glicol fabricado pela F. Maia com pureza de 99,0% (mim), PM = 62,07g/mol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$).

-Ácido Láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) fornecido pela ACROS ORGANICS, com pureza de 20% em solução aquosa, PM=90,08g/mol.

3.3 Métodos

Nas próximas secções, estão descritos os métodos de preparação dos catalisadores e de suas aplicações segundo as operações catalíticas realizados no reator PARR.

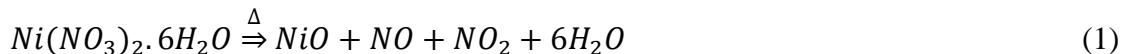
3.3.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida. Como descrito na sequencia:

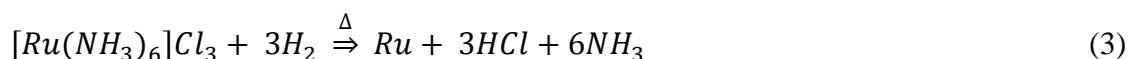
1º Impregnação úmida: O sal do metal foi diluído em 200 mL de água, após a diluição foi misturada ao com o suporte (dióxido de titânio). O material permaneceu sobre agitação durante 48 horas para a impregnação do níquel e 36 horas para a impregnação do rutênio.

2º Secagem: A mistura foi seca lentamente em banho-maria a 100°C por aproximadamente 5 horas, para a eliminação de grande quantidade de água, e em estufa a 60°C por 24 horas para a final desumidificação do material.

3º Calcinação: O precursor catalítico depois de seco foi levado ao forno, colocando-se o material em um reator tubular de vidro como descrito no item 3.1.2, sendo aquecido numa programação linear de 5°C/min para ser calcinado a 400°C por 5 horas em atmosfera de nitrogênio na vazão de 50mL/min. Para os catalisadores bi-metálicos, a calcinação foi necessária para a formação dos óxidos metálicos para posterior impregnação com o segundo metal. O material é calcinado no forno ocorrendo a seguinte reação.



4º Redução: O material foi submetido à redução no mesmo reator tubular de vidro como descrito no item 3.1.2, onde foi feita a calcinação. Para a realização da redução trabalhou-se com uma mistura de hidrogênio e nitrogênio na proporção 1:1 na vazão de 50 mL/min. Para o catalisador de rutênio foi utilizada uma temperatura de 250°C por 5 horas e para o catalisador de níquel e o bi-metálico foram utilizadas temperatura de 400°C por 5 horas. Esta etapa é realizada para a redução do óxido de determinado metal para a fase metálica do mesmo, segundo as equações abaixo.



5º Armazenamento: O catalisador depois da redução está pronto para uso. Então ele foi guardado em recipiente fechado para evitar umidade.

3.3.2 Reutilização do Catalisador

Os catalisadores utilizados no processo de hidrogenólise ao final da reação foram lavados com água destilada fervente, utilizando-se um processo de filtragem à vácuo. Após a lavagem, o catalisador foi mantido sob uma temperatura de 60°C por 24 horas, após secagem o catalisador está pronto para ser reutilizado. Para o catalisador bi-metálico, o catalisador era novamente reduzido a 450°C por 4 horas e uma mistura de hidrogênio e nitrogênio na proporção 1:1 na vazão de 50 mL/min.

3.3.3 Testes Reacionais para as Reações de hidrogenólise do glicerol

Os experimentos de hidrogenólise do Glicerol foram realizados num reator tipo PARR 3543, operando em sistema trifásico de leito de lama, processando-se soluções aquosas de glicerol, com concentração inicial variando de 100g/L a 150g/L e volume da fase líquida de 750 mL. O catalisador foi mantido em suspensão por agitação contínua de 500 rpm, foi utilizado com uma massa na faixa que varia entre 2,5g e 10g.

O sistema operou em batelada com fases sólida e líquida e semi-contínuo para a fase gasosa. O hidrogênio foi introduzido através de uma válvula no topo do reator mantendo-se a pressão do mesmo constante, medida através de um transdutor, para retirada do hidrogênio do reator foi utilizado uma tubulação acoplada a uma válvula de alívio que levava o hidrogênio para fora do laboratório. A temperatura de reação foi medida através de termopares e mantida constante com o auxílio de uma bomba solenóide que controla a vazão de água para uma serpentina interna ao sistema e um sistema de resistência para aumento da temperatura se necessário.

Os experimentos de avaliação dos catalisadores para a hidrogenólise do Glicerol objetivaram identificar a viabilidade da conversão em outros polióis, tendo em vista a otimização do processo em termos de seletividade em 1,2-Propanodiol e Etileno Glicol. Procuram-se quantificar a influência dos parâmetros operacionais, concentração inicial, temperatura, e tipo de catalisador.

Na análise dos meios reacionais foram utilizadas técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), as quais foram aplicadas em amostras da fase líquida processada após o estabelecimento da temperatura e pressão da reação. A coleta da amostra foi iniciada, tomando-se como tempo do processamento inicial "t₀", o tempo a partir do momento em que o mesmo atinge a temperatura e pressão de operação. Amostras em torno de 3mL foram

coletadas a cada 60 minutos a partir de um difusor poroso imerso no seio do líquido. Em seguida, as amostras foram esfriadas, diluídas e filtradas.

3.3.4 Metodologia de Análise

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração. O método cromatográfico utilizou uma coluna AMINEX HPX 87H, tendo-se uma solução de 0,005 M de H₂SO₄ degaseificada como fase móvel, com vazão de 0,5 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a 50°C ± 1°C. Foram identificados e quantificados o reagente modelo (Glicerol) e os produtos provenientes das reações de hidrogenólise do Glicerol (Etileno Glicol, 1,2-propanodiol e ácido lático, sendo este último de menor importância comparada aos outros dois produtos).

Os parâmetros para análise dos resultados foram conversão, seletividade e rendimento, os quais foram calculados como são apresentados abaixo.

CONVERSÃO PELA DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE

A conversão do processo de hidrogenólise do Glicerol (X_G) foi definida como a razão entre a quantidade de glicerol consumida pela quantidade de glicerol inicial no reator, como exposto na Equação 5, em que G representa o reagente Glicerol:

$$X_G = \frac{C_G^0 - C_G}{C_G^0} \quad (5)$$

CONVERSÃO PELO MÉTODO DE GANDARIAS

A conversão a ser utilizada para o desenvolvimento dos gráficos foi de acordo com artigo de Gandarias *et al.*(2012), a qual considera os produtos analisados para determinação da conversão. Esse método de conversão é mostrado na equação 6, onde consiste:

$$C_G = \frac{\text{soma da mols de carbono dos produtos em fase aquosa}}{[\text{soma da mols de carbono do reagente no } t=0]} * 100 \quad (6)$$

SELETIVIDADE (descrito no artigo de Gandarias, *et al.* (2010))

A seletividade é definida como a razão entre a massa de carbono do composto formado dividido pela soma da massa de carbono dos compostos detectados em fase aquosa.

Para o desenvolvimento dos gráficos apresentados a seletividade será apresentada na forma de porcentagem, como apresentado na equação 7:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Mols de carbono do produto}}{[\text{soma dos n}^{\circ} \text{ de mols de carbono dos produtos em fase aquosa}]} * 100 \quad (7)$$

RENDIMENTO

No presente trabalho, o rendimento é definido como a multiplicação entre a seletividade do composto em questão e a conversão, sendo tudo isso dividido por 100. Na equação 3 é exposto como foi calculado o rendimento.

$$R_E = \frac{\text{Conversão} * \text{seletividade do produto}}{100} \quad (8)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de hidrogenólise da glicerina ocorre sob altas temperaturas e pressões, a transformação de glicerol com ocorrência do rompimento das ligações C-C e C-O e adição do elemento hidrogênio. Com o objetivo de avaliar o comportamento da atividade catalítica dos catalisadores para estas operações foram realizados experimentos em um reator trifásico de leito de lama operando de modo semicontínuo com a alimentação de hidrogênio durante todo o processamento. Amostras foram coletadas em intervalos de 1 hora para quantificação da conversão do glicerol e do avanço da formação dos produtos.

Foram avaliados o efeito da temperatura de operação e a influência da massa de catalisador na seletividade dos produtos.

4.1 Avaliação da Atividade Catalítica do Sistema 2%Ru/ TiO₂

Um sistema catalítico de rutênio suportado em dióxido de titânio, foi sintetizado com composição 2%Ru/ TiO₂. Na presença deste catalisador foi avaliada a hidrogenólise do glicerol considerando o efeito da temperatura. Foram acompanhadas a conversão de glicerol e a formação dos produtos etileno glicol, 1,2 – propanodiol e ácido lático.

Adotaram-se condições operacionais: velocidade de agitação de 500 rpm, pressão de H₂ de 70 bar, concentração inicial de glicerol de 100g/L, massa de catalisador de 5g, volume reacional de 750 mL, duração da reação 6h e as temperaturas avaliadas foram 190°C, 220°C e 240°C.

A Figura 10 está apresentada a evolução cinética da conversão da glicerina na presença do catalisador 2% Ru/ TiO₂ considerando efeito das três diferentes temperaturas.

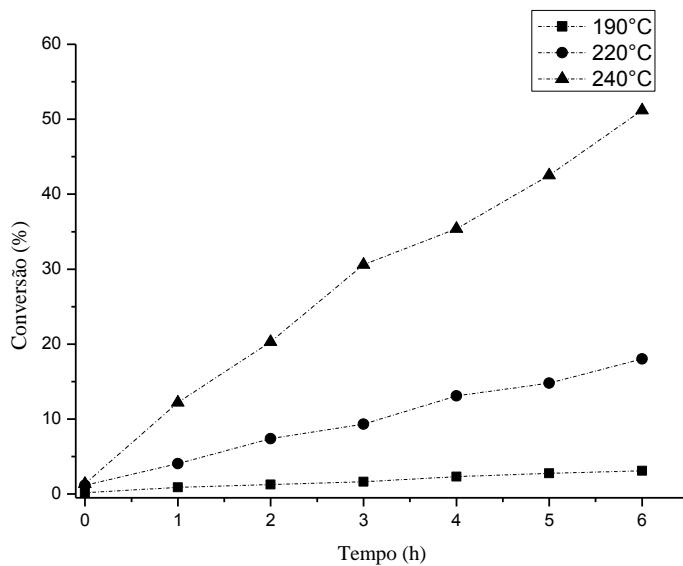


Figura 10. Conversão do glicerol sobre catalisador 2%Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

Pode-se observar que o aumento de temperatura favorece uma maior conversão de glicerol. Na temperatura de 190°C, houve uma pequena conversão do glicerol, 3% após 6h de reação. Na temperatura de 220°C alcançou-se uma conversão de 18% do glicerol contra apenas 3% de conversão a 190°C. Sabendo-se que o aumento da temperatura favorece a reação de hidrogenólise, realizou-se um experimento na temperatura de 240°C promovendo um aumento que atingiu 53% de conversão do glicerol.

As conversões foram calculadas pelo método de Gandarias *et al.* (2010) e pelo método da conversão pela diferença de concentração, a fim de comparar os resultados. A diferença entre ambos os métodos pelo balanço de massa, pode ser considerado a fração que reagiu formando compostos leves, tais como: etanol, metano, metanol, entre outros. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 2% Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

Temp.	0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Conv. ^a (190°C)	0,16	0,91	1,55	2,26	2,39	3,17	3,78
Conv. ^b (190°C)	0,16	0,88	1,28	1,64	2,31	2,77	3,1
Diferença(190°C)	0	0,03	0,27	0,62	0,08	0,4	0,68
Conv. ^a (220°C)	6,5	9,42	12,12	13,55	15,94	19,55	22,31
Conv. ^b (220°C)	1,15	4,05	7,39	9,32	13,08	14,79	18,01
Diferença(220°C)	5,35	5,37	4,73	4,23	2,86	4,76	4,3
Conv. ^a (240°C)	3,59	12,47	22,43	26,72	35,19	43,53	52,43
Conv. ^b (240°C)	1,38	12,22	20,29	25,61	35,04	42,54	51,18
Diferença(240°C)	2,21	0,25	2,14	1,11	0,15	0,99	1,25

^a Método de cálculo da conversão pela diferença de concentração do reagente

^b Método de cálculo da conversão de Gandarias *et al.*(2010)

Observa-se que o método de cálculo da conversão pela diferença de concentração do reagente apresenta valores ligeiramente maiores do que os obtidos pelo método de cálculo de Gandarias *et al.*(2010). Considerando que a diferença apresentada entre os métodos seja a quantidade de compostos mais leves, pode-se concluir que a taxa de degradação dos produtos e/ou formação direta a partir do glicerol de compostos mais leves é pequena, em comparação a taxa de formação dos produtos principais que são o 1,2 – propanodiol e o etileno glicol, máximo de 4,76% a 220°C em 6h.

Nas Figuras 11 e 12 estão representadas as evoluções do rendimento do etileno glicol e 1,2 – propanodiol nas diferentes temperaturas avaliadas. Nas reações de hidrogenólise do glicerol utilizando o catalisador 2% Ru/TiO₂ com variação da temperatura não foi detectado a presença de ácido lático como produto da reação.

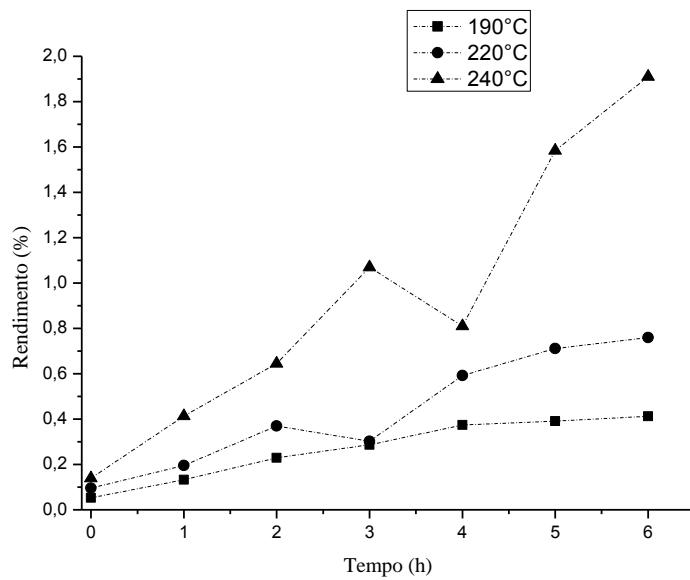


Figura 11. Evolução do rendimento do etileno glicol sobre o catalisador 2%Ru/TiO₂ a diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

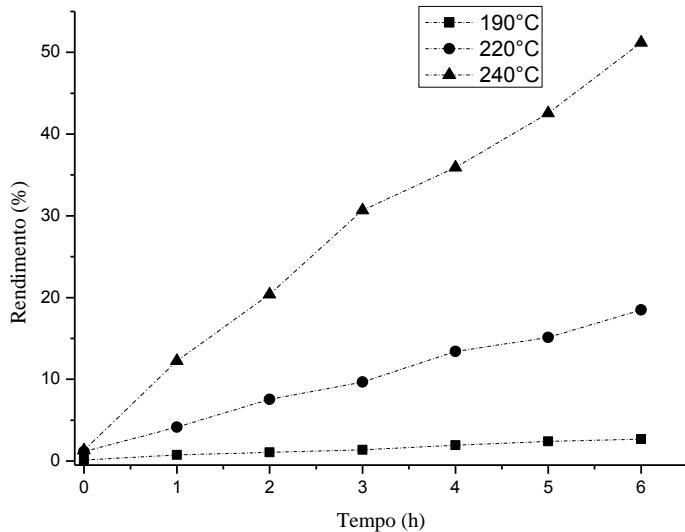


Figura 12. Evolução do rendimento do 1,2 – propanodiol sobre o catalisador 2%Ru/TiO₂ a diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

Nas Figuras 11 e 12 pôde-se observar um comportamento semelhante ao da conversão de glicerol quanto a evolução do processo, onde o aumento do tempo de reação e da temperatura da reação favoreceram o aumento do rendimento de etileno glicol e do 1,2 -

propanodiol. Os rendimentos de 1,2 – propanodiol são maiores que os rendimentos de etileno glicol, logo podemos concluir que o sistema catalítico e sobre as condições de trabalho apresenta maiores rendimento para a produção de 1,2 - propanodiol. Observa-se ainda, um crescimento contínuo do 1,2 – propanodiol e etileno glicol, sinalizando que houve conversão contínua do glicerol em produtos sem disputa destes pelos sítios ativos. O aumento de temperatura favoreceu o rendimento dos produtos, após 6 horas de reação os valores encontrados para o rendimento foram 51%, 18,5% e 2,7%, para as temperaturas de 240°C, 220°C e 190°C, respectivamente.

Nas Figuras 13 e 14 estão apresentados os gráficos de seletividade para o etileno glicol e 1,2 – propanodiol em função do tempo sobre as diferentes temperaturas avaliadas.

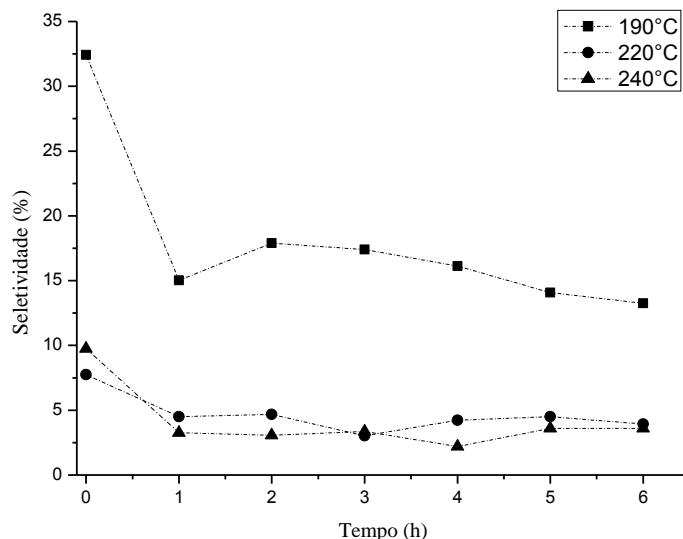


Figura 13. Evolução da seletividade em etileno glicol *versus* tempo para diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

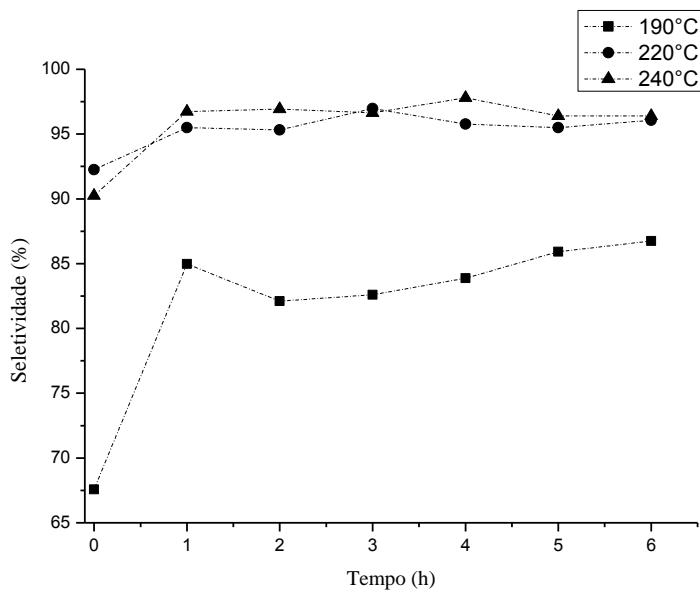


Figura 14. Evolução da seletividade em 1,2 – propanodiol *versus* tempo para diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 2%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

Pelas Figuras 13 e 14 nota-se que a temperatura de 190°C resultou numa maior seletividade em etíleno glicol. Ma *et al.* (2008) reportaram em seu estudo que o aumento da temperatura desfavoreceu a produção de etíleno glicol com o catalisador Ru/Al₂O₃ + Re₂(CO)₁₀, mesmo efeito obtido pelos experimentos deste trabalho. Na temperatura de 190°C, os valores da seletividade no início e ao término das 6 horas do experimento foram 32% e 13%, respectivamente. No ponto t = 0h, que consiste no tempo no qual a temperatura no interior do reator alcançou o valor definido para a operação, maiores seletividades para a formação de etíleno glicol foram alcançadas para todas as temperaturas testadas. A ausência de ácido lático na mistura reacional indica que o rutênio é um metal mais seletivo em etíleno glicol e 1,2 – propanodiol.

A seletividade em 1,2 – propanodiol nas temperaturas de 220°C e 240°C apresentou altos valores em torno de 95% e 96%, respectivamente, enquanto que na temperatura de 190°C obteve-se uma seletividade de 86% após 6 horas de experimento. Sobre a seletividade em 1,2 – propanodiol, Ma *et al.* (2008) reportaram que para temperaturas acima de 160°C ocorre diminuição da seletividade da 1,2 – propanodiol com o catalisador 5% Ru/Al₂O₃, mas este efeito não foi observado neste trabalho. Dasari *et al.* (2005) em seu estudo relataram que as temperaturas que favorecem a seletividade em 1,2 – propanodiol são temperaturas inferiores a 200°C utilizando catalisadores de cobre-cromo, com o qual se observou uma

queda na seletividade de 85% para 48,7% nas temperaturas de 200°C e 260°C, respectivamente. No estudo desenvolvido por Miyazawa *et al.* (2007), a melhor temperatura foi 120°C, utilizando um catalisador de 5% Ru/C e Amberlyst. A temperatura da reação foi limitada pela presença da resina buscando-se evitar sua desativação.

Assim, observa-se que não existe consenso na literatura sobre uma temperatura ótima para a reação de hidrogenólise do glicerol. No presente estudo como foi usado somente 2% Ru, inferior àqueles trabalhos referenciados acima que trabalham com cerca de 5% Ru, este fato pode ter ocasionado que o aumento de temperatura tenha como consequência um crescimento progressivo do rendimento do 1,2 – propanodiol sem sua degradação. Então é possível afirmar com base na discussão precedente poderá estar entre 190°C e 260°C a depender do metal ativo e do suporte utilizado no catalisador e da presença/ausência de uma resina ácida tipo Amberlyst, entre outros parâmetros.

4.2 Avaliação da Atividade Catalítica do Sistema 5%Ni/TiO₂

Com o objetivo de comparar a atividade catalítica de níquel e rutênio como metais ativos foi sintetizado um novo catalisador com composição 5%Ni/TiO₂. Na presença deste sistema foi realizado um experimento a 240°C e 70 bar. Acompanhou-se a conversão de glicerol e a formação dos produtos 1,2 – propanodiol, etíleno glicol e ácido lático. Para este catalisador foi efetuada a comparação com a atividade catalítica do catalisador 2% Ru/TiO₂.

As operações foram realizadas nas seguintes condições: velocidade de agitação de 500 rpm, pressão de H₂ de 70 bar, concentração inicial de glicerol de 100g/L, massa de catalisador 5g, volume reacional 750 mL, durante 6 horas de experimento e a 240°C.

A fim de comparar o desempenho dos dois sistemas catalíticos de rutênio e níquel, na Figura 15 estão apresentadas as conversões da glicerina para o catalisador 2% Ru/TiO₂ e aqueles obtidas com catalisador 5% Ni/TiO₂.

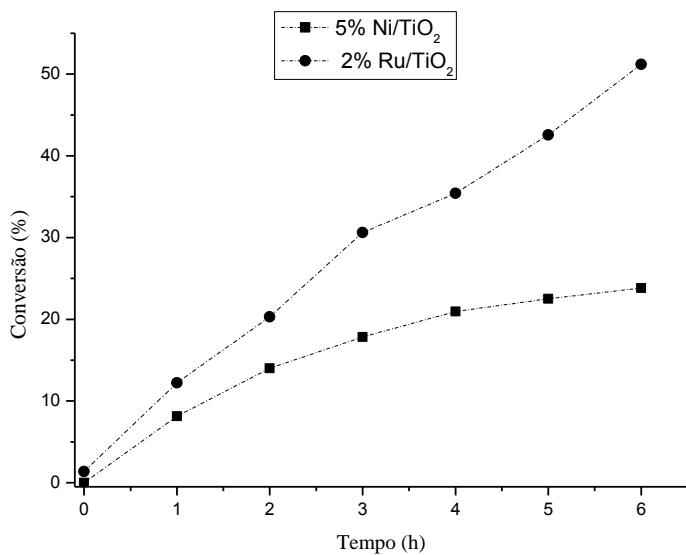


Figura 15. Evolução da conversão do glicerol para os catalisadores 5%Ni/TiO₂ e 2%Ru/TiO₂. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL, 240°C.

Na Figura 15 observa-se que a conversão do glicerol na presença do catalisador 2% Ru/TiO₂ teve um aumento contínuo praticamente linear, que na presença do catalisador 5% Ni/TiO₂ após cerca de 3 horas de reação houve uma queda na velocidade da conversão da glicerol. Conclui-se que, o catalisador 2% Ru/TiO₂ apresenta uma maior atividade catalítica em comparação ao catalisador 5% Ni/TiO₂, para a conversão de glicerol.

As conversões obtidas nas operações com os dois sistemas catalíticos foram calculadas pelos dois métodos apresentados no item 3.3.4 e seus valores estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação das conversões do glicerol para os catalisadores 2% Ru/TiO₂ e 5%Ni/TiO₂. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL, 240°C.

Catalisador	0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
5% Ni/TiO ₂ ^a	0,40	12,34	24,97	35,91	39,38	43,20	45,86
5% Ni/TiO ₂ ^b	0	8,15	13,99	17,83	20,94	22,50	23,81
Diferença(5%Ni)	0,4	4,19	10,98	18,08	18,44	20,7	22,05
2% Ru/TiO ₂ ^a	3,59	12,47	22,43	26,72	35,19	43,53	52,43
2% Ru/TiO ₂ ^b	1,38	12,22	20,29	25,61	35,04	42,54	51,18
Diferença(2%Ru)	2,21	0,25	2,14	1,11	0,15	0,99	1,25

^a Método de cálculo da conversão pela diferença de concentração do reagente

^b Método de cálculo da conversão de Gandarias *et al.*(2010)

Na Tabela 6 nota-se a diferença entre os valores de conversão pelos dois métodos utilizados para o cálculo. Os valores de conversão entre os dois métodos para o catalisador 5%Ni/TiO₂ apresentaram uma diferença maior do que a diferença para o catalisador 2%Ru/TiO₂, simbolizando que o catalisador que tem níquel como fase metálica para a reação de hidrogenólise do glicerol apresenta uma capacidade de formar compostos mais leves. Quando foram comparados os valores de conversão pelo método da diferença de concentração do reagente para estes dois catalisadores observou-se que ambos possuem uma alta atividade catalítica, onde após 6 horas de reação considerando o cálculo de conversão pela diferença de concentração dos reagentes o catalisador 2% Ru/TiO₂ e o catalisador 5%Ni/TiO₂ apresentaram conversões iguais a 51% e 45%, respectivamente. A máxima diferença observada para o sistema catalítico de níquel foi de 22,05% com 6h de operação, enquanto que o máximo para o sistema catalítico de rutênio foi de apenas 2,14% com 6h de operação. Apesar dos valores satisfatórios de conversão do glicerol, o níquel quebra de forma mais desordenada ocasionando uma maior formação de compostos mais leves. Jinhua H. *et al.* (2012) estudaram o efeito de degradação do 1,2 – propanodiol, etileno glicol e acetol sobre catalisador Ni/SiO₂ sob condições de hidrogenólise e obtiveram os seguintes valores de conversão: 62,9%, 46,5% e 99,9%, respectivamente. Estes resultados demonstram que catalisadores que tem níquel como fase metálica apresentam uma alta taxa de degradação de formação de compostos mais leves, sendo este efeito não desejado. Na hidrogenólise do acetol apenas 13,1% do acetol hidrogenado formou 1,2 – propanodiol apresentando baixa seletividade em 1,2 – propanodiol, já que pela rota ácida o acetol é o intermediário para a

formação de 1,2 – propanodiol e o produto mais produzido foi o etanol com 78,8% de seletividade. Yin *et al.* (2009) estudaram a hidrogenólise do glicerol sobre catalisador níquel Raney e reportaram alta atividade catalítica com conversão de até 100%, entretanto o maior rendimento para os produto líquido foi de 58%, sendo os produtos analisados foram 1,2 – propanodiol, etileno glicol e etanol foi 43%, 55% e 2%, respectivamente.

Nas Figuras 16, 17 e 18 estão mostradas as evoluções do rendimento para os produtos da reação de hidrogenólise do glicerol, os quais para o catalisador 5% Ni/TiO₂ são 1,2 – propanodiol, etileno glicol e ácido lático.

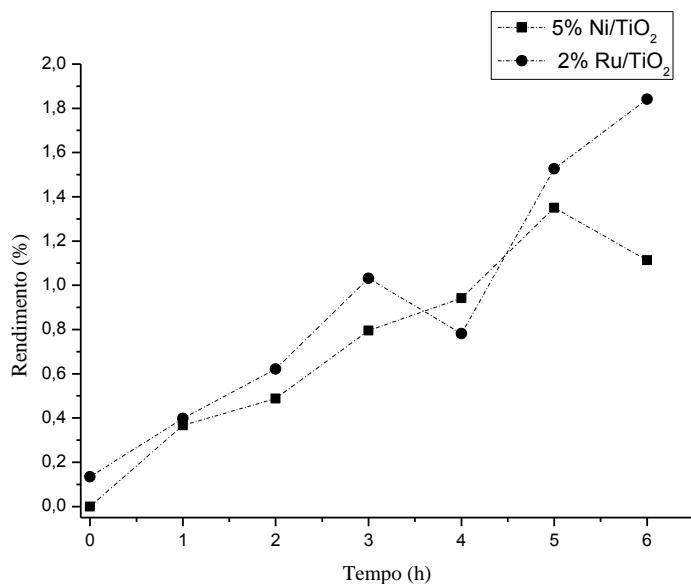


Figura 16. Evolução do rendimento de etileno glicol com os catalisadores 5% Ni/TiO₂ e 2% Ru/TiO₂. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, volume reacional 750mL, 240°C.

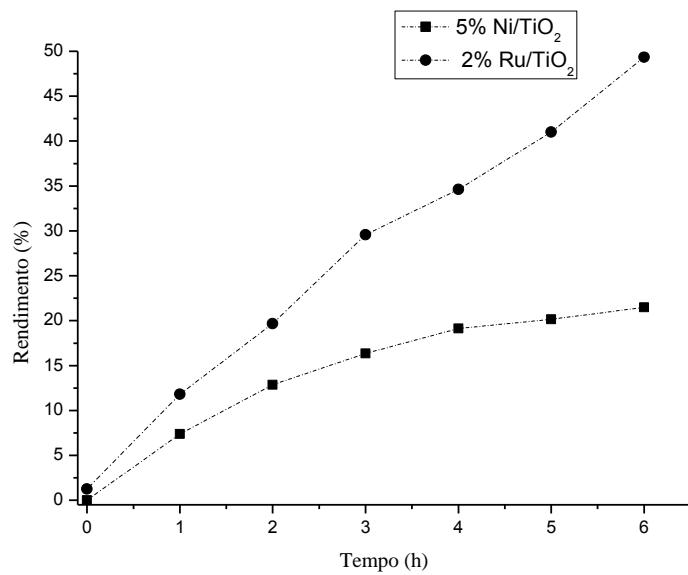


Figura 17. Evolução do rendimento de 1,2 - propanodiol com os catalisadores 5% Ni/TiO₂ e 2% Ru/TiO₂. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, volume reacional 750mL, 240°C.

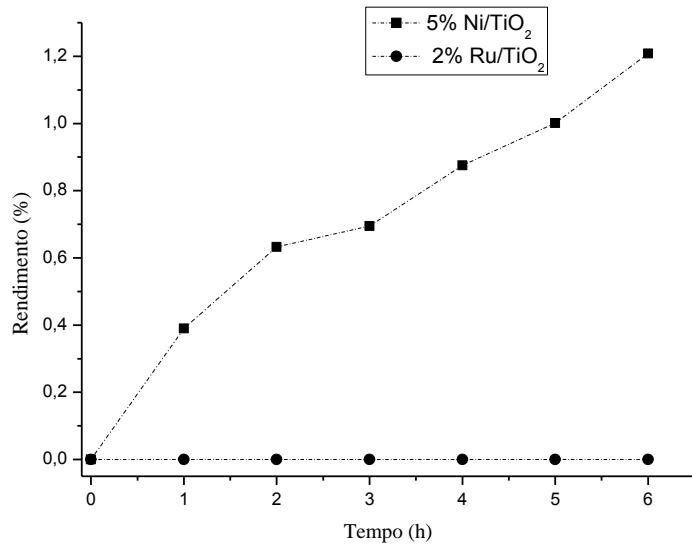


Figura 18. Evolução do rendimento de ácido lático com os catalisadores 5% Ni/TiO₂ e 2% Ru/TiO₂. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, volume reacional 750mL, 240°C.

Na Figura 16 observa-se que o catalisador 5% Ni/TiO₂ tem uma menor rendimento de etileno glicol do que o catalisador 2% Ru/TiO₂, e apresenta baixos valores de rendimento, sendo o rendimento de etileno glicol após 6 horas de reação para o catalisador 2% Ru/TiO₂ igual a 1,84%.

Na Figura 17 observa-se que o catalisador 2% Ru/TiO₂ apresenta um maior rendimento para 1,2 - propanodiol do que o catalisador 5% Ni/TiO₂, este efeito já é esperado devido a alta atividade catalítica do níquel na quebra das ligações C-C e C-O, sendo o maior rendimento alcançado pelo catalisador 5% Ni/TiO₂ igual a 21,5% em 1,2 - propanodiol.

Na Figura 18 observa-se que apenas o catalisador 5% Ni/TiO₂ produz o ácido lático, entretanto apresenta baixos valores de rendimento durante toda a evolução da reação, apresentando um valor máximo de 1,21% após 6 horas de reação, já o sistema catalítico de rutênio não foi detectado a formação de ácido lático.

Nas Figuras 19, 20 e 21 estão apresentadas as evoluções das seletividades dos produtos da reação para os dois catalisadores avaliados.

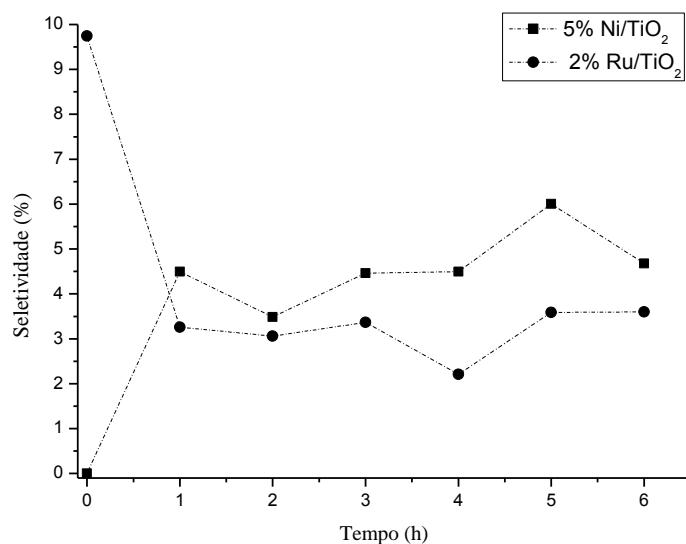


Figura 19. Evolução da seletividade em etileno glicol *versus* tempo para os dois tipos de catalisadores avaliados. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL, 240°C.

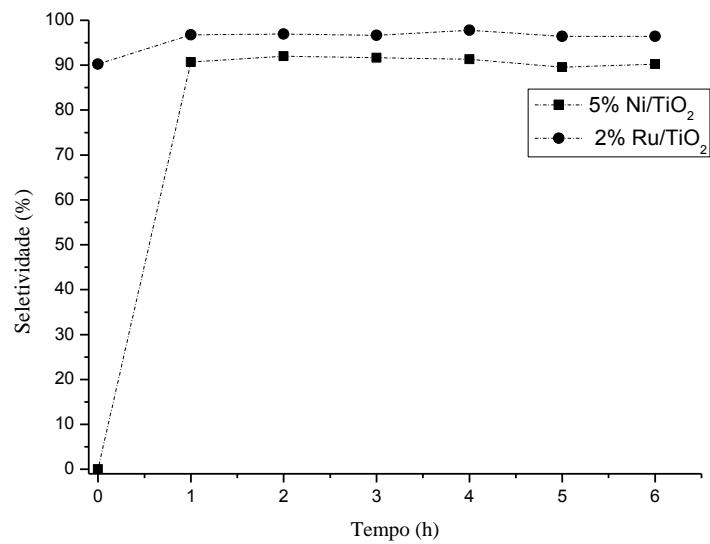


Figura 20. Evolução da seletividade em 1,2 – propanodiol *versus* tempo para os dois tipos de catalisadores avaliados. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL, 240°C.

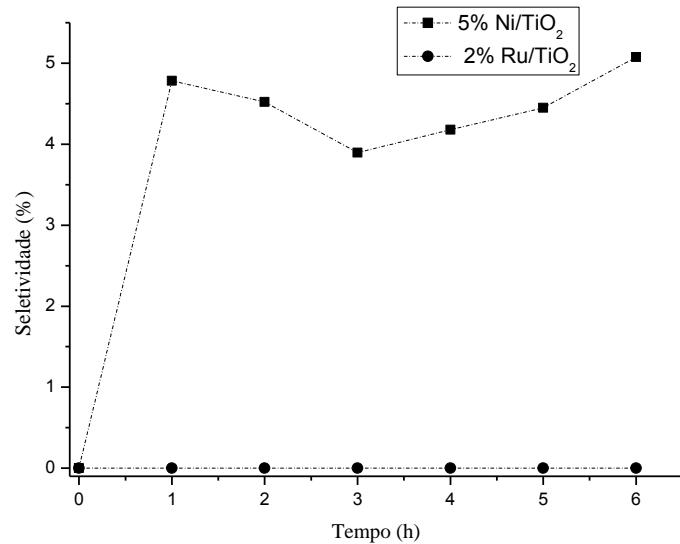


Figura 21. Evolução da seletividade em ácido lático *versus* tempo para os dois tipos de catalisadores avaliados. Condições operacionais: 5g de catalisador, 70 bar de H₂, agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL, 240°C.

Na Figura 19, a seletividade em etileno glicol ficou em torno de 5% para o catalisador 5% Ni/TiO₂, enquanto que para o catalisador 2% Ru/TiO₂ ficou em torno de 3,5% ao término da reação, logo o catalisador com níquel possui uma melhor seletividade em etileno glicol do que o catalisador com rutênio.

Na Figura 20, a seletividade em 1,2 – propanodiol para o catalisador rutênio é ligeiramente maior do que a seletividade para o catalisador de níquel, os valores obtidos em média foram 96,5% e 90%, respectivamente.

Na Figura 21, nota-se que para o catalisador 2% Ru/TiO₂ não houve produção do ácido lático, enquanto para o catalisador 5% Ni/TiO₂ obteve-se seletividade em torno de 5%, apresentando uma seletividade próxima da seletividade em etileno glicol. Jinhua *et al.*(2012) reportaram que a seletividade em 1,2 - propanodiol para o catalisador 16,7%Ni/SiO₂ ficou em torno de 49,9%, com conversão igual a 73,2 %, sendo esta conversão maior do que neste experimento. Gandarias *et al.* (2012) reportaram que em catalisador com 35% Ni/Al₂O₃ obtiveram 53% de conversão com 42% de seletividade em 1,2 – propanodiol.

4.3 Influência da Temperatura: Catalisador Bimetálico

Com objetivo de aumentar a seletividade em 1,2 – propanodiol foi sintetizado um catalisador bimetálico 5%Ni-1%Ru/TiO₂. A adição do rutênio no sistema catalítico visa uma maior seletividade em 1,2 – propanodiol, enquanto a adição do níquel aumentará a conversão do glicerol. Além disso, o níquel é um metal de custo menor que o rutênio, assim a utilização do níquel na fase metálica do catalisador diminui o custo de confecção do catalisador.

Para este catalisador foram avaliadas quatro temperaturas diferentes: 190°C, 220°C, 230°C e 240°C, onde foram acompanhadas a conversão de glicerol e a formação dos produtos da reação, etileno glicol, 1,2 – propanodiol e ácido lático.

As condições de trabalho foram: Velocidade de agitação 500 rpm, pressão de H₂ de 70 bar, concentração inicial de glicerol 100g/L, massa de catalisador de 5g, volume reacional de 750 mL e sobre diferentes temperaturas.

Na Figura 22 é mostrada conversão da glicerina utilizando o catalisador 5% Ni-1% Ru/ TiO₂ sobre o efeito de diferentes temperaturas.

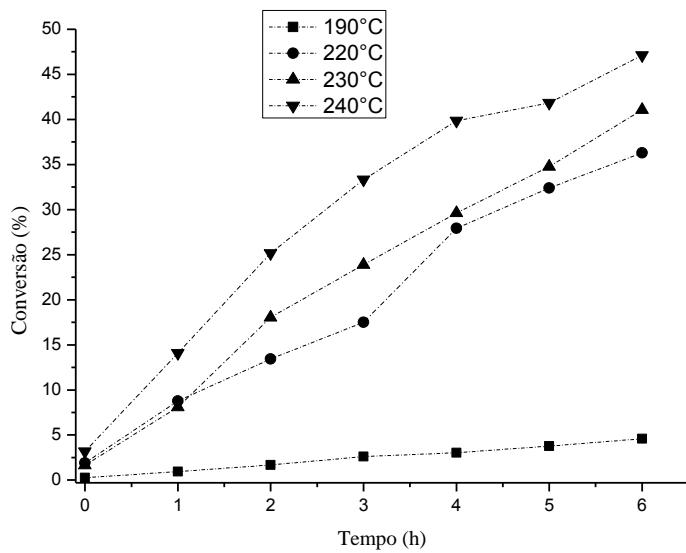


Figura 22. Conversão do glicerol sobre catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

Pode-se observar que o aumento da temperatura resultou num aumento na conversão de glicerol. A temperatura de 190°C apresentou uma pequena conversão em comparação com as outras temperaturas. Na temperatura de 190°C, a conversão foi de 4,5%, enquanto que para as temperaturas de 220°C, 230°C e 240°C foram de 36,3%, 41,2% e 47,1%, respectivamente.

Com o objetivo de comparar as conversões obtidas para o catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂ pelo método de Gandarias *et al.*(2010) e pelo método da conversão pela diferença de concentração do reagente será exposto a Tabela 7 onde pode ser visto a diferença de valores obtido.

Tabela 7. Comparação das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 5% Ni-1%Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

Temp.	0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
(190°C) ^a	0,44%	1,45%	3,41%	4,68%	6,07%	7,28%	8,56%
(190°C) ^b	0,29%	0,94%	1,67%	2,60%	3,05%	3,77%	4,59%
Diferença(190°C)	0,15%	0,51%	1,74%	2,08%	3,02%	3,51%	3,97%
(220°C) ^a	2,05%	15,15%	20,01%	26,06%	36,68%	43,78%	50,23%
(220°C) ^b	1,91%	8,78%	13,43%	17,50%	27,94%	32,40%	36,28%
Diferença(220°C)	0,14%	6,37%	6,58%	8,56%	8,74%	11,38%	13,95%
(230°C) ^a	3,42%	7,09%	17,89%	31,74%	36,92%	46,32%	56,12%
(230°C) ^b	1,64%	7,00%	17,03%	23,88%	29,62%	34,78%	41,07%
Diferença(230°C)	1,78%	0,09%	0,86%	7,86%	7,30%	11,54%	15,05%
(240°C) ^a	2,68%	20,54%	30,15%	42,52%	53,35%	58,25%	65,93%
(240°C) ^b	2,18%	14,07%	25,16%	33,32%	39,86%	41,85%	47,13%
Diferença(240°C)	0,50%	6,47%	4,99%	9,20%	13,49%	16,40%	18,80%

^a Método de cálculo da conversão pela diferença de concentração do reagente

^b Método de cálculo da conversão de Gandarias *et al.*(2010)

Na Tabela 7 nota-se uma diferença entre os valores de conversão obtidos pelos dois métodos com a evolução do tempo, esta diferença associada a formação de leves começa a aumentar após 3 horas de reação. A diferença entre os valores deve-se ao fato da presença do níquel no catalisador que provoca a formação de compostos mais leves. A adição do rutênio ao sistema catalítico visou à diminuição da formação de leves produzidos pelo níquel. Na Tabela 7, com 6h de operação temos que o aumento de temperatura acarreta no aumento no valor da diferença entre os métodos de conversão, a maior diferença é de 18,8% para 6 horas de experimento e a temperatura de 240°C. Chaminand *et al.* (2004) reportaram que adição de um segundo metal pode provocar uma quebração com o diol do glicerol favorecendo um aumento da conversão do glicerol.

Nas Figuras 23, 24 e 25 estão representadas as evoluções do rendimento para os produtos da reação de hidrogenólise do glicerol para o catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂.

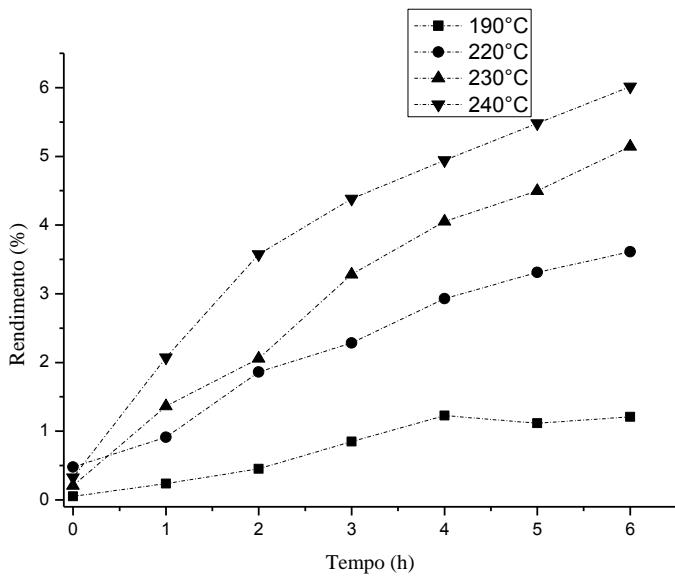


Figura 23. Evolução do rendimento de etileno glicol com os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

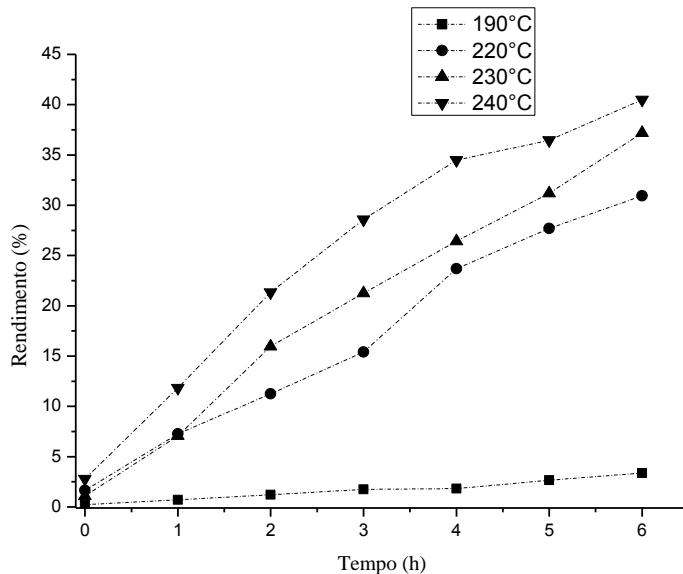


Figura 24. Evolução do rendimento de 1,2 – propanodiol com os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

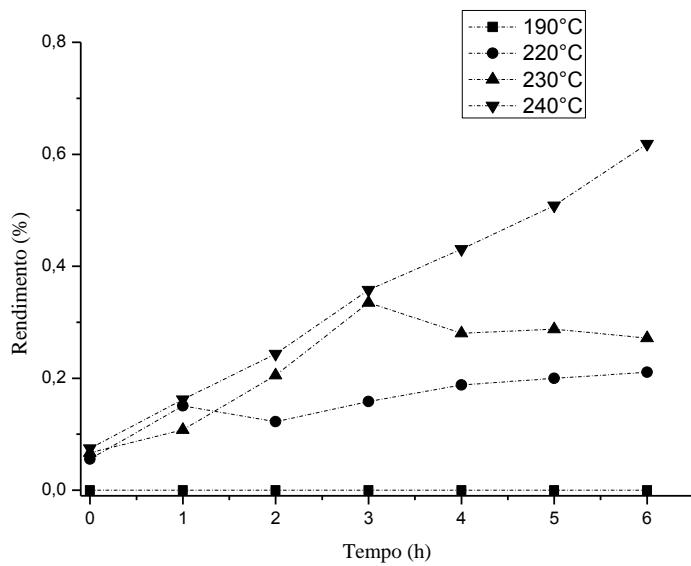


Figura 25. Evolução do rendimento de ácido láctico com os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

Observa-se que o aumento da temperatura favorece o aumento do rendimento dos produtos analisados. Na Figura 23 notam-se baixos valores de rendimento para a produção de etileno glicol, máximo de 6% para 240°C. Na Figura 24, observam-se altos valores de rendimento para o propileno glicol. Após seis horas de operação, as temperaturas de 240°C, 230°C e 220°C apresentaram rendimentos de 40,5%, 37,1% e 31%, respectivamente. Na Figura 25 tem-se que para a temperatura de 240°C, o rendimento de ácido láctico apresentou uma maior taxa de crescimento com o tempo, enquanto que na temperatura de 220°C e 230°C aparentou estar estável a partir de 4h de operação.

Nas Figuras 26, 27 e 28 são mostradas a seletividade dos produtos da reação em função do tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂.

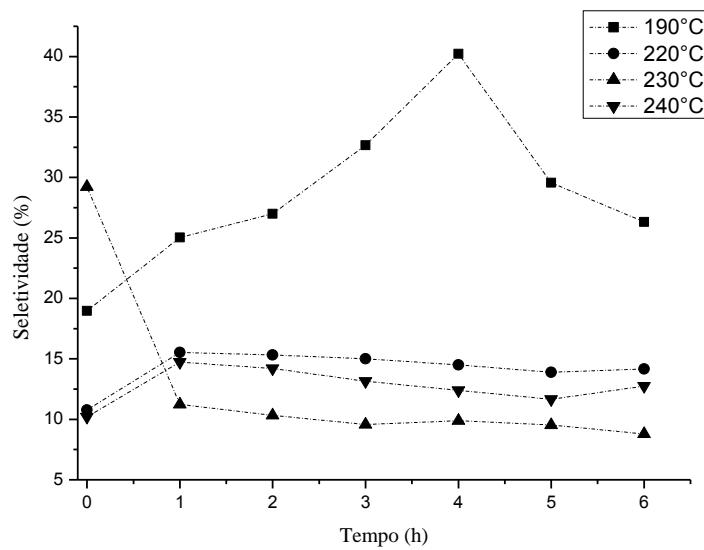


Figura 26. Seletividade em etileno glicol *versus* tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

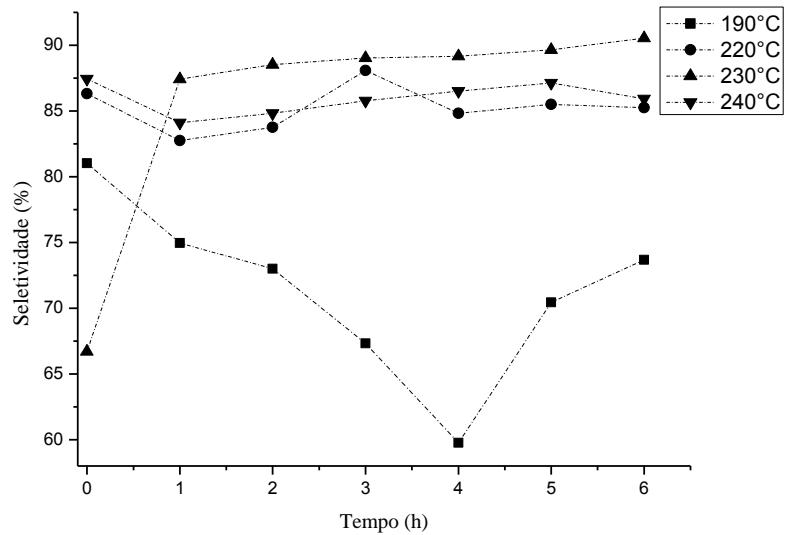


Figura 27. Seletividade em 1,2 - propanodiol *versus* tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750mL.

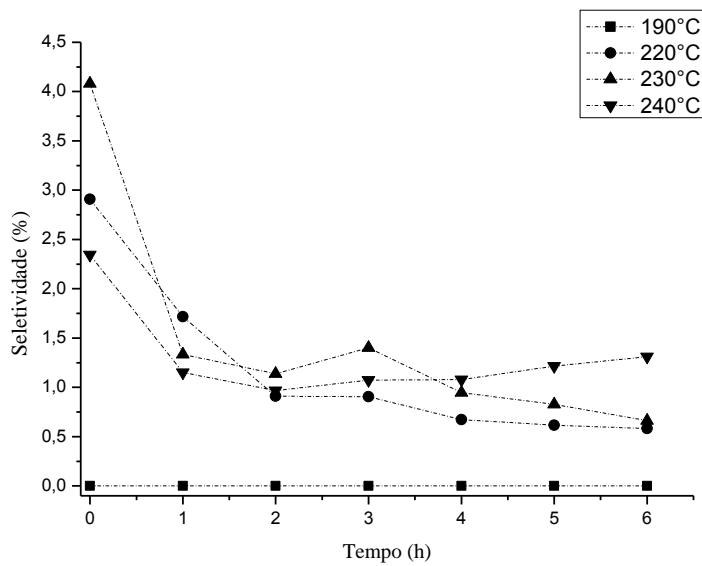


Figura 28. Seletividade em ácido lático *versus* tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes temperaturas. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, agitação de 500 rpm, concentração de glicerol: 100g/L, volume reacional: 750mL.

Na Figura 26 nota-se que menores temperaturas favorecem uma maior seletividade para a formação de etileno glicol. Após 6 horas de operação para as temperaturas de 190°C, 220°C, 230°C e 240°C as seletividades obtidas foram 26,32%, 14,17%, 8,80% e 12,76%, respectivamente. Ma *et al.*(2008) reportaram em seu estudo que o aumento de temperatura desfavoreceu a produção de etileno glicol sobre catalisador Ru/Al₂O₃ +Re₂(CO)₁₀, mesmo efeito foi obtido pelo experimento. Na Figura 27 tem-se que o aumento de temperatura resulta em maiores valores de seletividade em 1,2 - propanodiol. Após 6 horas de operação para as temperaturas de 190°C, 220°C, 230°C e 240°C as seletividades obtidas foram 73,68%, 85,25%, 90,54% e 85,93%, respectivamente. Dasari *et al.* (2005) em seu estudo observou que para temperaturas maiores do que 200°C tem-se uma menor seletividade em 1,2-propanodiol, efeito este não observado nos experimentos realizados. Na Figura 28 observa-se um decréscimo da seletividade em ácido lático com o tempo, onde o aumento de temperatura desfavoreceu a seletividade em ácido lático; na temperatura de 190°C não houve formação de ácido lático. Após 6 horas de experimento para as temperaturas de 190°C, 220°C, 230°C e 240°C as seletividades obtidas foram 0%, 0,58%, 0,66% e 1,31%, respectivamente.

4.4 Influência da massa de catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO₂

Como o catalisador apresentou bons rendimentos a 1,2 – propanodiol foi feito um estudo da massa de catalisador na tentativa de determinar condição ótima para a reação de hidrogenólise do glicerol. Para este catalisador foram feitos operações com 2,5g, 5g, 7,5g e 10g de catalisador, onde foram acompanhadas a conversão de glicerol e a formação dos produtos etileno glicol, 1,2 – propanodiol e ácido lático.

As condições de trabalho foram: velocidade de agitação de 500 rpm, pressão de H₂ de 70 bar, concentração inicial de glicerol de 100g/L, volume reacional de 750 mL e a 240°C.

Na Figura 29 está representada a conversão do glicerol utilizando o catalisador 5%Ni-1% Ru/ TiO₂ para diferentes massas de catalisador.

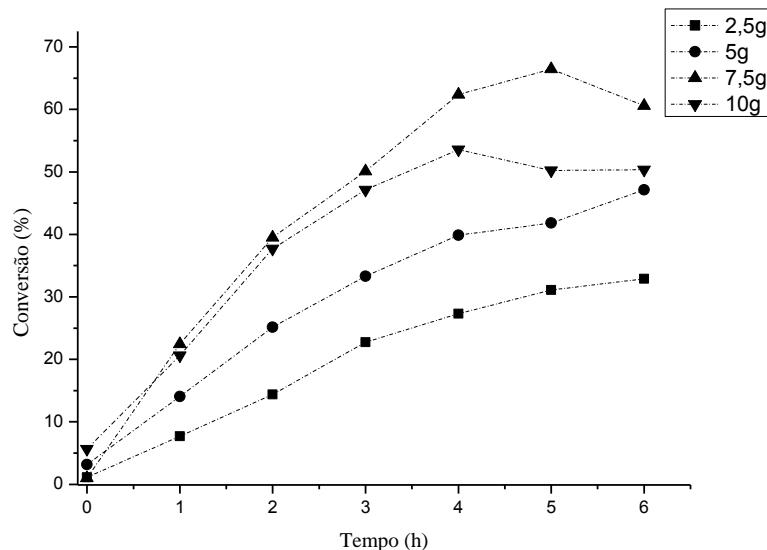


Figura 29. Conversão do glicerol utilizando catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO₂ para diferentes massas de catalisador. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

Observa-se que existe um ótimo em relação a quantidade catalisador, onde a massa de 7,5g de catalisador apresenta a maior conversão de glicerol. Após 6 horas de experimento para as massas de catalisador igual a 2,5g, 5g, 7,5g e 10g, as conversões obtidas foram 32,88%, 47,13%, 60,60% e 50,33%, respectivamente.

As conversões obtidas com diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂ calculadas pelo método de conversão de Gandarias *et al.* (2010) e pelo método de conversão pela diferença de concentração do reagente estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Comparação das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 5% Ni-1%Ru/TiO₂ sobre diferentes massas de catalisadores. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

Massa	0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
(2,5g) ^a	15,21%	23,40%	23,52%	25,87%	27,32%	33,39%	38,27%
(2,5g) ^b	1,13%	7,68%	14,38%	22,76%	25,12%	31,09%	32,88%
Diferença(2,5g)	14,08%	15,72%	9,14%	3,11%	2,20%	2,30%	5,39%
(5g) ^a	2,68%	22,54%	32,15%	44,52%	59,35%	67,25%	73,93%
(5g) ^b	2,18%	14,07%	25,16%	33,32%	39,86%	41,85%	47,13%
Diferença(5g)	0,50%	8,47%	6,99%	11,20%	19,49%	25,40%	26,80%
(7,5g) ^a	1,14%	22,69%	33,80%	50,15%	62,53%	67,64%	75,68%
(7,5g) ^b	1,00%	22,44%	33,20%	50,10%	62,40%	66,47%	60,60%
Diferença(7,5g)	0,14%	0,25%	0,60%	0,05%	0,13%	1,17%	15,08%
(10g) ^a	4,86%	34,10%	45,50%	60,27%	71,15%	80,59%	87,19%
(10g) ^b	4,66%	20,63%	37,73%	47,15%	53,57%	50,24%	50,34%
Diferença(10g)	0,20%	13,47%	7,77%	13,12%	17,58%	30,35%	36,85%

^a Método de cálculo da conversão pela diferença de concentração do reagente

^b Método de cálculo da conversão de Gandarias *et al.*(2010)

Pela análise da Tabela 8 nota-se que o aumento da massa de catalisador favorece um aumento da diferença de valores de conversão obtidos pelos dois métodos, logo podemos concluir que o aumento da massa de catalisador favorece uma maior produção de compostos leves que podem ser produzidos, a partir da degradação dos produtos da reação. Ainda podemos destacar que o aumento da massa de catalisador favorece uma maior conversão de glicerol durante a reação. Xia *et al.*(2011) e Dasari *et al.*(2005) em seus estudos observaram efeito semelhantes, onde o aumento da massa de catalisador aumentou a conversão do glicerol. Observa-se ainda que o aumento da massa de catalisador favorece o aumento da diferença entre os métodos de cálculo da conversão, o máximo de diferença observado foi de 36,85% para 10g de catalisador.

As Figuras 30, 31 e 32 representam a evolução dos rendimentos dos produtos da reação de hidrogenólise do glicerol utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂.

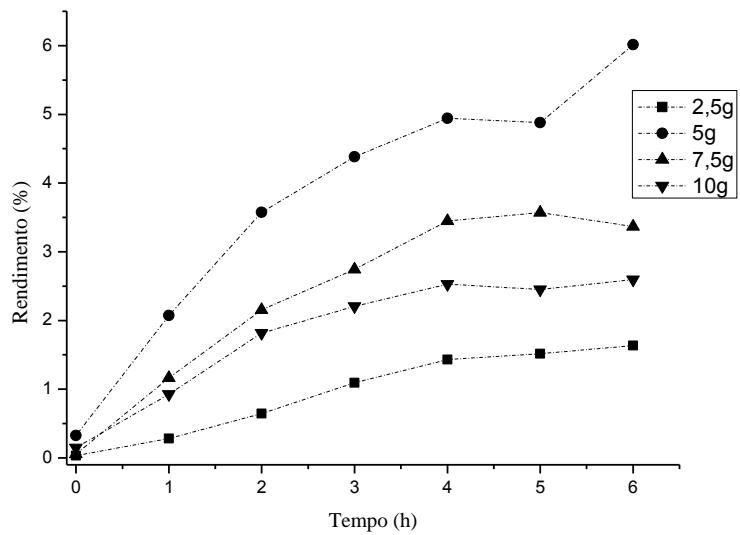


Figura 30. Evolução do rendimento de etileno glicol utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

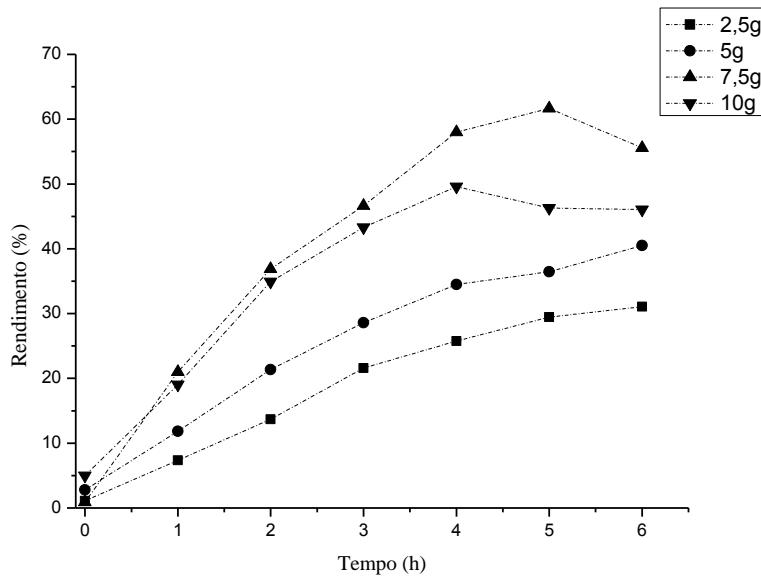


Figura 31. Evolução do rendimento de 1,2 - propanodiol utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

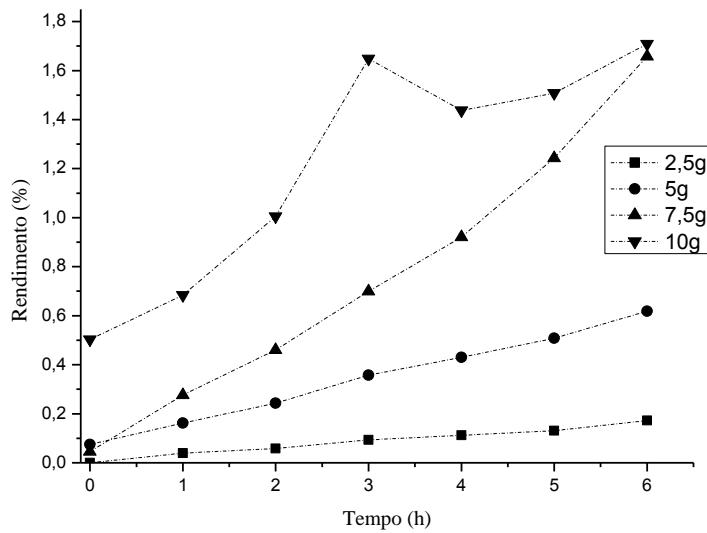


Figura 32. Evolução do rendimento de ácido lático utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

Na Figura 30 observa-se que o aumento do tempo da reação favoreceu um aumento do rendimento de etileno glicol. Ainda observa-se um ótimo de produção de etileno glicol com a massa de catalisador igual a 5g quando se obteve um rendimento de 6% com 6 horas de experimento. Para as massas de catalisador igual a 2,5g, 7,5g e 10g com 6 horas de experimento, os valores de rendimento foram iguais a 1,63%, 3,37% e 2,60%, respectivamente.

Na Figura 31 observa-se que para as massas de catalisador igual 2,5g e 5g houve uma evolução do rendimento de 1,2-propanodiol com o transcorrer do tempo, entretanto para a massa de catalisador igual 7,5g e 10g, houveram pontos de máximo seguidos de ligeira queda no rendimento de 1,2-propanodiol, indicado que possivelmente para as massas de catalisador igual 7,5g e 10g de catalisador houve uma degradação do 1,2-propanodiol em produtos mais leves. Os pontos de rendimentos máximos foram 31,07% e 40,50% para a massa de catalisador igual 2,5g e 5g, respectivamente, ambos após 6 horas de operação. Para a massa de catalisador igual a 7,5g e 10g de catalisador, os pontos de máximo foram 61,65% após 5 horas de operação e 49,60% após 4 horas de operação, respectivamente.

Na Figura 32 nota-se que o aumento da massa de catalisador aumentou o rendimento de ácido lático mesmo apresentando baixos valores de rendimento em comparação ao

rendimento de 1,2 – propanodiol. Após 6 horas de operação, os rendimentos obtidos foram 0,17%, 0,61%, 1,66% e 1,71% para as massas de catalisador iguais a 2,5g, 5g, 7,5g e 10g, respectivamente. Xia *et al.* (2011) estudaram a variação da massa de catalisador e observaram apenas uma pequena queda na seletividade em 1,2 – propanodiol. Dasari *et al.* (2005) reportaram que um ótimo de massa de catalisador foi encontrado para 5g, resultando numa seletividade em 1,2 - propanodiol de 85%, um aumento da massa de catalisador resultou numa queda na seletividade em 1,2 – propanodiol.

Nas Figuras 33, 34 e 35 estão representadas as evoluções das seletividades dos produtos da reação utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂.

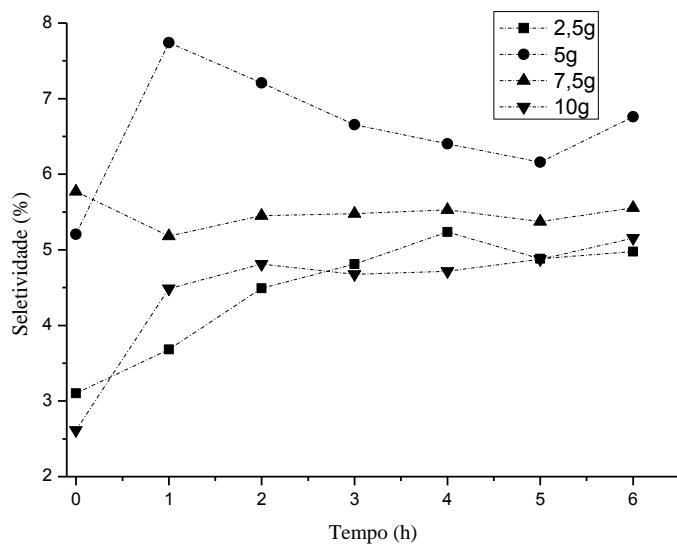


Figura 33. Seletividade em etíleno glicol *versus* tempo utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂ Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

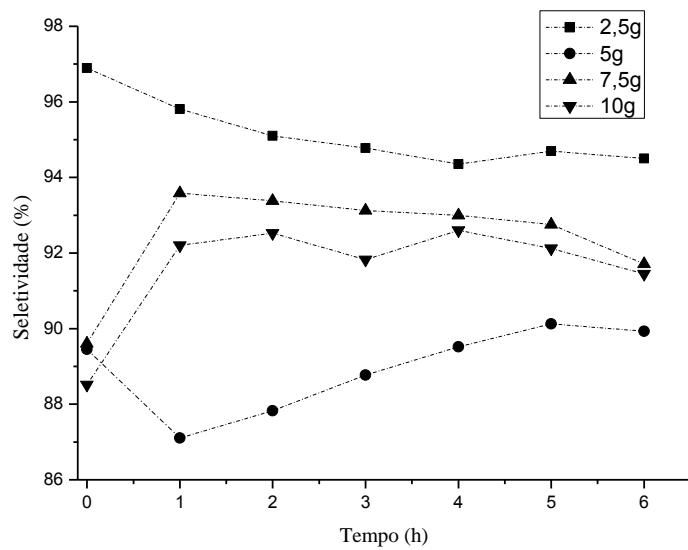


Figura 34. Seletividade em 1,2 - propanodiol *versus* tempo utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

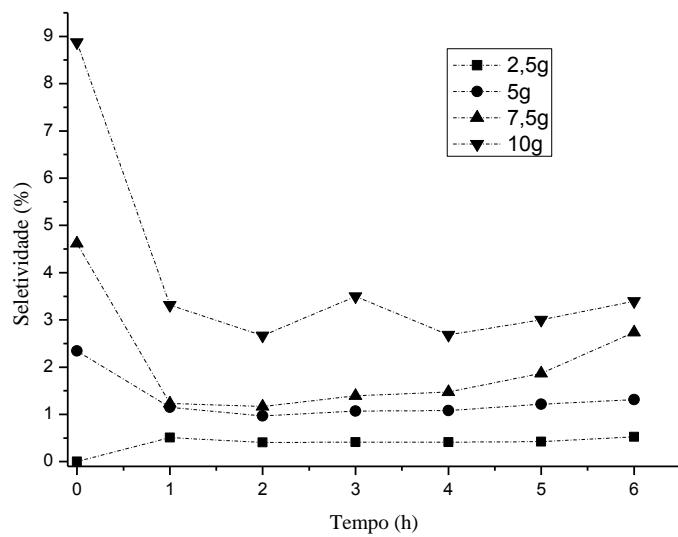


Figura 35. Seletividade em ácido lático *versus* tempo utilizando diferentes massas do catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂. Condições operacionais: catalisador: 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, concentração de glicerol 100g/L, 240°C, volume reacional de 750mL.

Pela Figura 33 observa-se que o experimento realizado com massa de 5g de catalisador proporcionou a maior seletividade em etileno glicol, e a massa de catalisador igual a 2,5g apresentou os menores valores de rendimento para etileno glicol. Após 6 horas de operação apresentou uma seletividade igual a 6,76%, enquanto que para as massas de 2,5g, 7,5g e 10g as seletividades apresentaram valores iguais a 4,97%, 5,55% e 5,15%, respectivamente após 6 horas de reação.

Pela Figura 34 observa-se que o experimento realizado com massa de catalisador igual a 2,5g apresentou a melhor seletividade em 1,2- propanodiol e aquele realizado com massa de catalisador igual a 5g apresentou os menores valores de seletividade devido a melhor seletividade em etileno glicol que esta massa obteve. Os resultados obtidos mostram que o aumento da massa de catalisador diminui a seletividade em 1,2-propanodiol. Após 6 horas de operação, os valores de seletividade para as massas de catalisador iguais a 2,5g, 5g, 7,5g e 10g foram 94,5%, 89,92%, 91,7% e 91,45%, respectivamente.

Pela Figura 35 observa-se que maiores massa de catalisador favoreceram uma maior seletividade em ácido lático. Esta constatação pode ser observada pelos valores de seletividade após 6 horas de operação para as massas de catalisador iguais a 2,5g, 5g, 7,5g e 10g para os quais os valores de seletividade foram iguais a 0,52%, 1,31%, 2,75% e 3,39%, respectivamente.

4.5 Influência da Concentração Inicial de Glicerol Utilizando Sistema Bimetálico

Para o estudo da influência da concentração inicial de glicerol sobre o catalisador bimetálico 5%Ni-1%Ru/TiO₂ realizaram-se experimentos, nos quais foram acompanhadas a conversão do glicerol e a formação dos produtos etileno glicol, 1,2 – propanodiol e ácido lático.

As condições de trabalho foram: velocidade de agitação de 500 rpm, pressão de H₂ 70 bar, massa de catalisador igual a 5g, volume reacional de 750 mL e a temperatura de 240°C.

Na Figura 36 está representada a conversão do glicerol sobre o catalisador 5%Ni-1% Ru/ TiO₂ para diferentes concentrações inicial de glicerol.

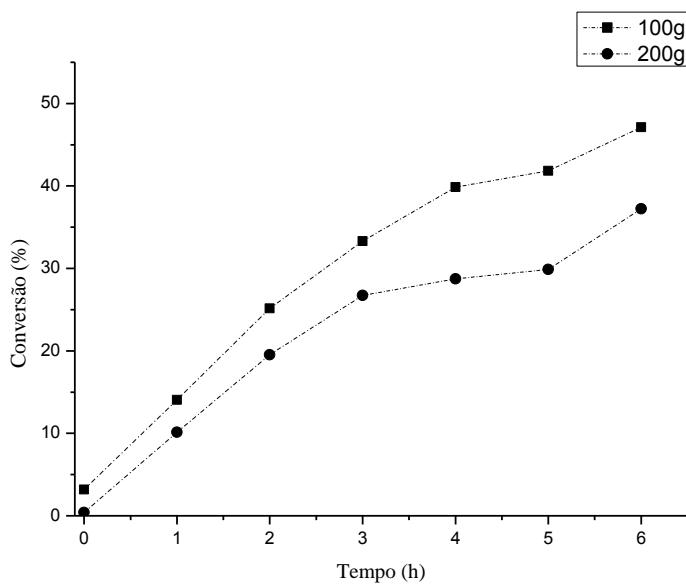


Figura 36. Conversão do glicerol sobre catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C, volume reacional: 750mL.

Observa-se na Figura 36 que o aumento da quantidade de glicerol diminui a conversão. Após 6 horas de operação, para as concentrações de 100g/L e 200g/L foram obtidas conversões iguais a 37,24% e 47,13%, respectivamente. Yu *et al.* (2010), Balaraju *et al.* (2010) e Guo *et al.* (2009) reportaram efeito semelhante ao observado neste trabalho pelo aumento da concentração de inicial de glicerol, onde ocorreu uma diminuição da conversão do glicerol com o aumento da concentração inicial de glicerol. Porém, Yu *et al.* (2010) mostrou uma queda gradual na conversão do glicerol com o aumento da concentração inicial de glicerol, entretanto a massa de glicerol consumida aumentou com o aumento da concentração inicial de glicerol para um mesmo tempo de reação.

As conversões obtidas com diferentes concentrações iniciais de glicerol utilizando o catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂ calculadas pelo método de conversão de Gandarias *et al.* (2012) e pelo método de conversão pela diferença de concentração do reagente estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Comparação das duas diferentes formas de cálculo de conversão para o catalisador 5% Ni-1%Ru/TiO₂ sobre diferentes concentração inicial de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.

Conc.	0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
(100g/L) ^a	3,68%	22,54%	32,16%	44,52%	59,35%	67,25%	73,93%
(100g/L) ^b	3,18%	14,07%	25,16%	33,32%	39,86%	41,85%	47,13%
Diferença(100g/L)	0,50%	8,47%	7,00%	11,20%	19,49%	25,40%	26,80%
(200g/L) ^a	0,44%	28,54%	30,61%	38,70%	44,80%	58,92%	60,54%
(200g/L) ^b	0,41%	10,14%	19,52%	26,74%	28,73%	29,88%	37,24%
Diferença(200g/L)	0,03%	18,40%	11,09%	11,96%	16,07%	29,04%	23,30%

^a Método de cálculo da conversão pela diferença de concentração do reagente

^b Método de cálculo da conversão de Gandarias *et al.*(2010)

Na Tabela 9 nota-se que por ambos os métodos, o aumento da concentração de glicerol diminui a conversão a glicerol. Ainda podemos observa-se que existe uma diferença entre os valores obtidos podendo ser a formação de compostos leves para ambas as concentrações iniciais, onde essa diferença se torna mais evidente após 1 hora de reação. Ainda podemos observar que menor concentração favoreceu uma maior formação de compostos leves. Os valores da diferença para 6h de reação foram 26,8% e 23,30% para as concentrações de 100g/L e 200g/L, respectivamente.

As Figuras 37, 38 e 39 representam a evolução dos rendimentos dos produtos da reação de hidrogenólise do glicerol para diferentes concentrações iniciais de glicerol utilizando o catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂.

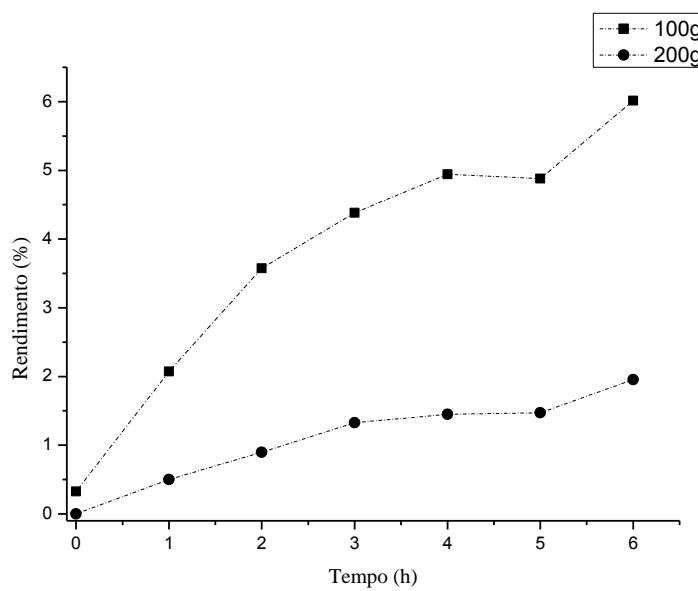


Figura 37. Evolução do rendimento de etileno glicol sobre os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.

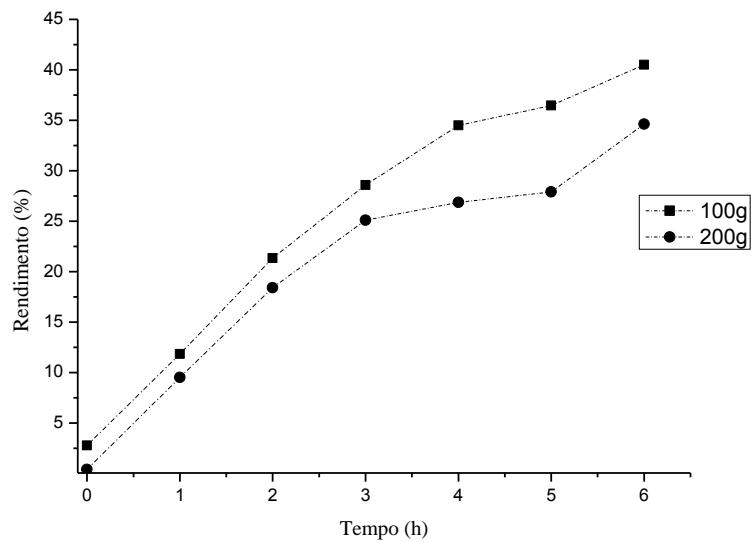


Figura 38. Evolução do rendimento de 1,2 - propanodiol sobre os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.

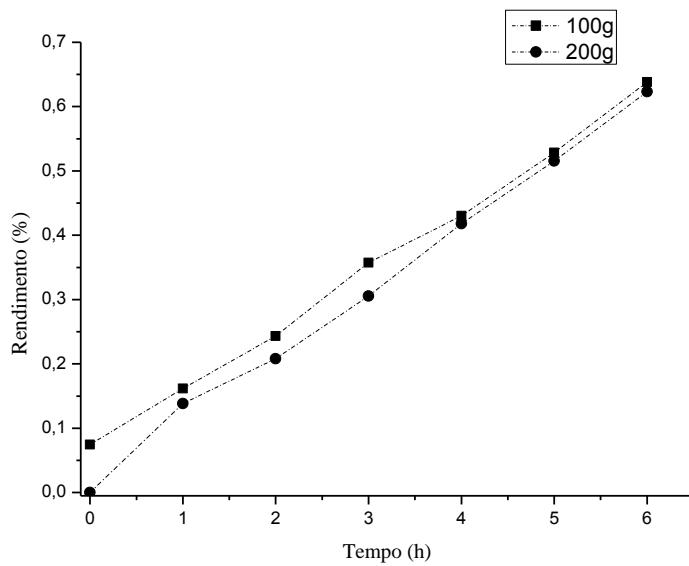


Figura 39. Evolução do rendimento de ácido láctico sobre os catalisadores 5% Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes concentrações de glicerol. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.

Na Figura 37 observa-se que o aumento da concentração inicial de glicerol diminuiu a quantidade de etileno glicol produzido. Após 6 horas de operação, para as concentrações iniciais de glicerol iguais a 100g/L e 200g/L, os valores de rendimento obtidos foram 6% e 2%, respectivamente. Na Figura 38 observa-se para o 1,2-propanodiol comportamento similar ao observado na produção de etileno glicol, onde o aumento da concentração de glicerol diminuiu a quantidade de 1,2 – propanodiol produzido. Após 6 horas de operação, os valores de rendimento obtidos para as concentrações iniciais de glicerol de 100g/L e 200g/L foram 40,50% e 34,62%, respectivamente. Pela Figura 39 observa-se que rendimento próximo, entretanto a concentração de 100g/L apresentou rendimento um pouco maior do que a concentração de 200g/L. Os valores obtidos após 6 horas de operação para as concentrações de 100g/L e 200 g/L foram 0,64% e 0,62%, respectivamente.

Nas Figuras 40, 41 e 42 estão representadas as evoluções das seletividades dos produtos da reação para diferentes concentrações iniciais de glicerol utilizando catalisador 5% Ni-1% Ru/TiO₂.

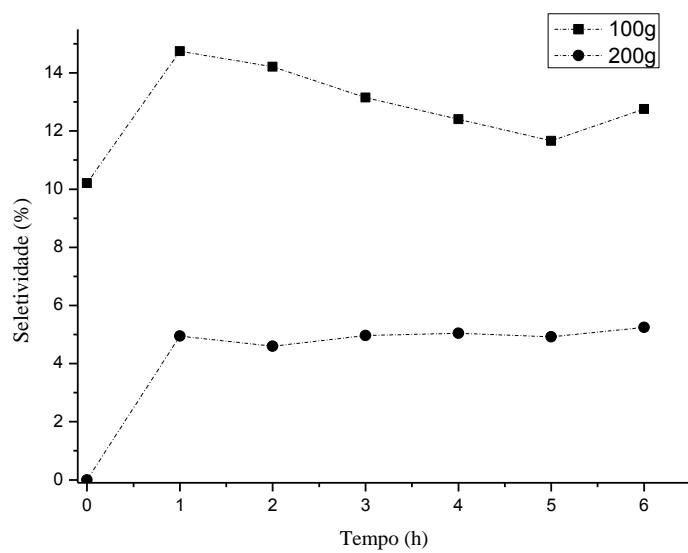


Figura 40. Seletividade em etileno glicol *versus* tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes massa de catalisador. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.

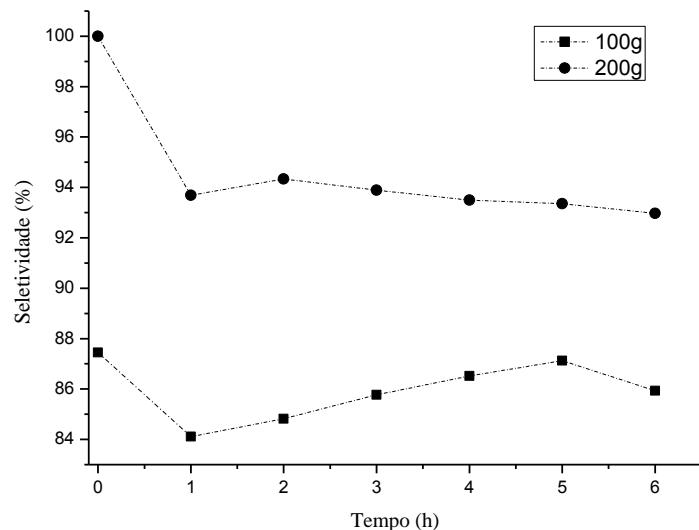


Figura 41. Seletividade em 1,2 - propanodiol *versus* tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes massa de catalisador. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.

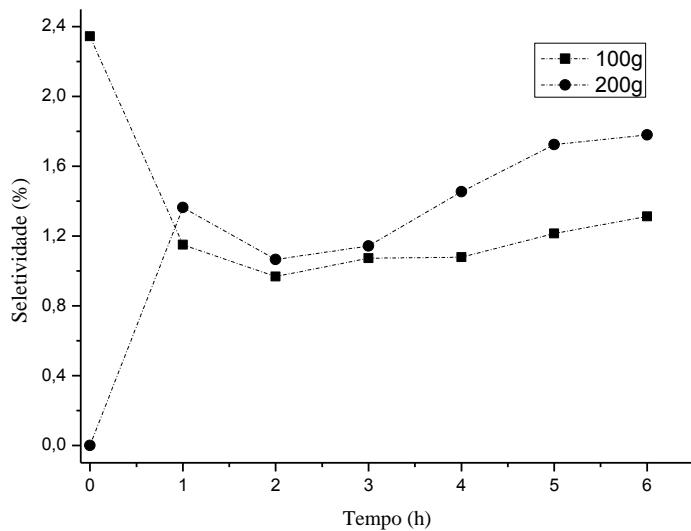


Figura 42. Seletividade em ácido lático *versus* tempo para o catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂ sobre diferentes massa de catalisador. Condições operacionais: 5g de 5%Ni-1%Ru/TiO₂, 70 bar de H₂, velocidade de agitação de 500 rpm, 240°C , volume reacional: 750mL.

Na Figura 40, a produção de etileno glicol foi desfavorecida pelo aumento da concentração inicial de glicerol. Após 6 horas de operação, os valores obtidos de seletividade em etileno glicol foram 12,70% e 5,25% para as concentrações de 100g/L e 200g/L, respectivamente. Na Figura 41 observa-se que o aumento da concentração de glicerol favoreceu o aumento da seletividade em 1,2 – propanodiol. Os valores de seletividade em 1,2 – propanodiol obtidos após 6 horas de operação foram 86% e 92,97% para as concentrações de 100g/L e 200g/L, respectivamente. Pela Figura 42 nota-se que o aumento da concentração de inicial de glicerol favoreceu uma maior seletividade em ácido lático, efeito contrário foram observados para o etileno glicol e 1,2 - propanodiol. Os valores de seletividade em ácido lático após 6 horas de operação foram 1,31% e 1,78% para as concentrações de 100g/L e 200g/L, respectivamente. Guo *et al.* (2009) reportaram uma pequeno decréscimo na seletividade em 1,2 – propanodiol com o aumento da concentração, efeito este observado neste trabalho. Por sua vez, Yu *et al.* (2010) reportaram que o aumento da concentração de glicerol não apresentou variação na seletividade dos produtos.

4.6 Modelagem cinética da reação de hidrogenólise do glicerol

Na literatura, o mecanismo proposto para a reação de hidrogenólise do glicerol para produção do 1,2-propanodiol baseia-se na adsorção do glicerol em sítios ácidos do suporte TiO_2 onde ocorrem dois passos consecutivos (Figura 43). Primeiramente, o glicerol é desidratado a acetol e, em seguida o acetol é hidrogenado para 1,2-propanodiol.

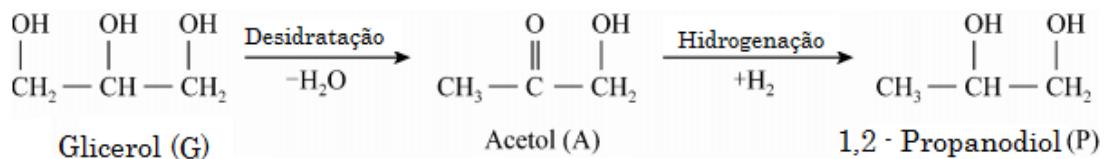


Figura 43. Mecanismo de formação do 1,2 - propanodiol

Considerando o acetol um intermediário instável, sendo portanto de existência transitória, propôs-se um mecanismo simplificado, onde o glicerol é desidratado e hidrogenado de forma rápida e produzirá o 1,2-propanodiol.

O mecanismo proposto para etileno glicol e ácido lático supõe que ambos são produzidos diretamente a partir do glicerol. A figura 44 apresenta as simplificações consideradas para o desenvolvimento da modelagem.

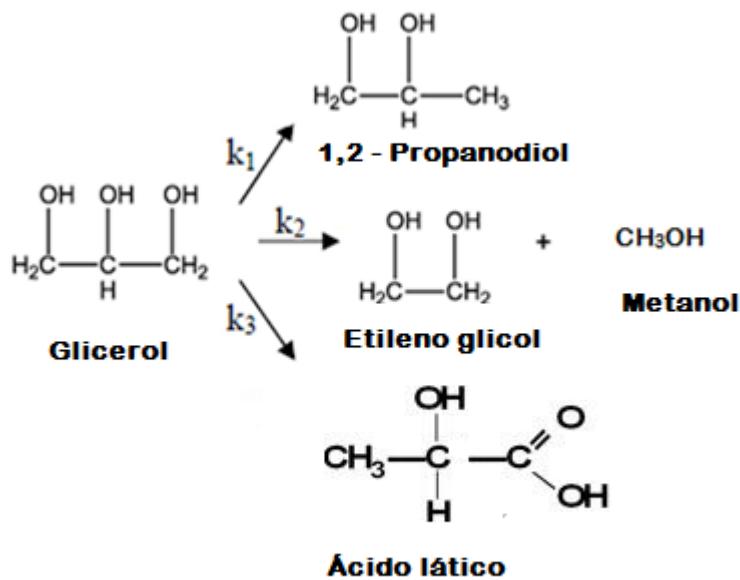


Figura 44. Mecanismo simplificado utilizado para o desenvolvimento da modelagem cinética.

A modelagem do processo descontínuo de hidrogenólise em reator de leito de lama pressurizado foi formulada segundo a constituição das equações de balanço de massa referentes aos reagentes e produtos presentes na fase líquida. Consideraram-se taxas de reações heterogêneas do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Admite-se que no catalisador há dois tipos de sítios ativos: no primeiro tipo, sítio ácido do suporte TiO_2 , ocorre a adsorção das moléculas orgânicas, para efeito de simplificação considera-se apenas a adsorção do glicerol; no outro tipo, sítios do(s) metal(is) disperso sobre o suporte, ocorrerá a adsorção do hidrogênio (H_2) e sua dissociação. O modelo dos dois sítios e a adsorção dissociativa ocorre na superfície do metal. O mecanismo de reação assim descrito se apresenta da seguinte forma:



Em que θ_1 e θ_2 correspondem aos dois tipos de sítios sendo o primeiro para o hidrogênio e o segundo para a molécula orgânica. b_G e b_{H_2} são as constantes de equilíbrio de adsorção para o glicerol, hidrogênio, respectivamente. k_1 , k_2 e k_3 , são as constantes de velocidade das reações das etapas de hidrogenólise a 1,2 - propanodiol, de hidrogenólise a etileno glicol e produção de ácido láctico, respectivamente. Considerando a hipótese de estado estacionário segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood e considerando a adsorção dos componentes da fase líquida e do hidrogênio em sítios distintos, as expressões das taxas para as três reações podem ser descritas por:

$$r_1 = k_1\theta_G\theta_{H_2} \quad (14)$$

$$r_2 = k_2\theta_G\theta_{H_2} \quad (15)$$

$$r_3 = k_3\theta_G\theta_{H_2} \quad (16)$$

Onde:

$$\theta_{H_2} = \frac{b_{H_2}P_{H_2}}{1+b_{H_2}P_{H_2}} \quad (17)$$

e

$$\theta_G = \frac{b_G c_G}{1+b_G c_G} \quad (18)$$

Em que c_G é a concentração molar do glicerol e P_{H_2} é a pressão de hidrogênio.

As reações de hidrogenólise ocorreram sob pressão constante de hidrogênio, assim os parâmetros relacionados à pressão de hidrogênio podem ser considerados como novas constantes e incorporados a constante reacional, assim as equações podem ser reescritas como:

$$r_1 = k'_1 \theta_G \quad (19)$$

$$r_2 = k'_2 \theta_G \quad (20)$$

$$r_3 = k'_3 \theta_G \quad (21)$$

Efetuando o balanço de massa para o reator em batelada para o glicerol, 1,2 – propanodiol, etíleno glicol e ácido láctico obtém-se as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dc_G}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{(k'_1 + k'_2 + k'_3) b_G c_G}{(1+b_G c_G)} \right] \quad (22)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k'_1 b_G c_G}{(1+b_G c_G)} \right] \quad (23)$$

$$\frac{dc_{EG}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k'_2 b_G c_G}{(1+b_G c_G)} \right] \quad (24)$$

$$\frac{dc_{AL}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k'_3 b_G c_G}{(1+b_G c_G)} \right] \quad (25)$$

Em que m representa a massa de catalisador, V representa o volume de solução, c_G , c_P , c_{EG} e c_{AL} são as concentrações molares do glicerol, 1,2 – propanodiol, etíleno glicol e ácido láctico, respectivamente.

O sistema de equações diferenciais encontrados a partir do modelo de Langmuir-Hinshelwood foi resolvido numericamente pelo método de integração Runge-Kutta de 4^a ordem, de forma a obter-se os valores das constantes envolvidas no processo. O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo (f_0) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais e os calculados das concentrações dos componentes da reação ($f_0 = \sum [C_{i,exp} - C_{i,cal}]^2$).

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 6.0, proporcionando a resolução do sistema de equações diferenciais elaborado. Os valores calculados de C_G , C_P , C_{EG} e C_{AL} são comparados aos valores experimentais. Sendo utilizado o procedimento de minimização (método do complexo Box,

1956), procurando minimizar a função objetivo construtiva entre os valores experimentais e os calculados, a partir do modelo proposto.

A modelagem experimental foi feita para a seguinte operação: concentração inicial de glicerol igual a 100g/L, pressão de hidrogênio igual a 70 bar, 5g de catalisador 5%Ni-1% Ru/TiO₂, temperatura de 240°C, volume reacional de 750 mL e agitação igual a 500 rpm. A retirada de amostra foi feita em intervalos de 1 hora.

Na Tabela 10 são mostrados os valores das constantes e na Figura 45 será mostrado a correlação entre os dados experimentais e a modelagem.

Tabela 10. Valores das constantes para a modelagem

Parâmetro	Valor	Unidade
k_1	121,42	h^{-1}
k_2	28,54	h^{-1}
k_3	1,34	h^{-1}
b_G	$9 \cdot 10^{-4}$	$\frac{L}{g}$

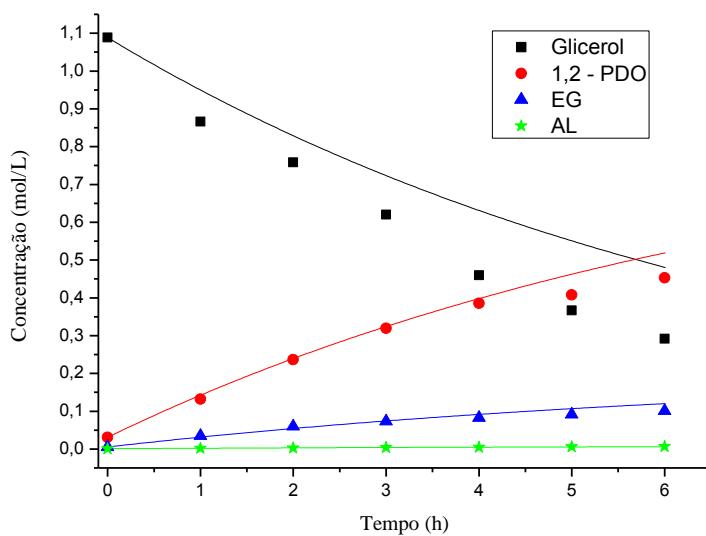


Figura 45. Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo.

Pela tabela 10 as estimativas das constantes mostraram que a cinética de formação de 1,2 – propanodiol é favorecida em relação aos demais produtos de reação, seguida do etileno glicol e de ácido lático. Ainda podemos observar que a constante de adsorção do glicerol é

pequena, o que significa que a adsorção acontece de forma rápida favorecendo uma maior velocidade de conversão do glicerol em produtos.

Pela figura 45 observa-se um bom ajuste aos pontos experimentais. A formação dos produtos tiveram bons ajustes em especial o etíleno glicol e o ácido láctico, para o 1,2 – propanodiol observa-se que após 4 horas de reação existe uma diferença entre os pontos experimentais e a modelagem que pode ser causado por uma possível degradação do 1,2 – propanodiol em produtos leves. Em relação ao glicerol, observa-se que com a evolução do tempo existe uma discrepância entre os valores experimentais e os valores da modelagem que pode ser ocasionado pela formação de compostos leves diretamente, a partir do glicerol que pelas simplificações não foram consideradas.

Na modelagem, a simulação considerando a formação de compostos leves foi avaliada, entretanto não foi obtido bons ajustes com os valores experimentais, então se decidiu optar pelo mecanismo simplificado acima.

5. CONCLUSÃO

A partir dos experimentos realizados pode-se concluir que:

- Para os catalisadores 2% Ru/TiO₂ e 5% Ni-1% Ru/TiO₂, o aumento da temperatura teve uma influência positiva com o aumento da conversão do glicerol e um aumento do rendimento em 1,2 – propanodiol. O valor máximo de conversão e rendimento para 1,2 - propanodiol obtido para o catalisador 2%Ru/TiO₂ após 6 horas de experimento e com 240°C foi 51,18% e 49,34%, respectivamente. O valor máximo de conversão e rendimento para 1,2 - propanodiol obtido para o catalisador 5%Ni-1%Ru/TiO₂ após 6 horas de experimento e com 240°C foi 73% e 40,5%, respectivamente.
- A comparação entre os catalisadores 5% Ni/TiO₂ e 2%Ru/TiO₂ mostrou que o rutênio é mais seletivo em 1,2 – propanodiol, com valores iguais a 21,5% e 49,34%, respectivamente. Na comparação do cálculo da conversão pelo método da diferença de concentração do reagente e o método de Gandarias *et al.* (2010) valores próximos para a conversão foram encontrados, 46% e 23% para o catalisador 5% Ni/TiO₂, respectivamente e 52,4% e 51,2% para os catalisadores 2%Ru/TiO₂, respectivamente.
- No estudo da quantidade da massa de catalisador para o catalisador bimetálico 5%Ni-1%Ru/TiO₂ observou-se que maiores quantidades de catalisador proporcionaram maiores conversões pelo método conversão pela diferença de concentração do reagente. O valor máximo de conversão pelo método da conversão pela diferença de concentração do reagente foi 87,2% com a massa de 10g de catalisador e após 6 horas de experimento. Quanto ao rendimento em 1,2 – propanodiol se observou uma massa ótima de catalisador igual a 7,5g com 5 horas de experimento com valor igual a 61,65%.
- No estudo da concentração inicial de glicerol para o catalisador bimetálico 5%Ni-1%Ru/TiO₂ observou-se que o aumento da concentração diminuiu a conversão do glicerol. Após 6 horas de reação, a conversão para concentração igual a 100g/L foi de 47,13% e para a concentração igual a 200g/L foi de 37,24%. Além disso, o aumento da concentração de glicerol diminuiu o rendimento em 1,2 – propanodiol.

- Pela modelagem cinética realizada observou-se que a constante de formação de 1,2 – propanodiol é favorecida em relação a formação do etileno glicol e ácido lático. Ainda pôde-se notar um bom ajuste dos pontos experimentais e da modelagem cinética, principalmente para os produtos da reação 1,2 – propanodiol, etileno glicol e ácido lático. Para o glicerol observou-se uma pequena discrepância entre os valores que pode ser provocado pela formação de compostos leves que na modelagem não foram consideradas.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se fazer catalisadores com fase ativa o cobre (Cu) suportado em dióxido de titânio (TiO_2) variando-se o teor de metal em cada catalisador, onde já foi mostrado na literatura que esta metal possui uma maior seletividade em 1,2-propanodiol do que o níquel, porém o níquel possui maior atividade catalítica. E catalisadores bimetálicos, cobre e rutênio suportado em dióxido de titânio, onde esperasse um aumento da atividade catalítica conjuntamente com alta seletividade em 1,2-propanodiol.

Outra possibilidade é o teste de outros metais como fase ativa (Paládio, Platina, entre outros) também suportados em dióxido de titânio, pois existem poucos trabalhos na literatura que utilizam o dióxido de titânio como suporte.

Ainda podemos sintetizar catalisadores com a presença do fósforo como promotor, onde Jinhua *et al.*(2012) obtiveram um aumento da atividade catalítica e da seletividade em 1,2-propanodiol utilizando como fase metálica o níquel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A. Glicerol: um produto com grande capacidade industrial e metabólica, *Revista Analytica*, v. 26, p. 56-62, 2007;
- Auneau, F.; Noël, S.; Aubert, G.; Besson, M. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts. *Catalysis Communications*, v. 16, p. 144–149, 2011.
- Balajaru, M.; Rekha, V.; Devi, B.L.A.P.; Prasad, R.B.N.; Prasad, P.S.S.; Lingaiah, N. Surface and structural properties of titania-supported Ru catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis A: General* v.384, p. 107–114, 2010.
- Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*. v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- Chaminand, J.; Djakovitch, L.; Gallezot, P.; Marion, P.; Pinel, C.; Rosier, C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green chemistry*, v. 6, p. 359–361, 2004.
- Checa, M.; Auneau, F.; Hidalgo-Carrillo, J.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Pinel, C.; Urbano, F.J. Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. *Catalysis Today* v. 196, p. 91– 100, 2012.
- Dasari, M.A.; Kiatsimkul, P.P.; Sutterlin, W.R.; Suppes, G.J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, v. 281, p. 225–231, 2005.
- Feng, J.; Fu, H.; Wang, J.; Li, R.; Chen, H.; Li X. Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 1458–1464, 2008.
- Gandarias, I.; Requies J.; Arias, P.L.; Armbruster U.; Martin, A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 290 p. 79–89, 2012.
- Gong, L.; Lu, Y.; Ding, Y.; Jingwei, R.; Dong, W.; Wang, T.; Chen, W. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.002
- Guo, X.; Li Y.; Shi R.; Liu Q.; Zhan E.; Shen W. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. *Applied Catalysis A: General*. v. 371, p. 108–113, 2009.

- Jinhua, H.; Jixiang, C. Comparison of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ and Ni/SiO_2 for Hydrogenolysis of Glycerol: A Consideration of Factors Influencing Catalyst Activity and Product Selectivity. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33, p. 790–796, 2012.
- Jorrín, Michael M., Hidrogenólise seletiva do glicerol em catalisadores de rutênio suportado em nióbio, sílica e alumina. Dissertação de Mestrado, Campinas, SP: Unicamp, 2010.
- Júnior, Cícero J.C. Síntese de um processo de conversão de glicerol em propileno glicol utilizando o software Hysys®. Monografia de Bacharelado, Fortaleza, CE: UFC, 2010.
- Kusunoki, Y.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. *Catalysis Communications*, v. 6, p. 645–649, 2005.
- Lan M.; Yuming, L.; Dehua, H. Glycerol Hydrogenolysis to Propanediols over Ru-Re/SiO₂: Acidity of Catalyst and Role of Re. *Chinese Journal Catalysis*, v. 32, p. 872–876, 2011.
- Liao, X.; Li, K.; Xiang, X.; Wang, S.; She, X.; Zhu, Y.; Li Y. Mediatory role of K, Cu and Mo over Ru/SiO₂ catalysts for glycerol hydrogenolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.18, p. 818–821, 2012.
- Ma, F.; Hanna, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- Ma, L.; He, D. Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru–Re/SiO₂ in glycerol hydrogenolysis to propanediols. *Catalysis Today*, v. 149, p. 148–156, 2010.
- Ma, L.; He, D.; Li, Z. Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 2489–2495, 2008.
- Maris, E.P.; Davis, R.J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 249, p. 328–337, 2007.
- Martins, Douglas F. 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. Dissertação de Mestrado, Uberlândia, MG: UFU, 2009.

- Miyazawa, T.; Koso, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. *Applied Catalysis A: General*, v. 318, p. 244–251, 2007.
- Montassier, C.; Ménézo, J.C.; Hoang, L.C.; Renaud, C.; Barbier, J. Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur- modified ruthenium. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 70, p. 99-110, 1991.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. X.; GONÇALVES, V. L. C.. Glicerquoímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R.V. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catalysis Today*, v. 156, p. 31–37, 2010.
- Vasiliadou, E.S.; Heracleous, E.; Vasalos, I.A.; Lemonidou, A.A. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 92, p. 90–99, 2009.
- Xia, S.; Yuan, Z.; Wang, L.; Chen, P.; Hou, Z. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base Catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, p. 173– 182, 2011.
- Xiao, Z.; Li, C.; Xiu, J.; Wang, X.; Williams, C.T.; Liang C. Insights into the reaction pathways of glycerol hydrogenolysis over Cu–Cr catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 365, p. 24 – 31, 2012.
- Yin, A., Guo, X., Dai, W., Fan, K.. The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst. *Green chemistry*, v. 11, p. 1514–1516, 2009.
- Yu, W.; Zhao J.; Ma, H.; Song, Q.; Xu, J. Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni–Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, v. 383, p. 73–78, 2010.
- Yuan, Z.; Wang, J.; Wang, L.; Xie, W.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology* v.101, p. 7088–7092, 2010.

Zheng, J.; Zhu, W.; Ma,C.; Hou, Y.; Zhang, W.; Wang, Z. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on the high dispersed SBA-15 supported copper catalyst prepared by the ion-exchange method; *Reac. Kinet Mech Cat*, DOI 10.1007/s11144-009-0127-9.

Zhiming, Z.; Xun,L.; Tianying, Z.; Wenbin,H.; Zhenmin, C.; Weikang, Y. Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.18, n.3, p. 384-390, 2010.

APENDICE 1 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da temperatura (Catalisador de Rutênio)

Tabela 11. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 190°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	82,93	82,30	81,77	81,17	81,07	80,42	79,92
1,2 propanodiol	0,07	0,51	0,72	0,93	1,33	1,63	1,85
Etilenoglicol	0,04	0,11	0,19	0,24	0,31	0,32	0,34
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	83,04	82,92	82,68	82,34	82,71	82,37	82,11
Glicerol Inicial				83,06			

Tabela 12. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 220°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	80,48	77,96	75,64	74,41	72,36	69,25	66,87
1,2 propanodiol	0,76	2,75	5,01	6,43	8,91	10,05	12,30
Etilenoglicol	0,08	0,16	0,30	0,24	0,48	0,58	0,62
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	81,32	80,87	80,95	81,08	81,75	79,88	79,99
Glicerol Inicial				86,07			

Tabela 13. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	70,76	64,98	56,93	53,78	47,57	42,39	40,91
1,2 propanodiol	0,76	7,17	11,93	17,94	21,00	24,87	29,93
Etilenoglicol	0,10	0,29	0,46	0,76	0,98	1,13	1,37
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	71,62	72,44	69,32	72,48	69,15	68,39	72,21
Glicerol Inicial				73,40			

APENDICE 2 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da fase metálica

Tabela 14. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

Tabela 15. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ru(2%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	70,76	64,98	56,93	53,78	47,57	42,39	40,91
1,2 propanodiol	0,76	7,17	11,93	17,94	21,00	24,87	29,93
Etilenoglicol	0,10	0,29	0,46	0,76	0,98	1,13	1,37
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	71,62	72,44	69,32	72,48	69,15	68,39	72,21
Glicerol Inicial				73,40			

APENDICE 3 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da temperatura (Catalisador bimetálico)

Tabela 16. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 230°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	76,58	72,89	64,42	53,55	49,49	42,12	37,56
1,2 propanodiol	0,71	4,59	10,35	13,78	17,13	20,22	24,11
Etilenoglicol	0,38	0,72	1,48	1,81	2,32	2,63	2,86
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	77,67	78,20	76,25	69,14	68,94	64,97	64,53
Glicerol Inicial				77,74			

Tabela 17. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 190°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

Tabela 18. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 220°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

Tabela 19. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂) ; Meio Reacional H₂O.

APENDICE 4 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da massa de catalisador

Tabela 20. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 10g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	69,36	48,04	39,73	28,96	21,03	14,15	9,34
1,2 propanodiol	3,02	11,56	21,03	26,08	29,88	27,88	27,73
Etilenoglicol	0,11	0,68	1,34	1,62	1,86	1,80	1,91
Ácido Láctico	0,36	0,49	0,72	1,17	1,02	1,07	1,22
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	72,84	60,67	62,81	57,85	53,81	44,92	40,20
Glicerol Inicial				72,90			

Tabela 21. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 7,5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	78,65	61,51	53,46	39,72	23,13	23,44	19,35
1,2 propanodiol	0,59	13,81	24,25	30,68	29,79	30,58	36,54
Etilenoglicol	0,05	0,93	1,73	2,21	2,13	2,34	2,71
Ácido Láctico	0,01	0,21	0,36	0,54	0,72	0,96	1,29
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	79,28	76,47	79,80	73,15	55,77	57,33	59,89
Glicerol Inicial	79,56						

Tabela 22. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	75,16	59,82	52,39	42,84	31,39	25,29	20,13
1,2 propanodiol	1,77	7,55	13,62	18,24	22,01	23,27	25,84
Etilenoglicol	0,25	1,62	2,79	3,42	3,86	3,81	4,69
Ácido Láctico	0,06	0,12	0,18	0,27	0,32	0,38	0,47
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	77,25	69,11	68,99	64,77	57,59	52,76	51,14
Glicerol Inicial	77,23						

Tabela 23. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais : Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 2,5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.

PRODUTOS	TEMPO DE REAÇÃO (h)						
	0	1	2	3	4	5	6
Glicerol	63,51	57,37	57,29	55,52	56,08	49,89	46,24
1,2 propanodiol	0,68	4,56	8,47	13,35	15,95	18,22	19,23
Etilenoglicol	0,03	0,21	0,49	0,83	1,08	1,15	1,24
Ácido Láctico	0,01	0,03	0,04	0,07	0,08	0,10	0,50
Resto	----	----	----	----	----	----	----
Total/PA	64,21	62,17	66,29	69,77	73,20	69,36	67,22
Glicerol Inicial				74,90			

APENDICE 5 - Hidrogenolise catalítica da glicerina: influência da concentração inicial de glicerina

Tabela 24. Hidrogenólise Catalítica de Glicerol. Condições Operacionais: Concentração Massicas dos Constituintes (g/L) ; Catalisador : Ni(5%)-Ru(1%)/TiO₂; Massa de Catalisador : 5g; Temperatura : 240°C ; Pressão Total do Sistema : 60 bar; Operação em Sistema Semi-aberto (H₂); Meio Reacional H₂O.