

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

THALES ROCHA DE MACÊDO

HIDROGENÓLISE DE GLICEROL CATALISADA POR RUTÊNIO E NÍQUEL SUPORTADOS EM
ALUMINA E CO-CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO

SANTO ANDRÉ

2014

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

THALES ROCHA DE MACÊDO

HIDROGENÓLISE DE GLICEROL CATALISADA POR RUTÊNIO E NÍQUEL SUPORTADOS EM
ALUMINA E CO-CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Federal do ABC como pré-requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

SANTO ANDRÉ

2014

RESUMO

O acúmulo de glicerina causado pela produção e consumo de biodiesel diminuiu seu valor de mercado, o que atraiu a comunidade científica para estudar rotas de transformação química do glicerol. A hidrogenólise tem se mostrado um processo químico eficiente na conversão do glicerol a produtos com maior valor agregado. O 1,2-propanodiol (1,2-PDO), etilenoglicol (EG) e 1,3-propanodiol (1,3-PDO), versáteis em diversos campos, são os principais produtos obtidos por essa reação quando conduzida em meio altamente ácido. Este trabalho teve como objetivo estudar a aplicação de catalisadores contendo rutênio e níquel suportados em γ -alumina e a eficiência do ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de nióbio (NbOPO_4) como co-catalisadores em reações de hidrogenólise de glicerol. A acidez dos co-catalisadores foi caracterizada pela técnica de dessorção de NH_3 à temperatura programada. O suporte de γ -alumina foi produzido pela lavagem, secagem e calcinação da boehmita em forno vertical. A partir da impregnação via úmida do sal precursor do metal, os catalisadores suportados foram produzidos variando a quantidade de metal impregnado. Cada catalisador foi submetido a um fluxo de gás hidrogênio em forno vertical para redução da fase ativa do metal impregnado. As reações de hidrogenólise foram realizadas em um reator em batelada alimentado com gás por pressão controlada. Os produtos das hidrogenólises foram quantificados por cromatografia a gás. A acidez dos dois co-catalisadores se apresentou semelhante. O catalisador de rutênio apresentou maior seletividade para o EG sem o uso de co-catalisadores, ao empregá-los, a reação foi mais seletiva para o 1,2-PDO e houve um incremento na conversão total. O catalisador de níquel apresentou maior seletividade para o 1,2-PDO sem o uso de co-catalisadores, ao empregá-los, a reação foi ainda mais seletiva para o 1,2-PDO e houve um incremento na conversão total. A presença do co-catalisador ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou NbOPO_4) direciona a reação por um mecanismo mais seletivo para a formação de 1,2-PDO em relação ao EG, isso pode ser atribuído a etapa de desidratação do glicerol, favorecida em ambientes ácidos.

Palavras-chave: catálise, 1,2-propanodiol, etilenoglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, rutênio, níquel, nióbio

Glycerol hydrogenolysis catalyzed by ruthenium and nickel supported on alumina and co-catalyzed by niobium compounds

ABSTRACT

The excess of glycerol caused by the production and consumption of biodiesel decreased their market value, which attracted the scientific community to study routes of chemical transformation of glycerol. Hydrogenolysis has proven an efficient chemical process in the conversion of glycerol to products with higher added value. 1,2-propanediol (1,2-PDO), ethylene glycol (EG) and 1,3-propanediol (1,3-PDO), versatile in many fields, are the main products obtained by this reaction when conducted in a medium highly acid. To study the application of catalysts containing Ru and Ni supported on γ -alumina and the efficiency of niobic acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and niobium phosphate (NbOPO_4) as co-catalysts in reactions of hydrogenolysis of glycerol. The acidity of the co-catalysts was characterized by the technique of desorption of NH_3 temperature programmed. The γ -alumina support was produced by washing, drying and calcining the boehmite in a vertical furnace. From the wet impregnation, the supported catalysts were produced by varying the amount of impregnated metal. Each catalyst was subjected to a stream of hydrogen gas for the reduction shaft furnace in the active phase of the impregnated metal. The hydrogenolysis reactions were performed in a batch reactor fed with gas pressure controlled. Products of hydrogenolysis were quantified by gas chromatography. The acidity of the two co-catalysts performed similarly. The ruthenium catalyst showed higher selectivity for EG without the use of co-catalysts, to employ them, the reaction was more selective for 1,2-PDO and there was an increase in the total conversion. The nickel catalyst showed higher selectivity for 1,2-PDO without the use of cocatalysts, by employing them, the reaction was even more selective for 1,2-PDO and there was an increase in the total conversion. The presence of the cocatalyst ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ or NbOPO_4) directs reaction by a mechanism for the selective formation of 1,2-PDO in relation to EG, this step can be attributed to the dehydration of glycerol favored in acid environments.

Keywords: catalysis, 1,2-propanediol, ethylene glycol, 1,3-propanediol, glycerol, ruthenium, nickel, niobium

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	6
OBJETIVOS	9
Objetivos Gerais.....	9
Objetivos Especificos	9
1. METODOLOGIA.....	10
1.1 Tratamento dos co-catalisadores	10
1.2 Preparação dos catalisadores	10
1.3 Reação de hidrogenólise.....	10
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
2.1 Caracterização da acidez dos co-catalisadores	11
2.2 Testes com Ru/Al ₂ O ₃	12
2.2.1 Cinética da reação baseada na % de metal ativo no suporte.....	12
2.2.2 Uso de co-catalisadores	15
2.3 Testes com Ni/Al ₂ O ₃	16
2.3.1 Cinética da reação baseada na % de metal ativo no suporte.....	16
2.3.2 Uso de co-catalisadores	19
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	20
REFERÊNCIAS.....	21

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biocombustíveis, produzindo, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2012), 2,4 bilhões de litros de biodiesel em 2010. A produção de biodiesel pelo método da transesterificação possui como subproduto uma solução de glicerol (1,2,3-propanotriol), chamado de glicerina bruta, em que o glicerol chega a representar 1/10 da massa total. O excesso de glicerol tornou seu valor de mercado baixo, chegando a apresentar um problema por causa de seu excesso em estoque.

Uma das áreas de estudo da química envolve a transformação do glicerol em produtos que possuam maior valor de mercado, cujas aplicações são diversas. Mota, Silva & Gonçalves (2009) apresentaram um estudo das principais rotas de conversão de glicerol e seus produtos finais. Um resumo esquemático encontra-se na Tabela 1.

**Tabela 1 – Principais rotas da conversão de glicerol
(Adaptado de MOTA, SILVA & GONÇALVES, 2009)**

Rota	Produto	Aplicações
Acetalização	Acetais e Cetais	Aditivos para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina.
Eterificação / Transesterificação	Monoacilgliceróis	Surfactantes, aditivos para combustíveis, solventes e fertilizantes.
Desidratação oxidativa	Acetol (Ácido acrílico)	Produção de polímeros super absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos e objetos decorativos.
Hidrogenólise	1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol	Produção de polímeros
Gaseificação	Gás de síntese (CO e H ₂)	Síntese de combustíveis
Cloração	Epicloridrina	Produção de polímeros
Carboxilação	Carbonato de glicerina	Solvente e para produção de polímeros

Um desses processos, a hidrogenólise, consiste da ruptura de ligações químicas (sendo um dos ligantes o carbono) pelo hidrogênio, mas sem que este seja adicionado à molécula (como ocorre na hidrogenação), geralmente ocorrendo em elevadas temperaturas e pressões e necessitando do uso de catalisadores, que devem ter significativa acidez de Brønsted (RODRIGUES, 2011). A partir da hidrogenólise do glicerol, os produtos desejados são o 1,2-propanodiol (1,2-PDO) e o

1,3-propanodiol (1,3-PDO), sendo este último mais interessante de se obter devido a produção de um polímero biodegradável (o que não é possível com o 1,2-PDO). Na prática, também é observada a formação do etilenoglicol (EG), que apesar da aplicabilidade na produção de fibras, interfere na produção de 1,2-PDO. Os mecanismos de reação propostos são diversos.

Montassier *et al.* (1991) propõem a desidrogenação do glicerol, formando o intermediário gliceraldeído que depois seria convertido em 1,2-PDO (via desidroxilação) e EG (via desidrogenação). O mecanismo descrito está esquematizado na Figura 1.

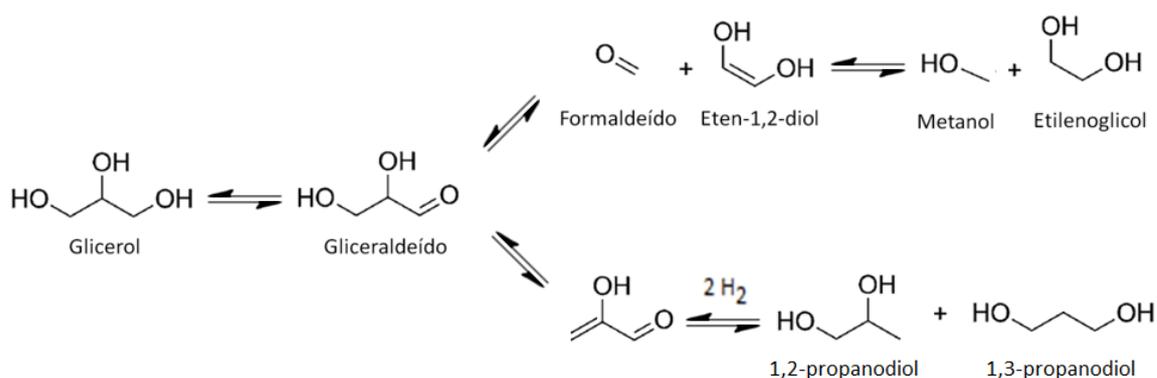


Figura 1 – Mecanismo proposto por Montassier *et al.* (1991).

Dasari *et al.* (2005) propõem a desidratação do glicerol, formando enóis que são convertidos em hidroxiacetona (acetol) num ambiente ácido. E Coll *et al.* (2011) seguem a linha de raciocínio de Darasi *et al.* (2005) ao propor 6 diferentes intermediários. O mecanismo descrito está esquematizado na Figura 2.

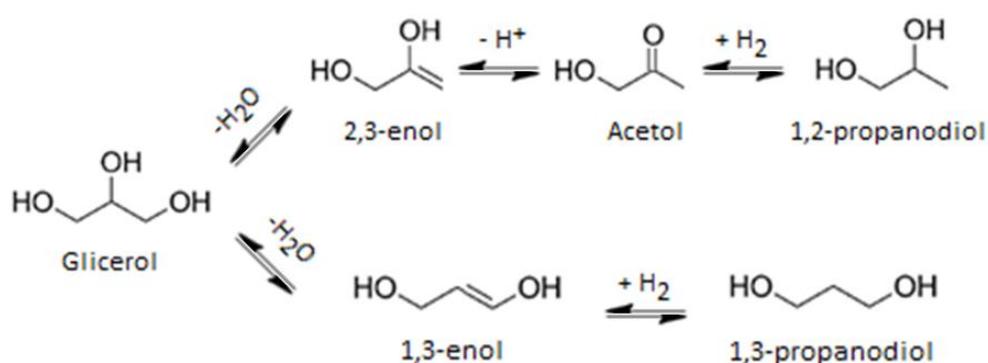


Figura 2 – Mecanismo proposto por Dasari *et al.* (2005).

O catalisador para reações de hidrogenólise é composto por um suporte de natureza ácida e um metal ativo específico. A γ -alumina possui natureza ácida e considerável área superficial, no entanto, é inativa como catalisador por não possuir sítios hydrogenantes em sua estrutura. A função dos metais impregnados na superfície da γ -alumina é gerar esses sítios, obtendo-se o catalisador.

Um dos principais motivos da utilização de compostos de nióbio em catálise está relacionado com o forte caráter ácido que tais compostos apresentam. A acidez de Hammett do fosfato de nióbio (NbOPO_4) é de -8,2, e a do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é de -5,6, além disso, sabe-se que sua força ácida equivale a 70% da acidez do H_2SO_4 (CAMPOS, 2011). O motivo da elevada acidez está relacionado à presença de sítios ácidos de Brønsted (centros doadores de prótons) e de sítios ácidos de Lewis (centros receptores de elétrons) que aparecem com mais frequência no material via desidratação após tratamentos térmicos acima de 100°C e abaixo de 400°C (NOWAK & ZIOLEK, 1999). Com o auxílio de co-catalisadores ácidos é observado um aumento na seletividade para o 1,2-PDO e uma diminuição na seletividade do EG (RODRIGUES, 2011).

A produção do catalisador se dá impregnando o sal do metal ativo no suporte ácido por via úmida, reduzindo-o imediatamente antes da reação para manter as propriedades do metal ativo.

Jorin (2010) utilizou 0,75g do catalisador 2%Ru/ Al_2O_3 (reduzido em atmosfera de H_2 (20mL/min) a 400°C por 2h) na hidrogenólise de 100mL de uma solução 20% glicerol a 120°C e 50bar, agitação de 950rpm por 5h de reação. Obtendo 25% de conversão, sendo destes, 30% de 1,2-PDO, 24% de EG e traços não significativos de 1,3-PDO. Ao utilizar ácido nióbico no meio reacional, obteve um incremento na conversão (aumentou para 31%) e seletividade de produtos (aumentou para 40% de 1,2-PDO e diminuiu para 13% de EG).

Huang et al. (2008) utilizaram 1,8 g do catalisador do catalisador 30%Ni/ Al_2O_3 (comprado da empresa *Taiyuan Chem. Ind. C. Ltd* na forma de pellets que foram triturados até obter a granulometria de 20-40 mesh) na hidrogenólise de 60mL de uma solução 60% glicerol a 200°C e 50bar, por 10h de reação. Obtendo 32,3% de conversão, sendo destes, 55,1% de 1,2-PDO, 3,8% de EG e traços não significativos de 1,3-PDO.

Para a reação em si, obrigatoriamente a atmosfera da reação deve ser de H_2 , já os parâmetros de temperatura, pressão, concentração e volume de solução de glicerol, agitações por minuto, tempo de reação, concentração de metal ativo e massa dos catalisadores empregados devem ser otimizados.

OBJETIVOS

Objetivos Gerais

Esse trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores de rutênio e níquel suportados em alumina na presença dos co-catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e NbOPO_4 , frente a reação de hidrogenólise de glicerol em fase líquida.

Objetivos Específicos

- Caracterizar a acidez dos co-catalisadores quanto à força ácida.
- Verificar o comportamento cinético das reações de hidrogenólises.
- Verificar a influência do tratamento térmico nos co-catalisadores.

1. METODOLOGIA

1.1 Tratamento dos co-catalisadores

Os co-catalisadores utilizados foram o fosfato de nióbia e o ácido nióbico, disponíveis em estoque no laboratório. Para caracterizar a acidez dos mesmos, foram realizadas análises de dessorção à temperatura programada (DTP) de NH_3 em um equipamento Chembet-TPR Win-Quantachrome. As amostras foram tratadas em atmosfera de He a 180°C , em seguida foi adsorvido NH_3 por 30min com fluxo de 80mL/min de uma mistura gasosa de 5% NH_3/He a 100°C . A dessorção foi realizada em atmosfera de He 80mL/min até 500°C . A quantidade de NH_3 adsorvida foi calculada pela integração da área. Antes das reações de hidrogenólise com rutênio, ambos sofreram tratamentos térmicos em diferentes temperaturas em forno mufla em 100, 200 e 300°C . A temperatura de tratamento que favorece a formação de produtos foi utilizada diretamente para as reações com níquel.

1.2 Preparação dos catalisadores

O suporte de γ -alumina foi produzido através da lavagem, secagem e calcinação em forno vertical a 500°C da Boehmita. Com essa quantidade de suporte, 6 catalisadores diferentes, sendo 3 suportados com rutênio e 3 com níquel variando a quantidade de metal impregnado (1, 2 e 5% de rutênio e 20, 30 e 40% de níquel), foram produzidos por via úmida do cloreto do metal a 70°C e 550mmHg em rotaevaporador. Imediatamente antes da reação de hidrogenólise, cada catalisador de rutênio foi submetido a um fluxo de gás hidrogênio em forno vertical a 400°C por 2h para que ocorresse a redução da fase ativa do metal impregnado.

1.3 Reação de hidrogenólise

As reações foram realizadas em um reator em batelada, Parr modelo 4875, com copo de 300mL, o sistema é alimentado com gás por pressão controlada, possuindo um pressurizador manual com uma conexão direta com o sistema de alimentação do reator. Os parâmetros adotados foram

semelhantes aos utilizados pela literatura, variando alguns parâmetros para verificar sua influência no comportamento cinético da reação. Para o rutênio suportado foram: solução aquosa de glicerol 20%, 35bar, 170°C por 20h, com 0,75g de Ru/Al₂O₃ + 2,5g de co-catalisador. Para o níquel suportado foram: solução aquosa de glicerol 40%, 35bar, 200°C por 20h, com 1,8g de Ni/Al₂O₃, variando as massas de co-catalisador. Para ambos os metais também foram feitos testes variando o tipo de co-catalisador.

Os produtos das hidrogenólises (conversão e seletividade) foram quantificados por cromatografia a gás, utilizando n-butanol como padrão interno e metanol como solvente. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Agilent 7890A, equipado com uma coluna capilar BP20, 30m x 0,25mm x 0,25µm, com fluxo de N₂ de 1,86 mL.min⁻¹, acoplado a um detector de ionização em chama. O método empregado para análises foi programado para a temperatura no forno de 50°C, com temperatura do injetor e do detector de 250°C e 270°C, respectivamente, e vazão de gás de arraste na coluna de 1,8 mL.min⁻¹.

As amostras obtidas foram preparadas para análise por meio da diluição da amostra desconhecida em uma solução 8,3 mmol/L de 1-butanol em metanol, na proporção 1:10 em massa.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Caracterização da acidez dos co-catalisadores

Os perfis de dessorção de amônia dos co-catalisadores se encontram na Figura 3.

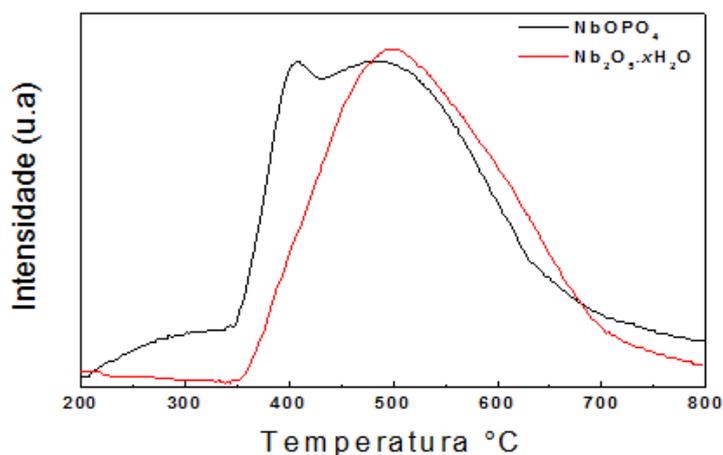


Figura 3 – Análises de DTP-NH₃ de Nb₂O₅.xH₂O e NbOPO₄.

Baseado nos resultados dos ensaios por DTP-NH₃ apresentados e considerando que a quantidade de amônia desorvida representa a quantidade de sítios ácidos, percebe-se que a quantidade de sítios totais no NbOPO₄ e Nb₂O₅.xH₂O por grama de catalisador foram de 1,2 e 1,13 mmolNH₃.g⁻¹, respectivamente. O perfil de desorção de amônia indica que os compostos de nióbio estudados possuem força ácida semelhante. Em temperaturas próximas de 200°C (na qual ocorreram as reações de hidrogenólise deste trabalho) não se espera uma forte variação na conversão de glicerol e seletividade de produtos entre os compostos quando adicionados ao meio reacional.

2.2 Testes com Ru/Al₂O₃

Os testes conduzidos com rutênio estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Testes catalíticos realizados com rutênio

Tipo de teste	Catalisador	Co-catalisador
Cinética da reação baseada na % de metal ativo no suporte	5% Ru/Al ₂ O ₃	-
	2% Ru/Al ₂ O ₃	
	1% Ru/Al ₂ O ₃	
Presença de co-catalisador (tratado termicamente a 100°C, 200°C e 300°C)	2% Ru/Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O
		NbOPO ₄

2.2.1 Cinética da reação baseada na % de metal ativo no suporte

O gráfico de conversão ilustra a quantidade de glicerol convertida em função do tempo de teste, onde cada ponto do gráfico indicada uma alíquota que foi retirada e quantizada. Após 20 horas de reação, foi apontado que o catalisador 2%Ru/Al₂O₃ apresentou resultados semelhantes aos do 5%Ru/Al₂O₃ e maiores que do 1%Ru/Al₂O₃, sendo escolhido para os testes posteriores. O resultado dos testes encontra-se na Figura 4.

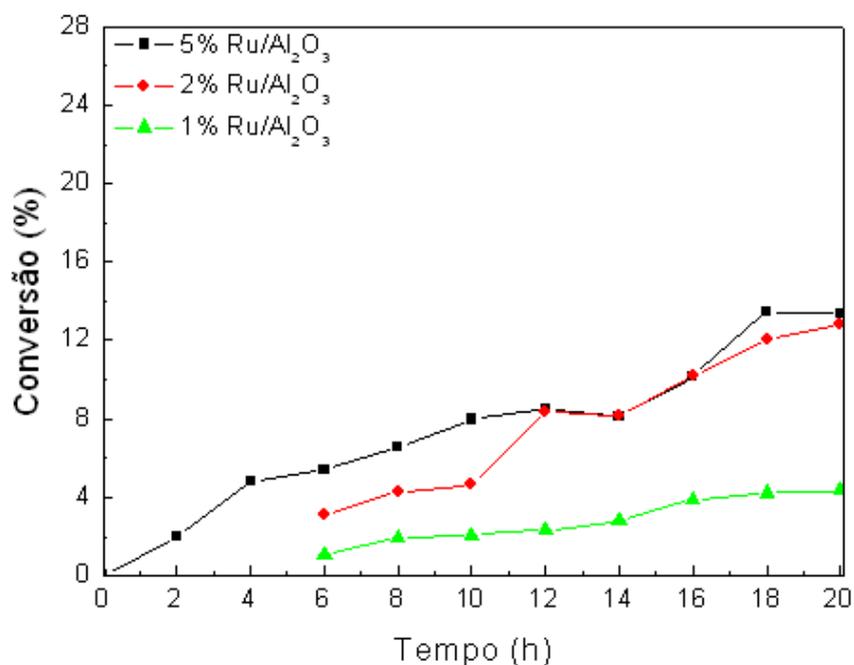


Figura 4 – Conversão (%) de glicerol em presença de diferentes catalisadores de rutênio.

O gráfico de seletividade indica a quantidade obtida de produto dentro da conversão obtida. Em relação ao 1,2-PDO, o catalisador 1%Ru/Al₂O₃ se apresentou mais seletivo, seguido, respectivamente, do 5%Ru/Al₂O₃ e do 2%Ru/Al₂O₃. O resultado dos testes encontra-se na Figura 5.

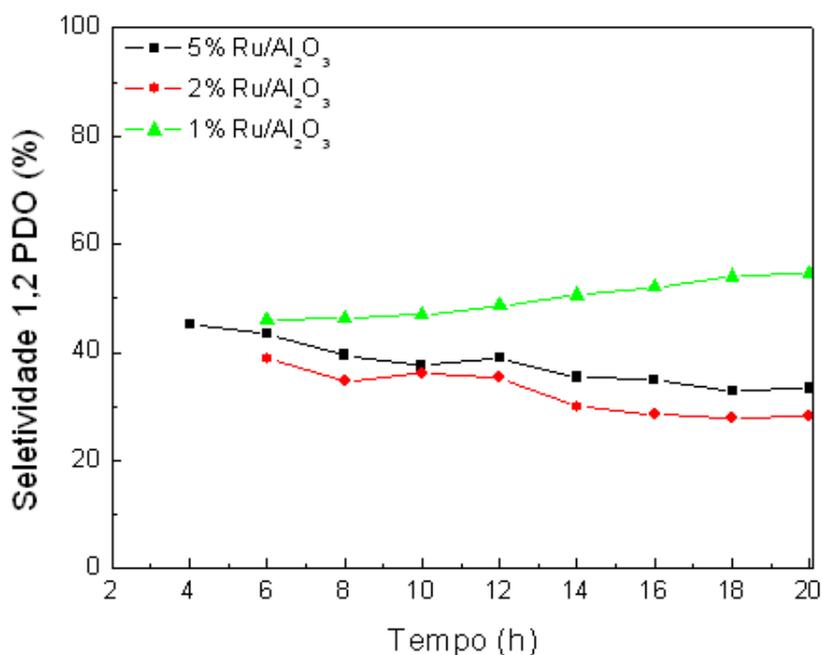


Figura 5 – Seletividade do 1,2-propanodiol.

Em relação ao EG o melhor resultado foi obtido com o 2%Ru/Al₂O₃, seguido, respectivamente, do 5%Ru/Al₂O₃ e do 1%Ru/Al₂O₃. O resultado dos testes encontra-se na Figura 6.

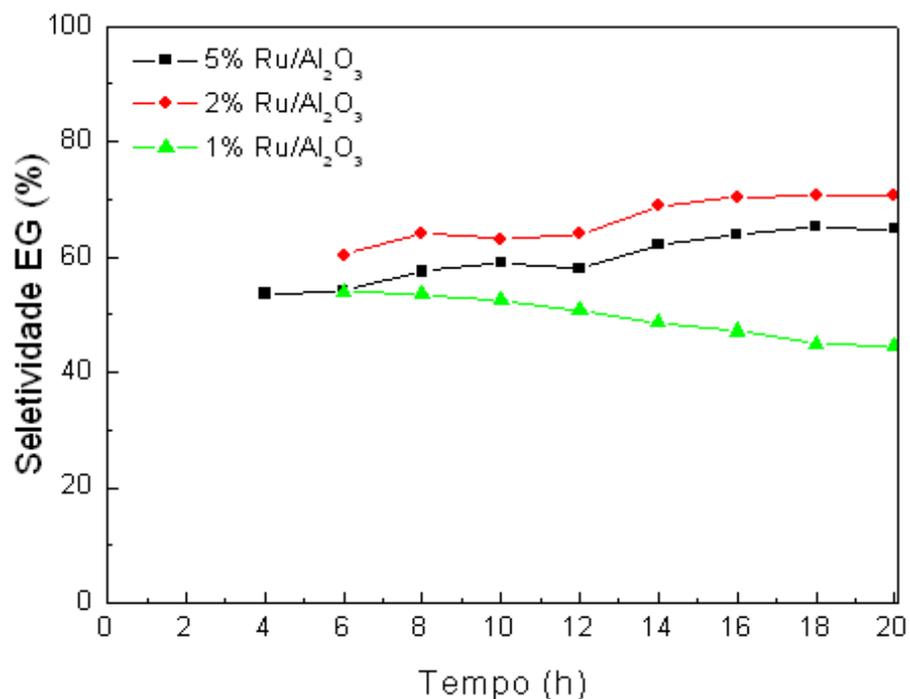


Figura 6 – Seletividade do etilenoglicol.

Em relação ao 1,3-PDO, o catalisador 5%Ru/Al₂O₃ apresentou maior seletividade, no entanto a quantidade não foi significativa devido a instabilidade do 1,3-PDO, que é degradado para 1-propanol. O resultado dos testes encontra-se na Figura 7.

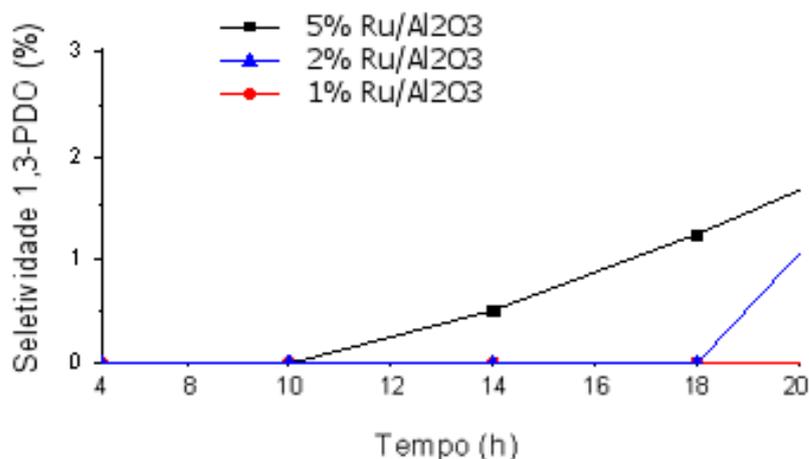


Figura 7 – Seletividade do 1,3-propanodiol.

Conforme proposto por Dasari *et al.* (2005), ambientes mais ácidos favorecem a formação de 1,2-PDO pela rota do acetol, o que pode explicar uma seletividade maior do 1,2-PDO para o 1%Ru/Al₂O₃. A formação de EG pode ser explicada pela rota proposta por Montassier *et al.* (1991), em que ocorre a formação de gliceraldeído e posterior formação de 1,2-PDO (via desidroxilação) e EG (via desidrogenação). Novos testes ainda devem ser feitos para confirmação das rotas de reação envolvidas nestes sistemas. Quando comparado com a literatura, percebe-se que a pressão e a temperatura atuam levando o processo para uma maior conversão de glicerol, porém esta se torna menos seletiva para os produtos de interesse. Ao considerar que a pressão está relacionada a quantidade de gás hidrogênio que incide no glicerol, pode-se afirmar que a maior pressão (logo maior quantidade de hidrogênio) induz uma maior formação de 1,2-PDO e 1,3-PDO, conforme o mecanismo proposto por Montassier *et al.* (1991).

2.2.2 Uso de co-catalisadores

Os resultados de conversão e seletividade de produtos para hidrogenólises utilizando o catalisador 2%Ru/Al₂O₃ e empregando co-catalisadores tratados termicamente encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Conversão de glicerol e seletividade de compostos utilizando 2%Ru/Al₂O₃ e co-catalisadores após 20 horas

Co-catalisador	Temperatura do tratamento térmico	Conversão total	Seletividade		
			1,2 - PDO	EG	1,3 - PDO
-	-	14%	31%	58%	1%
Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O	100°C	18%	60%	30%	8%
	200°C	6%	59%	39%	2%
	300°C	3%	49%	51%	-
NbOPO ₄	100°C	17%	62%	28%	10%
	200°C	15%	63%	21%	16%
	300°C	13%	60%	20%	10%

O uso de compostos de nióbio aumenta a conversão de glicerol e torna o meio mais seletivo para formação do 1,2-PDO, No entanto tornam-se cada vez menos ativos quando elevadas a temperatura do tratamento térmico. Conforme proposto por Nowak & Ziolk (1999), isso ocorre devido à indução de uma maior desidratação do material em temperaturas acima de 100°C. Além disso, o material passa do estado amorfo para um estado cristalino, o que reduz os sítios ácidos e sua atividade catalítica. A melhor temperatura para o tratamento térmico foi de 100°C, sendo escolhido para testes posteriores com níquel.

2.3 Testes com Ni/Al₂O₃

Os testes conduzidos com níquel estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Testes catalíticos realizados com níquel

Tipo de teste	Catalisador	Co-catalisador
Cinética da reação baseada na % de metal ativo no suporte	20% Ni/Al ₂ O ₃	-
	30% Ni/Al ₂ O ₃	
	40% Ni/Al ₂ O ₃	
Presença de co-catalisador (tratado termicamente a 100°C)	30% Ni/Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O
		NbOPO ₄

2.3.1 Cinética da reação baseada na % de metal ativo no suporte

O gráfico de conversão ilustra a quantidade de glicerol convertida em função do tempo de teste, onde cada ponto do gráfico indicada uma alíquota que foi retirada e quantizada. Após 20 horas de reação, foi apontado que o catalisador 30%Ni/Al₂O₃ apresentou resultados de conversão superiores aos catalisadores de 20%Ni/Al₂O₃ e 40%Ni/Al₂O₃, sendo escolhido para os testes posteriores. O resultado dos testes encontra-se na Figura 8.

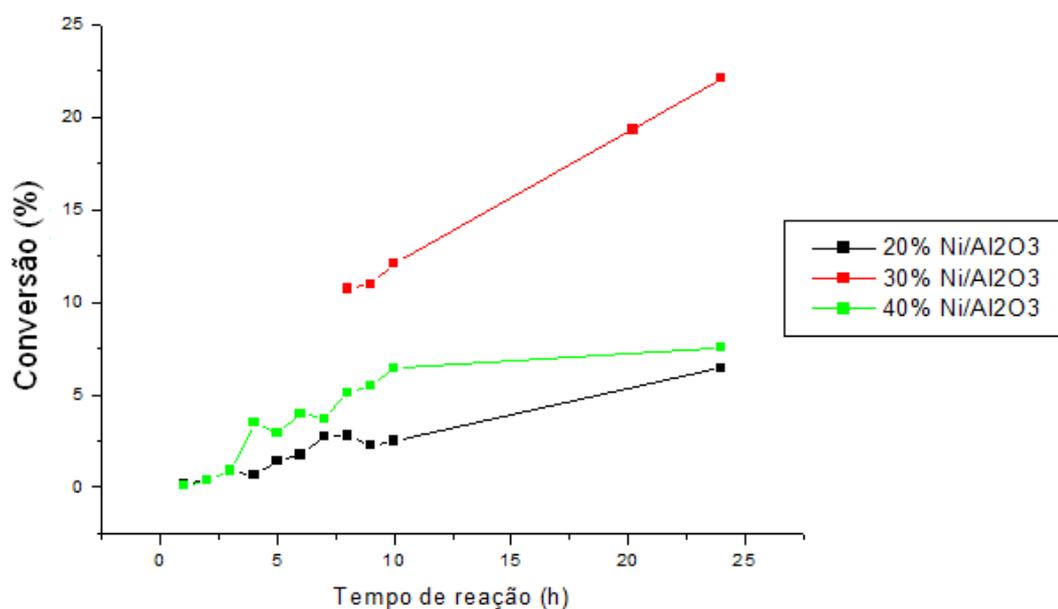


Figura 8 – Conversão (%) de glicerol em presença de diferentes catalisadores de níquel.

O gráfico de seletividade indica a quantidade obtida de produto dentro da conversão obtida. Em relação ao 1,2-PDO, o catalisador 20%Ni/Al₂O₃ se apresentou mais seletivo, seguido, respectivamente, do 40%Ni/Al₂O₃ e do 30%Ni/Al₂O₃. O resultado dos testes encontra-se na Figura 9.

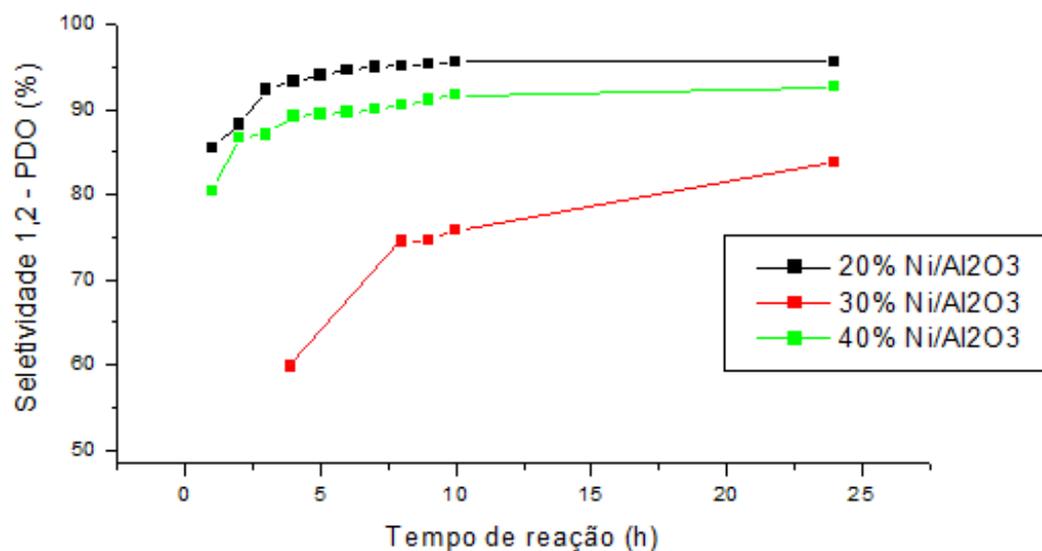


Figura 9 – Seletividade do 1,2-propanodiol.

Em relação ao EG o melhor resultado foi obtido com o 30%Ni/Al₂O₃, seguido, respectivamente, do 40%Ni/Al₂O₃ e do 20%Ni/Al₂O₃. O resultado dos testes encontra-se na Figura 10.

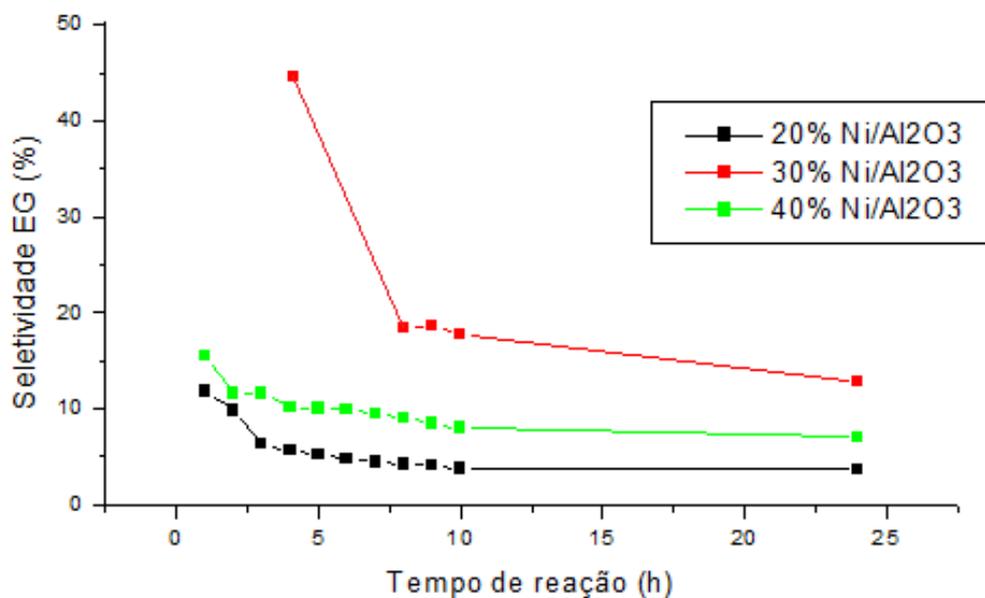


Figura 10 – Seletividade do etilenoglicol.

Em relação ao 1,3-PDO, o catalisador 30%Ni/Al₂O₃ apresentou maior seletividade, apesar de alta no começo do processo, termina com baixa seletividade devido a instabilidade do 1,3-PDO. O resultado dos testes encontra-se na Figura 11.

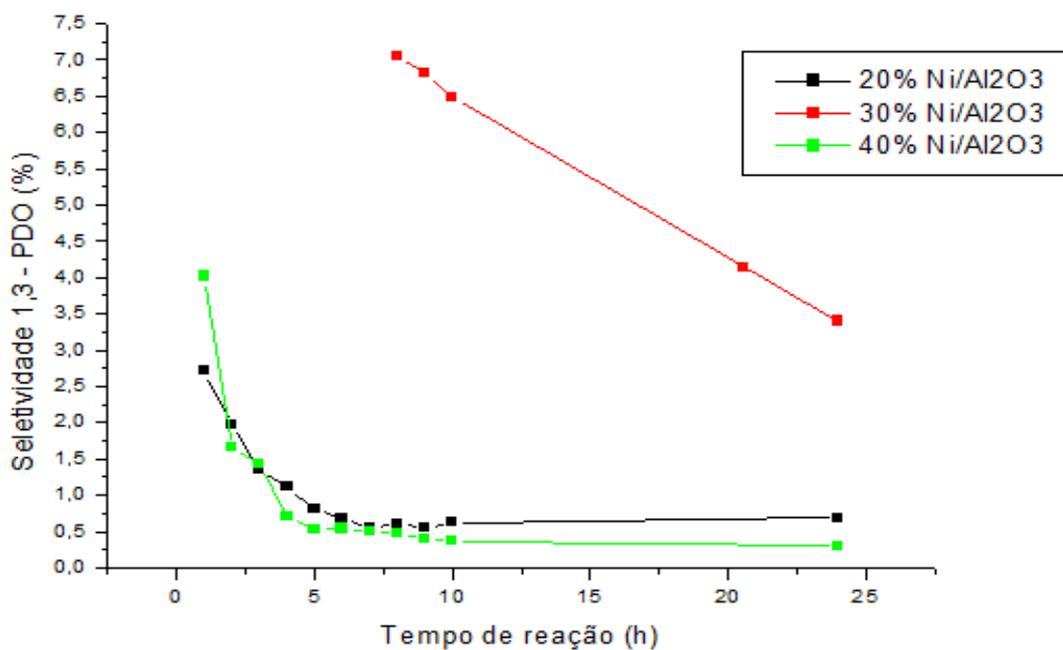


Figura 11 – Seletividade do 1,3-propanodiol.

Esses resultados podem ser novamente explicados pelo proposto por Dasari *et al.* (2005), ou seja, há formação de 1,2-PDO pela rota do acetol. Pode-se considerar essa rota predominante devido à alta seletividade do 1,2-PDO nos 3 sistemas e por Montassier *et al.* (1991), em que há formação de gliceraldeído e posterior formação de 1,2-PDO (via desidroxilação) e EG (via desidrogenação). Quando comparado com a literatura, percebe-se que soluções mais diluídas de glicerol tendem a diminuir a conversão total, no entanto em soluções muito concentradas uma grande parte das moléculas de glicerol não atingem os sítios ácidos, pode-se considerar desse modo que soluções até 60% de glicerol mantêm uma conversão crescente. Novamente percebe-se que a pressão atua levando o processo para uma maior conversão de glicerol, porém menos seletiva para os produtos de interesse.

2.3.2 Uso de co-catalisadores

Os resultados de conversão e seletividade de produtos para hidrogenólises utilizando o catalisador 30%Ni/Al₂O₃ e empregando co-catalisadores tratados termicamente a 100°C encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Conversão de glicerol e seletividade de compostos utilizando 30%Ni/Al₂O₃ e co-catalisadores após 20 horas

Co-catalisador	Quantidade de co-catalisador	Conversão total	Seletividade		
			1,2 – PDO	EG	1,3 – PDO
-	1,8 g	22%	83%	12%	3%
Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O	1,8 g	27%	89%	9%	1%
	3,6 g	23%	91%	8%	1%
NbOPO ₄	1,8 g	27%	92%	6%	1%
	3,6 g	27%	91%	6%	1%

A utilização de compostos de nióbio aumentou a conversão total e a seletividade do 1,2-PDO em todos os testes realizados e não se observa variações consideráveis de conversão de glicerol e seletividade quando modificada a quantidade de co-catalisador.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Pode-se constatar que os co-catalisadores forneceram resultados próximos entre si para a conversão de glicerol devido à força ácida semelhante (de $1,2 \text{ mmolNH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ para o NbOPO_4 e $1,13 \text{ mmolNH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ para o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Para ambos os metais, os compostos de nióbio não alteraram de forma significativa a conversão total, no entanto direcionaram a reação para uma maior formação dos produtos desejados devido incremento na acidez do meio, sendo assim podem ser empregados como co-catalisadores para reações de hidrogenólise. A julgar pelos valores disponíveis na literatura, os resultados obtidos não se encontram próximos, dessa forma a modificação de um dos parâmetros pode levar a resultados distintos.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Modificar alguns dos parâmetros de temperatura, pressão, concentração e volume de glicerol, agitações por minuto, tempo de reação, concentração de metal ativo e massa dos catalisadores e co-catalisadores para estudar a cinética da reação, encontrando meios cuja conversão de glicerol torne-se maior e a seletividade do 1,2-PDO e 1,3-PDO mantenha-se elevada.
- Realizar reações de hidrogenólise com co-catalisadores modificando o metal impregnado (por exemplo, cobre) ou o suporte adotado (por exemplo, ZnO ou Amberlyst), verificando se os resultados se assemelham aos de rutênio, níquel e alumina.
- Realizar um comparativo entre o rutênio e o níquel a partir de reações de hidrogenólise com os mesmos parâmetros para ambos os metais.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **BIODIESEL – INTRODUÇÃO**. 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1392139416859>> Acesso em: 1 fev. 2014.

CAMPOS, A. V. P. **Avaliação de catalisadores na reação de desidratação de glicerol**. 2011. 185 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

COLL, D. *et al.* Stability of intermediates in the glycerol hydrogenolysis on transition metal catalysts from first principles. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 13. p. 1448-1456. 2011.

DARASI *et al.* Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**. v. 281. n. 1–2. p. 225–231. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0400941X>> Acesso em: 25 fev. 2014.

HUANG *et al.* Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V 83. Pg 1670-1675. 2008.

FENG, J. *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature. **Catalysis Communications**. v. 9. n. 6. p. 1458–1464. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707005390>> Acesso em: 18 fev. 2014.

JORRIN, M.M. **Hidrogenólise seletiva do glicerol em catalisadores de rutênio suportado em nióbio, sílica e alumina**. 2010. 80 f. Dissertação - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000778545>> Acesso em: 10 fev. 2014.

MONTASSIER *et al.* Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 70. n. 1. p. 99-110. 1991.

MOTA, C. J. A. SILVA, C. X. A. GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. São Paulo. v. 32. n. 3. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 fev. 2014.

NOWAK, I. ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review**. v. 99. n.12. p. 3603-3624. 1999.

RODRIGUES, R. **Hidrogenólise de glicerol catalisada por Pt, Pd e Ru suportados em nióbio, alumina e suas misturas**. 2011. 100 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Ciência & Tecnologia - Química. Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André.

RYNEVELD, E. et al. Direct Hydrogenolysis of Highly Concentrated Glycerol Solutions Over Supported Ru, Pd and Pt Catalyst Systems. **Catalysis Letters**. v. 141. n. 7. p. 958-967. 2011. Disponível em: <<http://www.deepdyve.com/lp/springer-journals/direct-hydrogenolysis-of-highly-concentrated-glycerol-solutions-over-JnDisHnWBA>> Acesso em: 18 fev. 2014.

SILVA, A. **Hidrogenólise do glicerol catalisada por Pt, Pd e Ru suportados em carvões ativados**. 2012. 82 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Ciência & Tecnologia - Química. Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André.

VASILIADOU, E.S. et al. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 92. n. 1-2. p. 90-99. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337309002999>> Acesso em: 18 fev. 2014.