UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

JHON ERIC MELLIZO CERÓN

HIDROGENÓLISE DE GLICERINA A PROPENO: ESTUDO DO CAMINHO REACIONAL

RIO DO JANEIRO
2017

Jhon Eric Mellizo Cerón

HIDROGENÓLISE DE GLICERINA A PROPENO: ESTUDO DO CAMINHO REACIONAL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota

Rio do Janeiro

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

M526h

Mellizo Cerón, Jhon Eric
Hidrogenólise de Glicerina a Propeno: Estudo do Caminho Reacional / Jhon Eric Mellizo Cerón. -- Rio de Janeiro, 2017.
120 f.

Orientador: Claudio José de Araújo Mota.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Hidrogenólise. 2. Glicerina. 3. Propeno. 4. Caminho Reacional. 5. Análise Termodinâmico. I. de Araújo Mota, Claudio José, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Jhon Eric Mellizo Cerón

HIDROGENÓLISE DE GLICERINA A PROPENO: ESTUDO DO CAMINHO REACIONAL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em

Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota, EQ-UFRJ

Prof. D.Sc. Rosane Aguiar da Silva San Gil, IQ-UFRJ

Prof. D.Sc. Elizabeth Roditi Lachter, IQ-UFRJ

Prof. D.Sc. Frederico Wanderley Tavares, EQ-UFRJ

Prof. D.Sc. Lindoval Domiciano Fernandes, IT-UFRRJ

Prof. D.Sc. Donato Alexandre Gomes Aranda, EQ-UFRJ

A **Deus;**

Aos meus pais, **Deiro Alirio e Luz Maria;**

Ao meu grande amigo**, Ricardo Silva** por sua ajuda.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que depois de eu ter abandonado sua fé, voltei acreditar nele mais forte. Manteve-me firme mesmo quando parecia que não tinha mais ânimos para continuar e também as benções recebidas pelas constantes orações de minha mãe.

Aos meus pais, Deiro e Luz, por todo amor e apoio. Sem dúvida, foi graças a eles que esta conquista se tornou possível, em especial minha mão com sua fé espiritual. Agradeço pelo sacrifício que fizeram por mim até hoje e por acreditarem em mim, incondicionalmente.

Ao meu orientador Claudio José de Araujo Mota pela oportunidade de desenvolver este trabalho sob sua orientação, por todos os ensinamentos, confiança, paciência, conselhos e até puxadas de orelhas.

A meu grande amigo Ricardo Silva por sua grande colaboração na parte final deste projeto, todo esse tempo me encontrava problemas no caminho e realmente estava difícil continuar, mas ele me teve muita paciência, me dava muitos conselhos, ajudas com a escrita e revisão do texto e até apoio emocional para me sentir humano.

Aos meus queridos amigos Vinicius Wyse, Felipe Gomide e Andrés Bedoya, que compartilhando comigo sincera amizade, apoio e momentos de descontração. Ajudaram-me muito na parte das correções do documento final.

A todos os meus colegas do laboratório (LARHCO) que dividiram comigo essa caminhada de cinco anos como se fosse uma família. Em especial, a Bianca, o Sebastiao, o Allan, o Alex, o Leonardo, a Aryane, a Jennifer e o Cristiano. Todos eles aportaram um pouco no desenvolvimento do projeto, na parte de experimentos e caracterizações. Agradeço geral pelos momentos de apoio, incentivo e companheirismo.

A todos os amigos e conhecidos que compartilharam minha vida no Rio de Janeiro, a lista é muito grande, mas cada um tem um pequeno troço aqui.

A todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho trata do estudo do caminho reacional da hidrogenólise de glicerina a propeno, tendo em vista que a produção do glicerol puro implica ainda em altos custos apesar de oferecer inúmeras oportunidades para o desenvolvimento de novos produtos, processos e aplicações. Portanto, como objetivos dessa tiveram-se: indicar os caminhos de reação para a hidrogenólise de glicerol a propeno; estudar seus intermediários na reação, verificando a conversão e seletividade de produtos; e realizar análise termodinâmica das reações químicas envolvidas. Inicialmente, foi feito um levantamento bibliográfico acerca das propriedades, usos e produção da glicerina a partir do biodiesel, além da hidrogenólise da glicerina para o propeno e as outras substâncias. Em seguida, caracterizou-se os catalisadores usados de Fe-Mo/CA, Mo/CA, entre outros, pelos métodos BET, redução com temperatura programada, difração de raios X e espectometria de fluorescência de raios X. Os estudos avançaram na verificação das condições de operação na unidade de teste catalítico e das condições cromatográficas para análise qualitativa e quantitativa, determinando a conversão e seletividade das substâncias. Por fim, uma série de testes foram realizados com glicerol, Fe-Mo/Ca e Mo/CA com os intermediários (Acetol, 1,2-Propanodiol, Acetona, 2-Propanol, 1,3-Propanodiol e 1-Propanol). A partir da análise termodinâmica das reações e de cálculos matemáticos, o trabalho conclui que os sítios metálicos dos catalisadores testados contribuem na desidratação/hidrogenação e verificou-se que os mesmos ocorrem com maior frequência, principalmente, nos álcoois 1,2-propanodiol e 2- propanol. Essa publicação teve como referência um grupo de pesquisa do LARHCO/UFRJ que vem trabalhando a produção de insumos e matérias-primas e o autor Gonçalves (2012) que identificou e patenteou uma rota de produção de propeno a partir da glicerina.

Palavras-chave: Hidrogenólise. Glicerina. Propeno. Caminho Reacional. Análise Termodinâmico.

ABSTRACT

This work deals with the study of the reaction path of the hydrogenolysis of glycerine to propene, considering that the production of pure glycerol still implies high costs despite offering numerous opportunities for the development of new products, processes and applications. Therefore, the objectives of this study were: to indicate the reaction paths for the hydrogenolysis of glycerol to propene; to study their intermediates in the reaction, verifying the conversion and selectivity of products; and to perform thermodynamic analysis of the chemical reactions involved. Initially, a bibliographic survey was made on the properties, uses and production of glycerine from biodiesel, as well as the hydrogenolysis of glycerine for propene and other substances. Then, the catalysts used for Fe-Mo / CA, Mo / CA, among others, were characterized by the methods BET, programmed temperature reduction, X-ray diffraction and X-ray fluorescence spectrometry. This thesis advanced into the verification of the operating conditions in the catalytic test unit and the chromatographic conditions for qualitative and quantitative analysis, determining the conversion and selectivity of the substances. Finally, a series of tests were performed with glycerol, Fe-Mo/CA and Mo/CA with intermediates (Acetol, 1,2-Propanediol, Acetone, 2-Propanol, 1,3-Propanediol and 1-Propanol). From the thermodynamic analysis of the reactions and mathematical calculations, this work concludes that the metallic sites of the catalysts tested contribute to the dehydration/hydrogenation, which was verified that they occur more frequently, mainly in the 1,2-propanediol alcohols and 2-propanol. This publication had as reference a research group of LARHCO/UFRJ that has been working on the production of raw materials and the author Gonçalves (2012) that identified and patented a route of production of propylene from glycerine.

Keyword: Hydrogenolisys. Glicerine. Propene. Reaction pathway. Thermodynamic Analysis.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 16
1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO 20
1.1 GLICERINA 20
1.1.1 Propriedades e usos da glicerina 20
1.1.2 Produção de glicerina no mundo 22
1.1.3 Glicerina no Brasil 24
1.1.4 A glicerina a partir da produção de biodiesel 25
1.1.5 Mercado do biodiesel 28
1.1.6 Valorização química da glicerina 29
1.2 HIDROGENÓLISE DA GLICERINA 32
1.2.1 Hidrogenólise da glicerina para propeno 35
1.2.2 Análise termodinâmica de reações com glicerina 40
1.3 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES 41
1.3.1 Determinação da área específica - BET 41
1.3.2 Redução dos catalisadores com temperatura programada 42
1.3.3 Difração de raios X 44
1.3.4 Espectrometria de fluorescência de raios X 47
1.4 PROPENO 48
2 OBJETIVOS 51
2.1 OBJETIVO GERAL 51
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 51
3 MATERIAIS E MÉTODOS 52
3.1 MATERIAIS 52
3.1.1 Reagentes e solventes utilizados 52
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 53
3.2.1 Preparação dos catalisadores 53

3.2.2 Caracterização dos catalisadores 55

3.3 EQUIPAMENTOS NO SISTEMA REACIONAL 56

3.3.1 Condições de operação na unidade de teste catalítico 58

3.3.2 Condições cromatográficas para análise qualitativa e quantitativa 59

3.3.3 Determinação de conversão e seletividade das substâncias 60

3.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS 61

3.4.1 Cálculo de $\Delta H°_f$, $\Delta G°_f$ e Cp pelo método de Joback 64

3.4.2 Cálculo de ΔH_f e ΔG_f por método de Constantinou 65

4.1 REAÇÕES DA GLICERINA PURA COMO REAGENTE UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES 66

4.2 TESTES DOS INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÃO COMO REAGENTES USANDO Fe-Mo/CA E Mo/CA COMO CATALISADORES 67

4.2.1 Reações com acetol, 1,2-propanodiol, acetona e 2-propanol 68

4.2.2 Reações com 1,3-propanodiol e 1-propanol 74

4.3 DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO DE ANÁLISE TERMODINÂMICO 78

4.3.1 Cálculos de propriedades termodinâmicas 78

4.3.2 Cálculos de constantes de equilíbrio das reações químicas 81

4.3.3 Cálculos de conversão a partir de equilíbrio termodinâmico 88

CONCLUSÕES 98

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99

ANEXO 1. Código de Programa de Scilab 112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Equação de formação do biodiesel e glicerina a partir de óleos vegetais. 16
Figura 2 - Possível caminho reacional para hidrogenólise da glicerina a propeno. 18
Figura 3 - Estrutura da glicerina 20
Figura 4 - Mercado da glicerina. 22
Figura 5 - Projeção global da glicerina. 23
Figura 6 - Glicerina gerada na produção de biodiesel no Brasil 2006-2015. 24
Figura 7 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel 25
Figura 8 - Etapas de produção de biodiesel e glicerol. 26
Figura 9 - Tipos de glicerina e sua pureza associada 27
Figura 10 - Evolução da produção de biodiesel 2006-2015 no Brasil..... 29
Figura 11 - Esquema com reações de valorização da glicerina.. 31
Figura 12 - Esquema do caminho da reação de hidrogenólise de Dasari. 33
Figura 13 - Esquema da rota da reação de hidrogenólise de glicerina. 34
Figura 14 - Esquema de reações consecutivas de hidrogenólise a partir de glicerina. 35
Figura 15 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com níquel (Ni-Mo/CA) em variação com o tempo. 37
Figura 16 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com cobre (Cu-Mo/CA) em variação com o tempo. 38
Figura 17 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com zinco (Zn-Mo/CA) em variação com o tempo. 38
Figura 18 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com ferro (Fe-Mo/CA) em variação com o tempo 39
Figura 19 - Esquema da proposta de pesquisa para a conversão da glicerina para propeno. .. 39
Figura 20 - Caracterização TPR para os catalisadores. 43
Figura 21 - Difração de raios X do carvão ativo. 45
Figura 22 - Difração de raios X do catalisador de Mo/CA. 46
Figura 23 - Resultados da difração de raios X dos catalisadores de Fe-Mo/CA. 46
Figura 24 - Procedimento para a preparação dos catalisadores. 53
Figura 25 - Esquema da unidade catalítica. Fonte: Elaboração própria. 57
Figura 26 - Foto da Unidade Catalítica 58
Figura 27 - Variação de temperatura e tempo em cada teste catalítico. 59

Figura 28 - Proposta inicial da rota de reações envolvidas na hidrogenólise do glicerol para produzir propeno.. 68
Figura 29 - Hidrogenação do acetol em 1,2-propanodiol. 69
Figura 30 - Hidrogenólise de 1,2-Propanodiol a 2-Propanol. 70
Figura 31 - Modelo proposto de estrutura de sítio catalítico do catalisador para hidrogenólise de glicerina.. 71
Figura 32 - Proposta de mecanismo de hidrogenólise de álcool em superfície catalítica com metal.. 71
Figura 33 - Desidratação de 1,2-propanodiol a propanal. 72
Figura 34 - Mecanismo de eliminação E_1 da hidroxila.. 72
Figura 35 - Desidratação de 2-propanol a propeno.. 73
Figura 36 - Desidrogenação de 2-propanol a acetona. 73
Figura 37 - Hidrogenação de 1,3-hidroxipropanal a 1,3-propanodiol.. 74
Figura 38 - Desidratação de 1,3-propanodiol a 2-propenol. 75
Figura 39 - Interconversão entre 2-propenol, propanal e 1-propanol.. 75
Figura 40 - Hidrogenólise de 1,3-propanodiol a 1-propanol. 76
Figura 41 - Desidratação de 1-propanol a propeno. 76
Figura 42 - Rota reacional geral proposta para hidrogenólise de Glicerol a Propeno 77
Figura 43 - Reação global de hidrogenólise de glicerina a propeno 81
Figura 44 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura das equações de reação do glicerol. 84
Figura 45 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura da hidrogenação de Acetol e 3-hidroxipropanona. 85
Figura 46 - Reações de hidrogenólise e desidratação para 1,2-PD e 1,3-PD (Método Constantinou). 86
Figura 47 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura da desidratação de 1,3-P para propanal e 1-propenol (Constantinou). 87
Figura 48 - Rompimento da molécula de glicerina a etanodiol e metanol 88
Figura 49 - Hidrogenólise de etanodiol 88
Figura 50 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura das primeiras transformações do glicerol na hidrogenólise (Constantinou).. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da glicerina.....21
Tabela 2 - Caracterização textural dos catalisadores......42
Tabela 3 - Resultados de FRX nos catalisadores.....48
Tabela 4 - Propriedades do propeno. 49
Tabela 5 - Reagentes e gases utilizados na preparação de catalisadores, teste catalítico, nas análises cromatográficas e técnicas de caracterização. 52
Tabela 6 - Técnicas de caracterização dos catalisadores.....55
Tabela 7 - Condições do cromatógrafo. 60
Tabela 8 - Tempos de Retenção (min).....60
Tabela 9 - Informação de contribuição de grupos para método de Joback. 64
Tabela 10 - Informação do mét. do Const., contribuições de grupo de 1ra ordem. 65
Tabela 11 - Informação do mét. do Const., contribuições de grupo de 2da ordem. 65
Tabela 12 - Resultados experimentais variando relação molar H_2/Glicerina.....67
Tabela 13 - Conversão de compostos (derivados do 1° e 2° -OH) e seletividade de seus produtos. 69
Tabela 14 - Conversão de compostos (derivados do 1° e 3° -OH) e seletividade de seus produtos. 74
Tabela 15 - Numero de grupos funcionais para cada substância pelo método de Joback. 78
Tabela 16 - Número de grupos funcionais para cada substância pelo método de Constantinou, (primeira ordem).....79
Tabela 17 - Número de grupos funcionais para cada substância pelo método de Constantinou, (segunda ordem). Fonte: Elaboração própria. 79
Tabela 18 - Comparação de entalpia de formação padrão com informação da literatura. 80
Tabela 19 - Comparação de energia livre de Gibbs de formação padrão com informação da literatura.....80
Tabela 20 - Reações químicas envolvidas na hidrogenólise de glicerina a propeno.....82
Tabela 21 - Resultados com método de Joback para cálculo de constantes de equilíbrio. 83
Tabela 22 - Resultados com método de Joback+Constantinou para cálculo de constantes de equilíbrio.....83
Tabela 23 - Resultados de conversão 90
Tabela 24 - Valores de coeficientes estequiométricos e relação de constante de equilíbrio com fração molar dos componentes para cada reação química estudada.....92

Tabela 25 - Resultados de conversão e seletividade.....93
Tabela 26 - Valores de coeficientes estequiométricos e relação de constante de equilíbrio com fração molar dos componentes para cada reação química estudada.....94
Tabela 27 - Resultados de conversão da glicerina e seletividade a propeno.....94
Tabela 28 - Valores de coeficientes estequiométricos e relação de constante de equilíbrio com fração molar dos componentes para cada reação química estudada.....96
Tabela 29 - Resultados de conversão da glicerina e seletividade a propeno.....96

LISTA DE SIGLAS

1,2-PD	1,2-Propanodiol
1,3-PD	1,3-Propanodiol
1-P	1-Propanol
2-P	2-Propanol
ABIQUIM	Associação Brasileira da Industria Química
BET	Brunauer, Emmet e Teller
DHA	1,3-di-hidroxiacetona
DRX	Difração de Raios X
Etd	Etanodiol
FAME	*Fatty Acids Methyl Esters*
FCC	*Food Chemical Codex*
FID	*Flame Ionization Detector*
FRX	*Flow Reaction System*
GTBEs	*Theglycerol Tertbutyl Ether*
JCPDS	*Joint Committee on Powder Diffraction*
LARHCO	Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise
NREL	*National Renewable Energy Laboratory*
PHA	Poli-hidroxialcanoatos
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PNNL	*Pacific Northwest National Laboratory*
Ppm	partes por milhão
TDC	*Detector de Condutividade Térmica*
TPR	*Temperature-programmed reduction*
Ua	Unidade Arbitrária
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
USP	*United States Pharmacopeia*
WHSV	*Hourly Space Velocity*
HAc	Hidroxiacetona (Acetol)
HPal	1,3-Hidroxipropanal
Pal	Propanal
PeOH	2-Propeno

INTRODUÇÃO

O petróleo, uma das fontes energéticas de origem fóssil, pode ser considerado a matéria-prima mais importante da sociedade moderna, empregado em múltiplos setores industriais e comerciais, assim como na produção de combustíveis. No entanto, o acentuado crescimento, tanto populacional, quanto das necessidades energéticas da sociedade, tem conduzido à superexploração do petróleo e, portanto, à multiplicação dos impactos ambientais associados à sua utilização, como, por exemplo, o aumento da emissão de gases de efeito estufa à atmosfera e o aquecimento global, entre outros (VELÁSQUEZ; ALEAN; CANO, 2006; MELLIZO; ROJAS, 2006).

Visando diminuir os impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis derivados do petróleo, o desenvolvimento de novos combustíveis produzidos a partir de fontes alternativas tem sido prioritário. Dentre essas alternativas desenvolvidas, o biodiesel – denominação comercial dada aos ésteres de ácidos graxos provenientes de fontes vegetais, animais, ou óleos residuais – torna-se cada vez mais interessante como substituto parcial do diesel petroquímico (PINTO et. al., 2005).

O biodiesel pode ser obtido a partir de diversos óleos vegetais (tais como óleo de girassol, soja, pinhão manso, mamona, palma) ou gorduras animais, usando-se a transesterificação alcoólica dos triglicerídeos (principalmente com metanol ou etanol) e promovida por catalisadores homogêneos (hidróxidos de sódio ou de potássio, ácidos sulfúrico ou clorídrico, etc.) ou heterogêneos (enzimas, compostos de metais alcalino terrosos, silicatos de titânio, etc.) como pode ser observado na Figura 1:

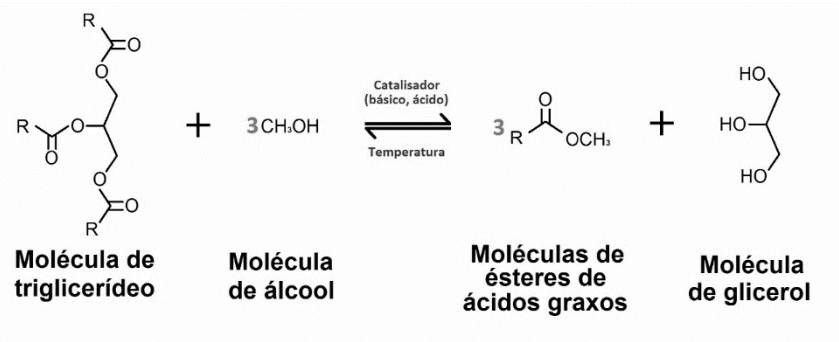


Figura 1 - Equação de formação do biodiesel e glicerina a partir de óleos vegetais.

Para ser usado adequadamente como combustível, o biodiesel deve ser refinado, visando-se eliminar os diferentes contaminantes e subprodutos gerados durante a reação de transesterificação. Neste sentido, a primeira etapa de refino do biodiesel baseia-se na

eliminação do glicerol, principal coproduto do processo. De acordo com a estequiometria da transesterificação, para cada 9 kg de biodiesel produzido, gera-se, em média, 1 kg de glicerol (ATADASHI et al., 2010; BASHA, 2009).

Grande parte do glicerol gerado durante a reação de transesterificação é separado do biodiesel na primeira etapa de purificação, obtendo-se uma fração rica desse álcool conhecida como glicerina bruta, que, além do glicerol, ainda contém outros componentes (30% de glicerol, 50% de metanol, 13% de sabão, 2% de umidade, cerca de 2-3% de sais, principalmente de sódio e potássio, e 2-3% de outras impurezas). Devido ao alto grau de contaminantes, este coproduto da produção do biodiesel apresenta alternativas limitadas de utilização, sendo necessário um novo tratamento para possibilitar o reaproveitamento (FONSECA et al., 2007; TANG et al., 2011).

No Brasil, o Governo Federal instituiu em 2005 que o biodiesel fosse obrigatoriamente adicionado ao diesel de petróleo em um percentual de 2%, mistura denominada como B2. Atualmente, o porcentual permissível de biodiesel no diesel de petróleo já atinge 8% (B8), demonstrando a viabilidade técnica e econômica do Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

O aumento da produção de biodiesel no país, promovido pela autorização da sua utilização como combustível, tem criado diversos desafios com relação à gestão e comercialização da glicerina bruta, principalmente porque sua geração ultrapassa a demanda nacional do produto, a qual, para o ano de 2010, se estimou ser de 30 mil toneladas por ano, requeridas para utilização no setor de produção de cosméticos e farmacêuticos basicamente (Anuário da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM, 2010).

Diante esse cenário de excesso do coproduto reacional, encontrar novas alternativas de aproveitamento direto da glicerina bruta é desejado, pois seu refino visando o uso como matéria-prima de alta pureza (glicerol puro), ainda é inadequado, devido ao alto custo envolvido na operação de obtê-la, especialmente para os pequenos e médios produtores de biodiesel.

Dentre as potenciais tecnologias disponíveis para o aproveitamento do superávit de glicerina bruta no mercado, destaca-se o seu uso como fonte combustível para a cogeração de energia mediante a sua queima, principalmente pelas suas propriedades adequadas como combustor. Porém, a geração de subprodutos de combustão com alto potencial contaminante, tais como a acroleína (gerada entre 200 °C e 300 °C), conduz à necessidade de manter um rigoroso controle, tanto da temperatura de combustão quanto da gestão e tratamento dos gases de combustão produzidos (AIMARETTI et al., 2008).

Por outro lado, a transformação da glicerina bruta em produtos de maior valor agregado torna-se uma alternativa de maior interesse devido à possibilidade de usá-la, em um contexto de biorrefinaria, como molécula esqueleto ou armação para produção de compostos tradicionalmente obtidos via petroquímica ou por síntese de outros materiais. Entre as vantagens do aproveitamento da glicerina bruta na síntese de compostos de alto valor agregado destaca-se o seu baixo custo no mercado internacional, tornando-a uma matéria-prima barata e com ampla disponibilidade, tanto no Brasil quanto no restante do mundo (NARESH, 2006; HAAS, 2005). A gliceroquímica oferece aos químicos e engenheiros químicos inúmeras oportunidades para o desenvolvimento de novos produtos, processos e aplicações.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), vem trabalhando há alguns anos no desenvolvimento de novos produtos e processos a partir da glicerina, sobretudo como matéria-prima para a produção de insumos tradicionalmente de origem petroquímica, e no desenvolvimento de novos produtos com potencial de aplicação no setor de combustíveis e lubrificantes. Um destes desenvolvimentos baseia-se na identificação de uma rota de produção de propeno a partir da glicerina (GONÇALVES, 2012).

O propeno é um dos insumos petroquímicos mais importantes, sendo usado na produção de resinas termoplásticas de polipropileno, na ordem de 1,5 milhão de toneladas por ano no país. Acredita-se que a produção de propeno a partir da glicerina ocorra em etapas consecutivas, podendo-se gerar diversos compostos intermediários no processo, conforme mostrado na Figura 2. Deste modo, propeno e vários destes compostos intermediários poderiam ser observados no efluente do reator de sua síntese (MOTA et al., 2009).

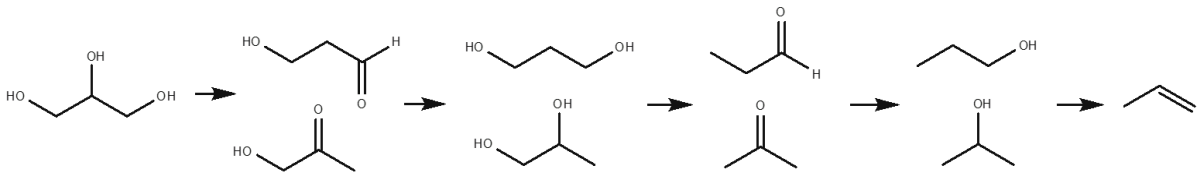


Figura 2 - Possível caminho reacional para hidrogenólise da glicerina a propeno.

Um dos maiores desafios no entendimento do processo da produção de propeno a partir da glicerina é encontrar no catalisador o fator preponderante que conduz a uma alta seletividade na reação de formação de propeno. Nos estudos prévios do grupo de pesquisa

descobriu-se que os melhores resultados na obtenção de propeno foram alcançados usando-se catalisadores de metais de transição (Mo e Fe), suportados em carvão ativo.

Do mesmo modo, é importante conhecer a seletividade do catalisador aos outros possíveis compostos intermediários de reação, visando-se identificar qual é a rota de reação mais provável na transformação de glicerina em propeno. Rota essa que merece ser apoiada com uma análise da termodinâmica de cada reação química presente.

A partir de tais pressupostos, esta pesquisa tem como objetivo geral estudar o caminho reacional da hidrogenólise da glicerina a propeno usando-se catalisadores à base de molibdênio.

1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

1.1 GLICERINA

O 1,2,3-propanotriol, $C_3H_8O_3$ (Figura 3), mais conhecido como glicerol ou glicerina, é um composto orgânico contendo três grupos hidroxila hidrofílicos, responsáveis pela sua solubilidade em água e etanol. Em 1741, o químico inglês Claude Joseph Geoffrroy descobriu a glicerina quando estava estudando a natureza das gorduras. Em 1779, na Suécia, o químico Carl Wilhelm Scheele isolou este composto por aquecimento de uma mistura de PbO e óleo de oliva (YANBIN et al., 2011).

Apesar do trabalho pioneiro de Scheele no descobrimento de que as gorduras e óleos naturais podem gerar glicerina, seu trabalho não recebeu muita atenção científica. Em 1811, Michel Eugene Chevreul deu o nome de glicerol, que provém da palavra grega "glykos" que significa doce (ARRUDA et al., 2007).

O glicerol pode ser encontrado em forma natural, ligado aos ácidos graxos que estão nos óleos e gorduras animais, entre eles os ácidos esteárico, palmítico, oleico e láurico, para formar uma molécula de triglicerídeo.

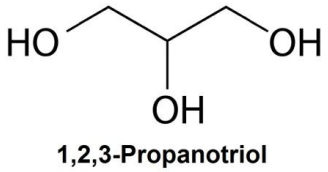


Figura 3 - Estrutura da glicerina

1.1.1 Propriedades e usos da glicerina

A glicerina possui uma elevada viscosidade, solidifica em forma de uma massa branca cristalina que funde a 290 K (Tabela 1), é incolor, inodora e tem um sabor adocicado. Apresenta solubilidade em água e álcool, mas é insolúvel em éter e clorofórmio.

É um composto não tóxico e biodegradável, pelo que pode aportar benefícios ambientais na produção de outros produtos (QUISPE et al., 2013). Também é altamente estável sob condições normais e pode ser compatível com diversos materiais e substâncias químicas (DAVID; HENRY, 1996).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da glicerina

PROPRIEDADES	UNIDADES	MORRISON	PLAGIARO-ROSSI	OECD SIDS
Formula Química	----	Não reportado	$C_3H_5(OH)_3$	$C_3H_8O_3$
Massa Molar	g/mol	92,09	92,09382	92
Densidade	kg/m^3	1260	1261	1260
Viscosidade	Pa.s	1,41	1,5	1,41
Ponto de fusão	ºC	18	18,2	18
Ponto de fulgor	ºC	177	160	160
Ponto de ebulição	ºC	290	290	290
Tensão superficial	mN/m	63,4	64	63,4

(QUISPE et al., 2013; MORRISON, 2003; PLAGIARO et al., 2006; OECD SIDS, 2002).

Uma das primeiras aplicações conhecidas da glicerina foi sua utilização na produção da nitroglicerina, relatada em 1860, pelo sueco Alfred Nobel. Esta substância é gerada pela reação da glicerina com ácido nítrico e usada para a produção da dinamite. A glicerina começou a ser uma prioridade na defesa de muitos países nos dias que antecederam a Primeira e a Segunda Guerra Mundial. Sua demanda era, no início, destinada para a produção de sabão, mas insuficiente para a fabricação de nitroglicerina, pelo que terminou sendo de importância estratégica para as nações industrializadas em todo o mundo (DAVID; HENRY, 1996).

Aplicações distintas para a glicerina foram encontradas durante o século XX, em especial na indústria de fármacos e cosméticos, devido às suas propriedades emolientes e umectantes. A glicerina pode ser usada como plastificante na indústria de polímeros e como agente de umedecimento ou solvente na indústria alimentícia (CLAUDE, 1997).

Em 1945, no trabalho de Leffingewell e Lesser, foram descritas aproximadamente 1500 aplicações da glicerina. As mais importantes são na área de Medicina, com a elaboração de medicamentos em forma de xaropes, antissépticos para prevenir infecções, inibidor em mudanças enzimáticas durante a fermentação de unguentos (um tipo de essências perfumadas), pastas ou cremes, dissolvente de iodo, bromo, fenol, timol, taninos, alcaloides e cloreto de mercúrio (LEFFINGEWELL; LESSER, 1945).

A glicerina encontra também outras aplicações conhecidas, como banho calefator em temperaturas acima de 523 K, para lubrificação de máquinas; anticoagulante; fluído separador em tubos capilares em instrumentos; elaboração de resinas alquídicas usadas como isolante; na indústria do tabaco, para regular a umidade e eliminar o sabor da folha; e na indústria de laca e pinturas é a componente base. Na Figura 4, apresenta-se a distribuição percentual do

mercado da glicerina em geral, a nível mundial para o ano de 2010 (LEFFINGEWELL; LESSER, 1945).

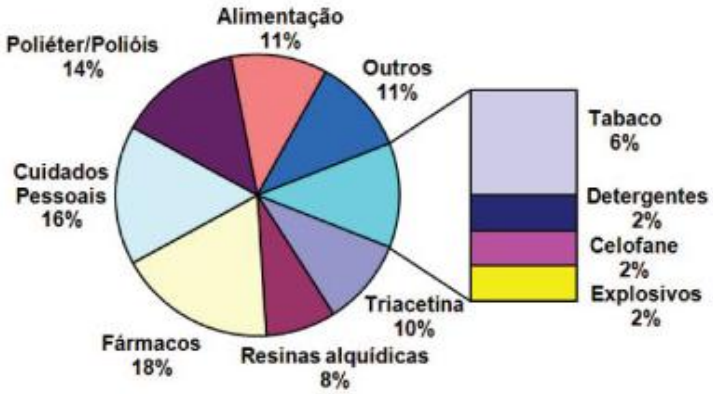


Figura 4 - Mercado da glicerina. Fonte: Adaptado de KATRYNIOK et al., 2010.

Apesar das diversas aplicações da glicerina apresentadas na Figura 4, na maioria dos produtos onde é usada como matéria-prima, ela é utilizada em baixas quantidades. Na indústria de barras energéticas e selantes para navios, no entanto, a glicerina é aplicada em abundância. Até final da década de 2000, os principais usos da glicerina refinada encontravam-se na indústria alimentícia e na de produtos para o cuidado pessoal e fármacos, que deviam compor perto de 66% de seu consumo total com essa pureza (GUSTONE, 2001; CIRIMINNA et al., 2014).

Estimativas para 2015 relatavam uma diminuição próxima a 50% do uso tradicional (glicerina bruta) e, consequentemente, um aumento da produção de outras substâncias de maior valor agregado, como o ácido acrílico via desidratação do glicerol a acroleína, propilenglicol, epicloridrina e biometanol (CIRIMINNA et al., 2014).

1.1.2 Produção de glicerina no mundo

Apesar da multiplicidade nas aplicações da glicerina, estas são consideradas insuficientes para absorver a crescente oferta desta substância, principalmente porque são mercados pequenos e fragmentados. A maior parte da demanda mundial dessa substância baseia-se no seu uso como glicerina grau United States Phamacopedia (USP), que é refinada por métodos caros. Desta forma, o mercado atual não pode absorver seus excedentes e muito menos buscar novos usos e aplicações alternativas.

O biodiesel teve um aumento acentuado na sua produção mundial na última década. Esse aumento fez com que houvesse um excedente considerável de glicerina, presumindo-se

que no futuro se apresente um excesso ainda maior no mercado mundial deste produto (THOMPSON, 2006).

Devido à inexistência de uma demanda adequada pela glicerina, que acompanhe a crescente oferta deste produto no mercado, ela pode tornar-se um problema ambiental, considerado como um resíduo sem valor comercial, o que coloca em risco a viabilidade social, econômica e ambiental da produção de biodiesel (RAHMAT et. al., 2010).

Na Figura 5 é possível observar que a produção anual de glicerina passou por um aumento considerável entre 2002 e 2011, possivelmente devido ao incremento na instalação e operação de novas plantas de produção de biodiesel. Todavia, o preço de comercialização da glicerina loira – que é subproduto direto da produção do biodiesel – tem diminuído, conduzindo à necessidade de fazer um processo de refinação ou purificação deste produto visando a sua valorização.

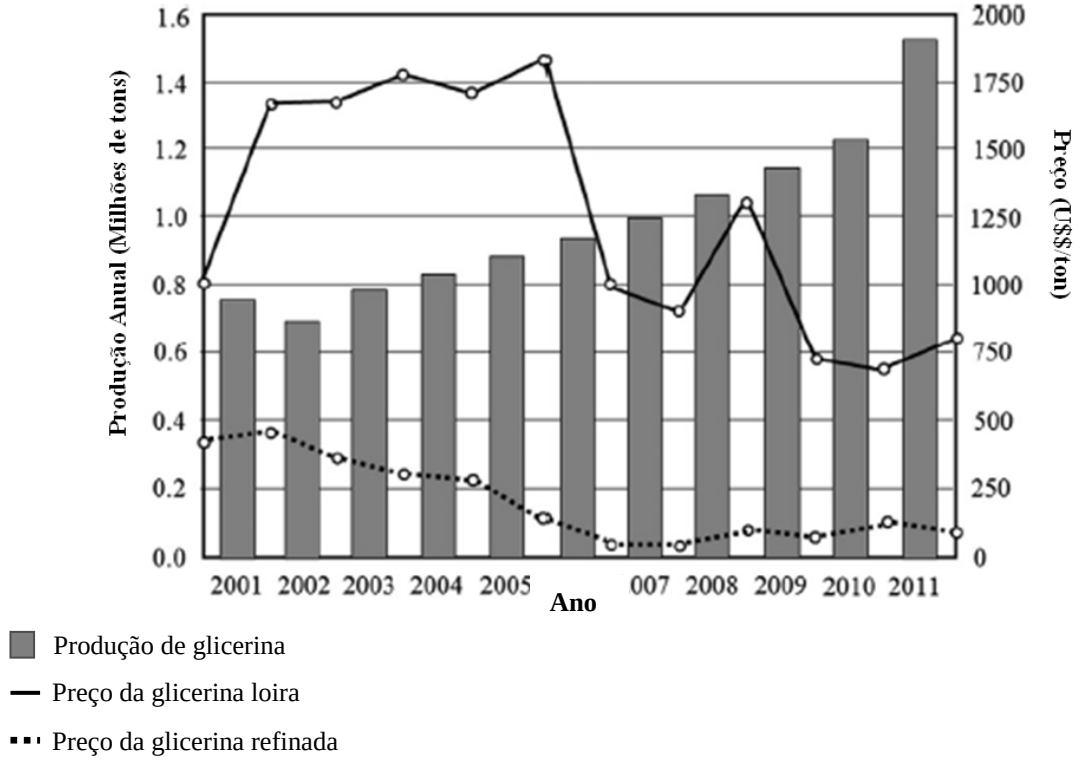


Figura 5 - Projeção global da glicerina. Fonte: Adaptado de QUISPE et al., 2013.

A partir de 2006, a glicerina passou a ser negociada a preços menores. Entretanto, no ano de 2009 houve um aumento pontual em seu preço, acarretando em uma valorização do produto para novos mercados.

Segundo a HBI Energy, a oferta de glicerina cresceu durante a última década porque a produção de biodiesel de primeira geração global foi incrementada, o que indica que a demanda de glicerina refinada tende a aumentar rapidamente, chegando aos 1,3 milhões de toneladas pela produção de epicloridrina e propilenos glicóis usados como anticongelantes.

O consumo de glicerina consistiu em quase três quartos da produção global de três dos principais mercados representados por Europa, EUA e China, chegando, aproximadamente, a um valor de 2 milhões de toneladas em 2010. A demanda de glicerina refinada superou as 400 mil toneladas em 2008 e 500 mil toneladas em 2009.

1.1.3 Glicerina no Brasil

A produção da glicerina não refinada, é maior do que a demanda interna que o país seria capaz de processar em suas diferentes aplicações. Há um excedente muito maior que o consumo nacional e grande parte dessa glicerina produzida é exportada, sendo a China um dos principais clientes. Os preços variam, dependendo das propriedades físico-químicas do produto, dentro de um valor superior a 50 USD por tonelada (ALMEIDA, 2012; RIVALDI et al., 2008).

Em 2015 foram gerados 346,8 mil m^3 de glicerina como subproduto da produção de biodiesel, representando um aumento de 11,2% a mais do que no ano imediatamente anterior. Pode-se observar, na Figura 6, a quantidade de glicerina gerada na produção do biodiesel desde 2006, no Brasil (ANP 2016).

Levando-se em conta esses dados, torna-se necessária a busca de novas alternativas economicamente viáveis para utilização da glicerina com o máximo aproveitamento da sua estrutura molecular para a síntese de outras substâncias, o que poderia contribuir para o sucesso do Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (MOTA et al., 2009).

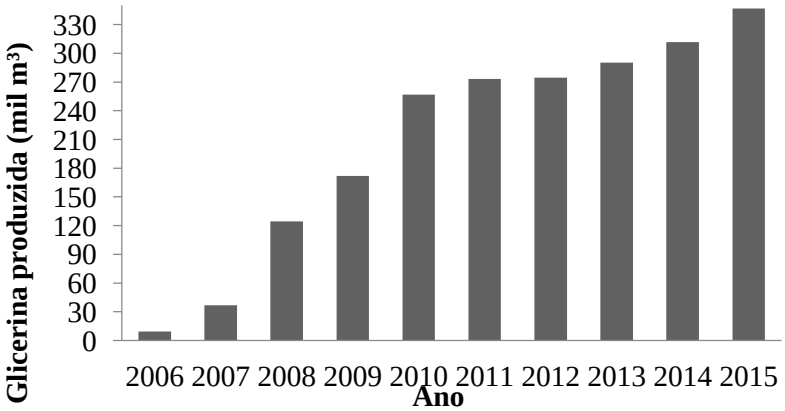


Figura 6 - Glicerina gerada na produção de biodiesel no Brasil 2006-2015. Fonte: ANP 2016.

1.1.4 A glicerina a partir da produção de biodiesel

Segundo Choi (2008), pode-se dizer que a estrutura da glicerina é composta por óleos e gorduras, sendo parte das moléculas dos triglicerídeos. Existem duas formas de ser obtida: uma é a forma natural e a outra por meio sintético. A glicerina produzida por meio sintético, realizada pela empresa alemã Dow Chemical, é pouco relevante se comparada a outras fontes industriais no mundo, de onde é adquirida em sua forma natural.

A glicerina natural é produzida como um subproduto da indústria de biodiesel, indústria de ácidos graxos ou da fabricação de sabão por saponificação. Da forma sintética, a glicerina pode ser obtida a partir de derivados do petróleo por cloração a altas temperaturas, mas gera muitos resíduos que afetam o meio ambiente e esse método já é menos utilizado atualmente (CHOI, 2008).

Detalha-se nesse trabalho a descrição técnica de produção do glicerol por meio natural, enfatizando-se a transesterificação, é foco importante das discussões sobre a solução de nível econômico e ambiental para a produção do biodiesel.

Conforme mostrado na Figura 7, a transesterificação de óleos ou gorduras consiste na reação de diferentes triglicerídeos com um álcool – o qual pode ser metanol ou etanol –, na presença de um catalisador para produzir um novo éster, conhecido como o biodiesel, e tendo a glicerina como subproduto, que se concentra junto ao excesso de álcool e outras impurezas (WANG et al., 2009).

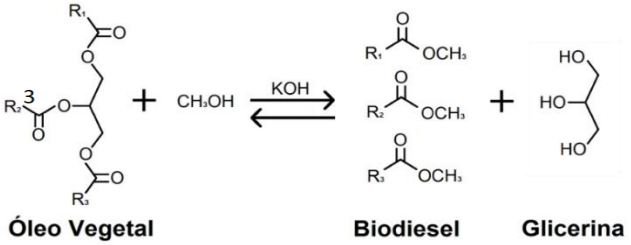


Figura 7 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel (MOTA et al., 2009)

De acordo com Mota et al. (2009), são três etapas consecutivas e reversíveis que acontecem no mecanismo da reação de transesterificação: a formação de monoacilglicerídeos e de diacilglicerídeos como intermediários e, por último, os ésteres simples desejados ou biodiesel. Na primeira etapa, as moléculas dos triglicerídeos são alteradas por ânions do álcool, formando compostos conhecidos como FAME (abreviação inglesa para ésteres metílicos de ácidos graxos); na segunda etapa há uma nova modificação das moléculas de diglicerídeos, produzindo FAME e monoglicerídeos; e, na última etapa do processo, as

moléculas de monoglicerídeos são atacadas por ânions provenientes do álcool, conduzindo novamente à formação de FAME, gerando a glicerina.

A estequiometria indica a presença de três moles do álcool por cada mol de triglicerídeo, porém, como está envolvida uma reversibilidade das reações, é necessário a utilização de um excesso de álcool no meio de reação visando promover um aumento no rendimento dos ésteres. Muitos processos industriais de biodiesel usam uma relação molar 6:1 álcool/triglicerídeo, com um excesso de 100% de álcool. Por cada 100 m^3 de biodiesel produzidos na transesterificação de óleos vegetais obtém-se, aproximadamente, 10 m^3 de glicerina, conforme a estequiometria da reação (OLIVERA et al., 2008).

O processo industrial do biodiesel (Figura 8) consiste em uma primeira fase com a coleta da matéria-prima (sementes oleaginosas ou frutos), seguida pela extração do óleo e, posteriormente, por um pré-tratamento ou refinação, cujas etapas têm variações conforme a origem do óleo. Depois é realizada a reação de transesterificação, em uma segunda etapa, que pode acontecer em reatores contínuos, que funcionam a temperaturas que variam entre a faixa de 60 ºC e 250 ºC, sob pressão de 0,1 a 10 MPa (ELLIS et al.,2008).

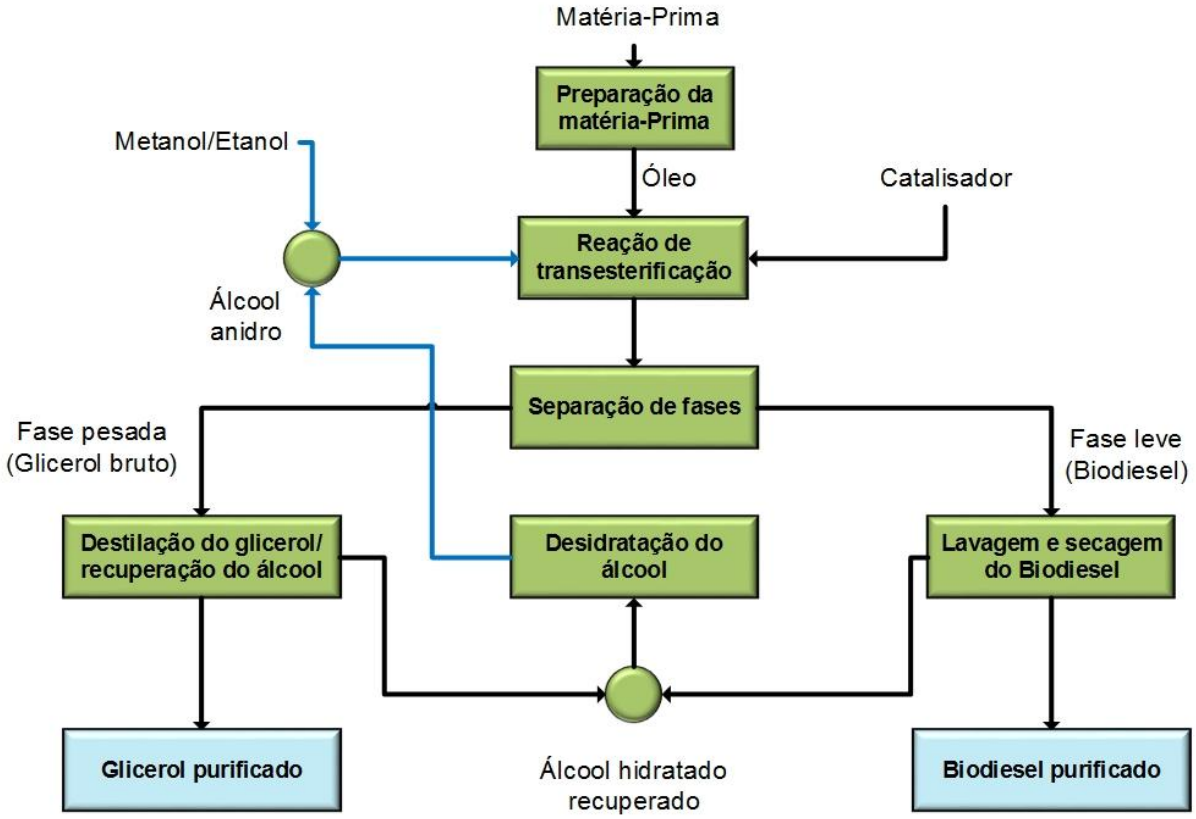


Figura 8 - Etapas de produção de biodiesel e glicerol. Fonte: Adaptado de MARTINHO; VIEIRA, 2015.

Ainda segundo o mesmo autor, no processo é necessária uma neutralização do catalisador, posteriormente, e uma separação da mistura entre os reagentes e produtos

envolvidos, tanto o álcool, quanto o biodiesel e a glicerina que foram formados. Esta etapa de separação é feita com a decantação e colunas de destilação acopladas aos reatores. O biodiesel gerado contém traços de álcool e água, necessitando passar por um processo de lavagem e secagem para ser purificado e, no caso da fração pesada que possui o glicerol, também se utiliza uma etapa para recuperação de álcool.

A composição da glicerina loira oriunda desse processo é de, aproximadamente, 75% de glicerol, 10% de cinzas, 10% de água e 5% de materiais orgânicos (THOMPSON et al., 2006). Desta maneira, em geral, é necessária uma etapa de refino para melhorar a pureza do glicerol e permitir sua utilização em outros processos existentes ou emergentes. São conhecidas três especificações para a refinação da glicerina (glicerina loira, glicerina técnica e glicerina refinada), que dependem das características finais do produto desejado, como é mostrado na Figura 9.

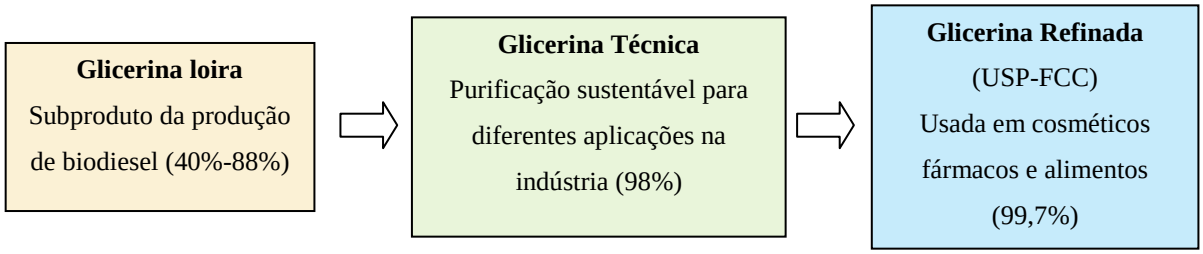


Figura 9 - Tipos de glicerina e sua pureza associada (POSADA et al., 2009).

Na indústria química, a glicerina loira grau técnico pode ser utilizada com algumas restrições, pois não apresenta grau de pureza suficiente em comparação à glicerina que é usada com gorduras animais e vegetais para a indústria alimentícia (Food Chemical Codex, FCC) (KENKEL et al.,2008).

O processo de refino da glicerina loira pode acontecer por diferentes métodos, focando a eliminação dos sabões e sais, tendo em vista que esses sais são as impurezas que mais limitam a utilização da glicerina em outros processos químicos (DA SILVA; MOTA, 2011).

Nessa separação, o uso de membranas e resinas de troca iônica são alternativas capazes de remover o sódio da glicerina aquosa com alta concentração de sais (POTTHATS et al., 2009; CARMONA et al., 2009). No entanto, Monosak et al. (2011) mencionam que o uso de membranas é dispendioso e considera que a utilização de troca iônica não é economicamente viável quando as quantidades de sais são elevadas na glicerina. O custo de regeneração química das resinas é superior quando os sais estão por cima de 5%, pelo tanto, recomenda a metodologia da destilação na purificação. Já Posada e colaboradores (2010)

afirmam que a destilação na glicerina é um processo que demanda elevado consumo energético pela alta capacidade calorífica e sua vaporização.

Existe uma técnica de purificação de glicerina chamada Ambersep BF50, que apresenta menos consumo energético comparada a outras metodologias. Ela elimina grande quantidade de sais e ácidos graxos livres com o princípio de separação cromatográfico, e logo é usada uma etapa de evaporação e cristalização que deixa os sais como cristais. Pode se obter glicerina com pureza de 99,5%, mas para conseguir uma maior pureza em qualidade, de 5 a 10 partes por milhão (ppm) de sais, utiliza-se uma unidade de desmineralização com troca iônica (POSADA et al., 2010).

Outra metodologia de purificação de glicerina é feita com tratamento usando ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este ácido forte faz uma neutralização, gerando uma homogeneização da mistura; em seguida, passa por uns evaporadores contínuos para eliminar o metanol de excesso e, posteriormente, uma centrifugação que separa a glicerina dos ácidos graxos e sais (MENDES, 2012).

1.1.5 Mercado do biodiesel

O biodiesel, como bem foi mencionado, é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, gerados na reação de transesterificação que deve ser misturado a diesel do petróleo. Em comparação ao diesel convencional, o uso de biodiesel como fonte energética poderia reduzir até 78% de emissões de CO_2 na atmosfera, reduzir em 90% as emissões de fumaça e eliminar a emissão de óxido de enxofre que acontece com os combustíveis fósseis (PRAMANIK, 2005).

O efeito de contaminação da atmosfera com gases está relacionado com o processo de motores de combustão interna. Os motores diesel são fontes importantes de NO_x e material particulado, que podem gerar problemas de saúde no ser humano, como doenças cardiovasculares, respiratórias e até câncer, além de contaminarem o ar, a água e o solo, causando alterações no clima do planeta (ONER e ALTUN, 2009). Surge, por esse motivo, a procura pelo desenvolvimento de tecnologias mais limpas que consigam proporcionar benefícios dentro dos quais a disposição dos resíduos e a redução das emissões sejam alcançadas.

Um dos primeiros países que começaram a usar energia limpa e reduções na emissão de CO_2 foi o Brasil. Em 1973, o governo impulsionou a utilização do álcool combustível como alternativa ao uso da gasolina. Já em 1980, a maioria de carros produzidos no país

foram condicionados para utilizar etanol como combustível; mais de 80% de veículos com adequação aos mecanismos dos motores para o uso de álcool foram vendidos em 2003 (SILVA et al.,2009).

O programa de desenvolvimento de tecnologia de biodiesel (PROBIODIESEL) foi criado para atingir a substituição gradual do diesel de petróleo pelo biodiesel, fazendo diferentes pesquisas científicas e tecnológicas no país (GONÇALVES et al. 2009).

Em 2004, o governo federal brasileiro programou a adição de biodiesel ao diesel fóssil (diesel derivado do petróleo) em diferentes porcentagens, começando em 2008, com 3% de biodiesel B3. Em 2009, obrigatoriamente, a porcentagem aumentou para 4% e, depois, para 5%, em 2010 (chamados B4 e B5, respectivamente). Além das metas já alcançadas, existe um planejamento para que no ano de 2020 o Brasil chegue a uma mistura de 20% de biodiesel B20 e de 80% de diesel fóssil (POUSA et al., 2007).

Em 2015, a capacidade nominal de produção de biodiesel no Brasil estava próxima aos 8 milhões de m^3, enquanto a produção nacional esteve em torno de 3,9 milhões de m^3, correspondendo a 53,3% da capacidade total. Comparado ao ano de 2014, a produção foi 15,1% maior. Na Figura 10, pode-se observar a evolução da produção do biodiesel nos últimos anos (ANP, 2016).

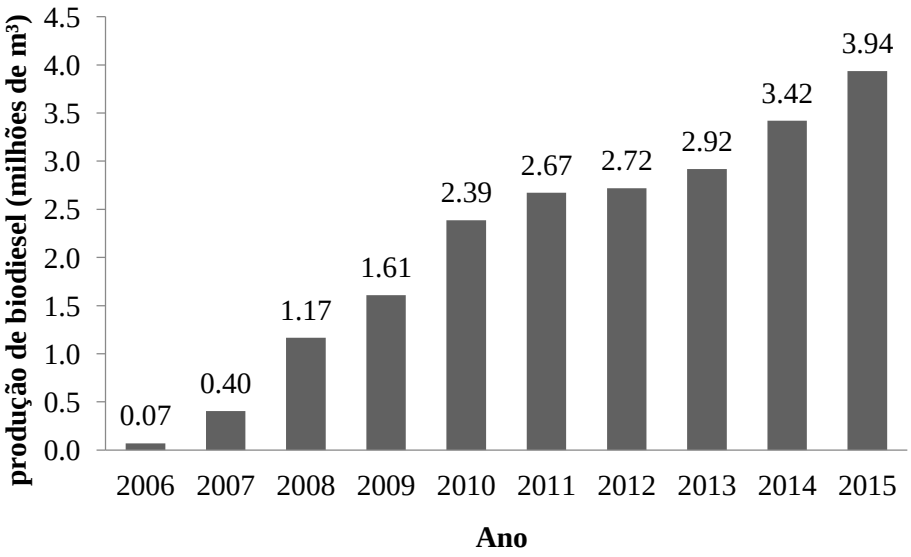


Figura 10 - Evolução da produção de biodiesel 2006-2015 no Brasil. Fonte: ANP, 2016.

1.1.6 Valorização química da glicerina

A glicerina é considerada uma matéria-prima de grande importância para a obtenção de produtos de maior valor agregado e elevado consumo. Ela está classificada como um dos

doze *"top building blocks"*, procedentes da conversão de biomassa, pelo *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) e pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) (WERP et al., 2004).

A estrutura da glicerina é muito similar aos açúcares. Sendo assim, aqueles processos de conversão desenvolvidos para esta substância também poderiam ser aplicados a açúcares oriundos da biomassa. Desta maneira, as tecnologias desenvolvidas para agregar valor à glicerina poderiam beneficiar a projeção de uma planta de biorrefinaria. A glicerina pode ser explorada em uma infinidade de reações, entre elas: eterificação, acetalização, desidratação, oxidação seletiva, pirólise, gaseificação, esterificação, cloridratação, carboxilação, oligomerização seletiva, reforma, entre outras (ZHOU, et al., 2008; BEHR et al., 2008).

A eterificação da glicerina é possível com a utilização de catálise ácida heterogênea (com Amberlyst 15) e produzir ter-butileteres (GTBEs) como aditivos para o diesel (KAARINEN; KLAUSE, 2006).

O processo de acetilação da glicerina é feito para produzir antioxidantes, o glicerol reagindo com aldeídos aromáticos produz acetais aromáticos (SOARES, 2011). Da acetilação com n-alquilaldeídos se obtém produtos aplicados como aditivos do biodiesel, que otimiza suas propriedades. Os melhores resultados da reação foram gerados com butiraldeído (SILVA et al., 2010).

A desidratação da glicerina, por via da catálise ácida na hidroxila secundária, produz 3-hidroxipropanal e, com uma nova desidratação, forma acroleína – pode-se oxidar essa última sob catalisadores de vanádio e molibdênio, para obter ácido acrílico (KAMPE et al., 2007). É possível obter ácido acrílico também por uma única etapa, a partir da glicerina, usando catalisadores mistos (função ácida e oxidante) com a presença de ar (DELEPLANQUE et al., 2010; ULGEN; HOELDERICH, 2010; PESTANA, 2010). Esse ácido é um importante reagente na produção de polímeros absorventes, de adesivos e de tintas.

A oxidação seletiva das hidroxilas da glicerina é capaz de gerar produtos com importante aplicação. Foi pesquisada, por exemplo, a produção de ácido glicérico com a oxidação da glicerina em presença de oxigênio e catalisador de Au/C. (CARRETIN et al., 2004). A transformação da glicerina em gliceraldeído acontece com a utilização de catalisadores suportados com platina. Garcia e colaboradores (1995) obtiveram seletividades do 55% deste aldeído com uma conversão do 90% de glicerina, usando Pt/C como catalisador. Crimina et al. (2006) reportam sobre a oxidação da hidroxila interna do glicerol, que é capaz

de produzir 1,3-di-hidroxiacetona (DHA), substância utilizada como agente em autobronzeadores.

Com a cloridratação pode-se sintetizar epicloridrina que se usa na produção de resinas epóxicas, a esterificação da glicerina leva ao diacilglicerol e o carbonato de glicerol pode ser obtido mediante a reação de carboxilação (PAGLIARIO et al., 2007). Também com a oligomerização, podem ser conseguidos poligliceróis (MARTIN, RICHTER, 2010). A Figura 11 mostra diversas reações químicas de interesse para utilização da glicerina como matéria-prima.

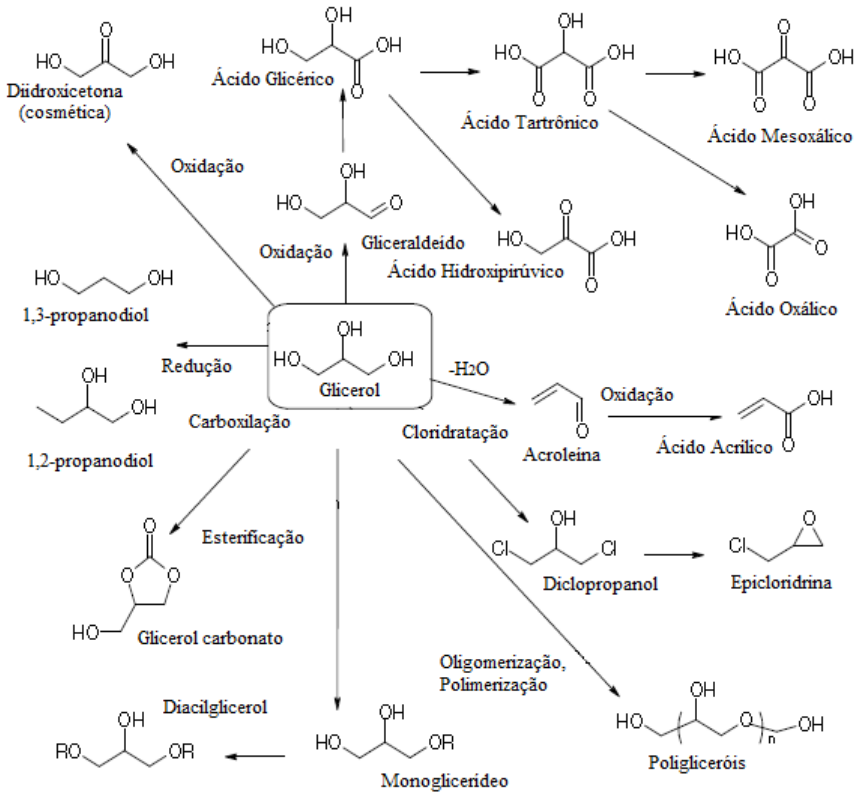


Figura 11 - Esquema com reações de valorização da glicerina. Fonte: Adaptado de DURAN, 2011.

Algumas indústrias do setor da petroquímica e química fina, como a Solvay, Brasken, Archer Daniels Midland, Linde, Ashland, Arkema, Dow Chemical, Cargill, BioMCM, e Huntsman, estão desenvolvendo novas alternativas para a transformação química e biotecnológica da glicerina para manufaturar produtos que, atualmente, provêm de matérias não renováveis, em especial das fontes fósseis. Algumas destas tecnologias estão orientadas na geração de substâncias como o ácido acrílico, pela Arkema; metanol, pela BioMCM; carbonato de glicerina, pela Huntsman; epicloridrina, com a Dow Chemical; o propilenoglicol, pela ADM e a Asland Cargill; produção de H_2, pela Linde; e, atualmente, os desenvolvimentos da Brasken, para produzir propeno (MCCOY, 2009).

Existem outros grupos de pesquisa tentando encontrar rotas biotecnológicas. Algumas delas envolvem a produção de poli-hidroxialcanoatos (PHA), usados na área médica e agrícola (CIESSIELSKI et al., 2010), e a oxidação aniônica da glicerina, para produzir 1,3-diidroxiacetona, utilizada em aplicações cosméticas (ZHENG et al., 2011). O ácido succínico e o ácido cítrico implementados na indústria alimentícia e farmacêutica, também, foram obtidos por uso da biotecnologia (RYWINSKA et al., 2010).

1.2 HIDROGENÓLISE DA GLICERINA

Encontra-se uma diversidade de estudos na literatura sobre a hidrogenólise da glicerina para produção de propanodiol. Muitos desses trabalhos utilizam processos químicos em fase líquida, em sistema de reatores descontínuos com pressão de H_2. Através da alteração das condições reacionais e dos catalisadores podem ser obtidos produtos de hidrogenólise, como isopropanol e propeno.

Recentemente, há uma maior atenção para os estudos feitos em reatores de leito fixo, que funcionam com os reagentes em fase de vapor. O grande desafio é o desenvolvimento de processos contínuos, que operem sob pressões mais baixas. Em geral, as pesquisas que envolvem unidades de leito fixo fazem mais referência às análises comparativas das atividades catalíticas na fase de vapor e ao seu comportamento em relação às reações no meio líquido.

É importante salientar que as condições de reação em cada um desses casos são distintas, seja a temperatura, quantidade de catalisador, pressão e fluxo do hidrogênio, assim como o tempo de reação. A glicerina é um poliálcool de modelo simples; a especificidade estrutural da molécula pela possibilidade de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares existe devido à presença de hidroxilas primárias e secundárias, implicando em uma possibilidade de reações que envolvem ligações carbono-oxigênio.

Várias publicações e inúmeras patentes, em que se usam diferentes catalisadores heterogêneos para a transformação do glicerol, têm sido reportadas por Tanikella e colaboradores. Eles obtiveram etilenoglicol com a hidrogenólise da glicerina em solventes não aquosos e na presença de pelo menos 10% molar de uma base forte, como metóxido de sódio, a temperaturas entre 235 - 315 °C e pressões de 2000 a 7000 psig (TANIKELLA et al., 1983).

Che (1987) desenvolveu um processo para a produção de propanodióis pela reação de glicerol e gás de síntese em solventes orgânicos básicos, na presença de tungstênio e

compostos do grupo VIII na composição do catalisador, em temperaturas entre 100 - 200 °C e pressões entre 500 - 1000 psig, atingindo uma mistura de produtos entre o 1,2 propanodiol e 1,3 propanodiol.

Schuster apresentou a produção de 1,2 propanodiol a elevadas temperaturas (210-220 °C) e altas pressões (295 bar), utilizando glicerina com porcentagens de água de até 20% e com catalisadores metálicos a base de cobalto, cobre, manganês e molibdênio, com a possibilidade de adicionar pequenas porções de poliácidos inorgânicos e/ou heteropoliácidos em quantidades de até 10% com relação ao peso total de catalisador (SCHUSTER, 1997).

A hidrogenólise do glicerol sob condições mais severas pode levar a outros produtos. Casale e Gomez descreveram um método de hidrogenólise da glicerina a propanol utilizando-se de catalisadores de cobre e zinco, em uma pressão de 2175 psi e temperaturas na faixa de 240-270 °C (CASALE; GOMEZ, 1994).

Ludwig e Manfred descreveram outro método para produção de isopropanol, n-propanol, e propanodióis, utilizando-se catalisadores metálicos, contendo cobalto, cobre, manganês ou molibdênio, suportados em um poliácido inorgânico. O rendimento obtido foi de 95%, à pressão de 3625 psi e temperatura de 250 °C (LUDWIG; MANFRED, 1997).

Dasari e colaboradores estudaram a conversão da glicerina em glicóis, utilizando-se catalisadores de níquel, paládio, platina, cobre, e rutênio suportados em carbono. Também, utilizaram um catalisador composto de cobre e cromo. A hidrogenólise do glicerol foi realizada a 200 °C e 13,8 bar de pressão. Os melhores resultados foram com cromito de cobre, conseguindo-se uma conversão de 55% e 85% de seletividade a propileno glicol. O acetol foi também formado em todas as reações, sugerindo-se que ele possa ser um intermediário na hidrogenólise do glicerol a 1,2 PD (Figura 12).

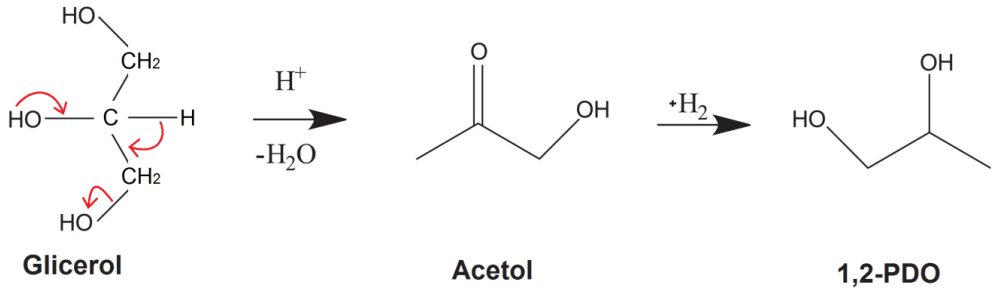


Figura 12 - Esquema do caminho da reação de hidrogenólise de Dasari. Fonte: DASARI et al., 2005.

A proposta para o caminho da reação de hidrogenólise da glicerina envolve duas etapas: a primeira é a desidratação do glicerol com formação de acetol e a segunda envolve a hidrogenação do acetol para formar o 1,2-Propanodiol (DASARI et al., 2005).

Yuan e colaboradores (2010) obtiveram 1,2-propanodiol mediante hidrogenólise de glicerina, sob catalisadores Cu/MgO, preparados por impregnação e co-precipitação. As condições reacionais de 180 °C e 3 MPa de H_2 foram as que apresentaram a melhor conversão e seletividade a 1,2-PDO (YUAN et al., 2010).

Sorin, Zaharia e colaboradores apresentaram uma proposta de avaliação de duas plantas diferentes de hidrogenólise de glicerina. Eles utilizaram um intervalo de 180 a 250 °C, com uma pressão de 10 a 30 bar com hidrogênio, e obtiveram glicóis e outros produtos como acetol, acroleína e álcoois (propanol e metanol). Testaram vários catalisadores, sendo o melhor o cromito de cobre (SORIN; ZAHARIA, 2010).

Gandarias et al. (2010) fizeram testes com um catalisador de Pt suportado sobre SiO_2-Al_2O_3 e descreveram uma proposta de mecanismo bifuncional, em que os centros ácidos localizados na superfície do suporte seriam responsáveis pela desidratação da glicerina, enquanto os centros metálicos catalisariam a hidrogenação do acetol, em 1,2-Propanodiol.

Os mesmos autores sugeriram uma série sucessiva de reações de desidratação do 1,2-propanodiol, dando lugar a produtos como acetona e propanal que, à sua vez, sofrem hidrogenação para formação de 2-propanol e 1-propanol, respectivamente (Figura 13). Também contemplaram a geração de etilenoglicol e metanol, que são hidrogenados, respectivamente, a etano e metano.

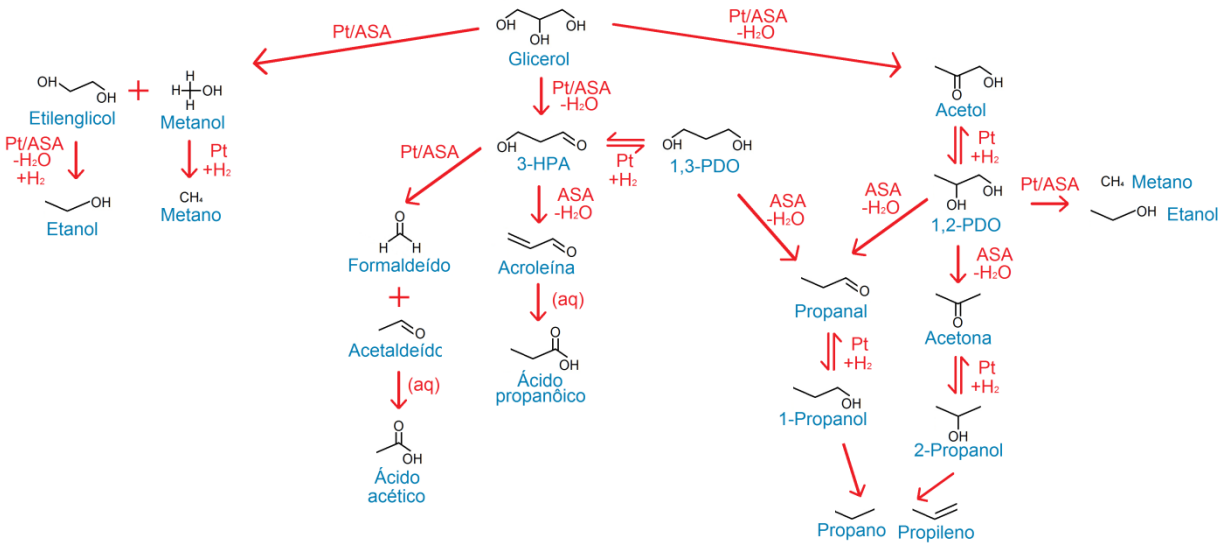


Figura 13 - Esquema da rota da reação de hidrogenólise de glicerina. Fonte: Adaptado de GANDARIAS et al., 2010.

Ryneveld et al. (2011) utilizaram Ni/SiO_2 e Ni/Al_2O_3 como catalisadores na hidrogenólise de glicerina, em fase gasosa e reator contínuo. Foi reportada uma proposta de

caminho de reação (Figura 14), em que a glicerina é degradada a 1,2-Propanodiol, 1,3-Propanodiol, e em álcoois mais simples, como 1-Propanol, 2-Propanol, etanol e metanol.

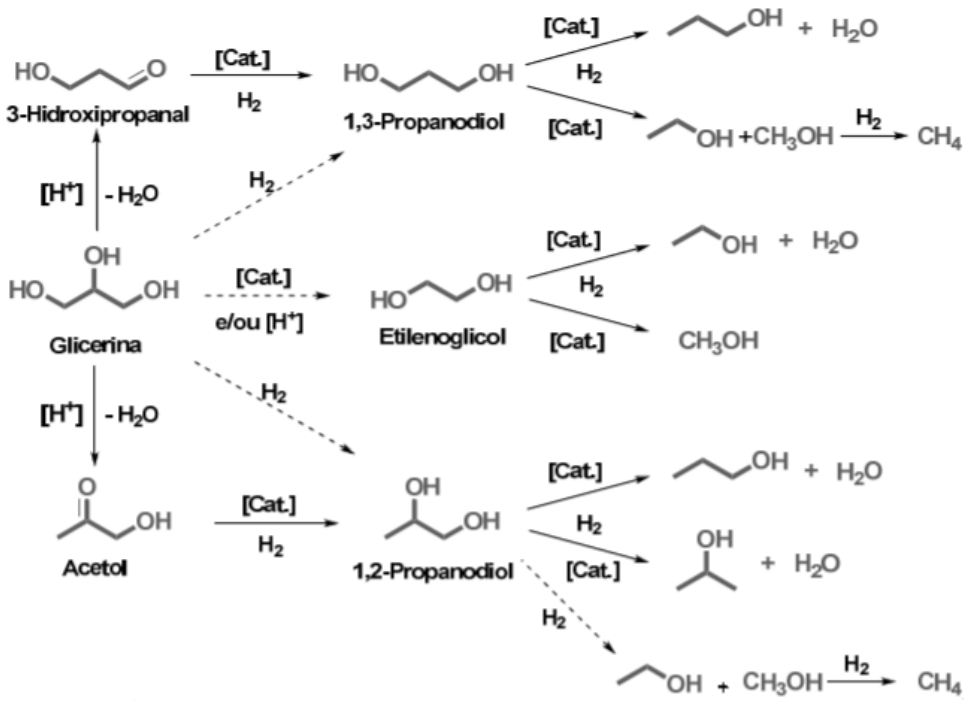


Figura 14 - Esquema de reações consecutivas de hidrogenólise a partir de glicerina. Fonte: RYNEVELD et al., 2011.

Os trabalhos anteriores apresentados não enfatizam a produção do propeno como foco, mas sim em produtos oxigenados, onde é válido analisar que são intermediários para sua formação. No entanto, outros autores fizeram propostas de variantes destas rotas, focados em certos produtos específicos, apesar de não haver consenso qual é a correta.

Na maioria dos estudos, também foi encontrada a ocorrência da formação de outras substâncias que não são intermediárias, mas sim produto da clivagem da ligação C-C na glicerina, como etilenoglicol, acetaldeído, etanol, metanol, etano e metano. O interesse é principalmente na geração de 1,2-Propanodiol e 1,3-Propanodiol, que implica na ideia de que os catalisadores estudados e as condições de operação são bem diferenciadas, e não poderiam, portanto, funcionar seletivamente para a geração do propeno.

1.2.1 Hidrogenólise da glicerina para propeno

O grupo de pesquisa LARHCO/UFRJ, começou a desenvolver diferentes ensaios com catalisadores metálicos, suportados em carvão ativo, para a hidrogenólise da glicerina, sendo este o ponto de partida deste trabalho. Inicialmente foram explorados o paládio e o rutênio, e

as variáveis utilizadas foram a temperatura com uma faixa de 225 °C a 325 °C, e razão molar de H_2/glicerina que variou de 60:1 a 240:1; à pressão de H_2. A massa de catalisador e a carga de glicerina injetada foram mantidas constantes (GONÇALVES, 2012).

Em todos os testes catalíticos com esses metais, as conversões da glicerina foram de 100%, enquanto a seletividade dos produtos estivera mais favorecida para hidrocarbonetos leves, onde a temperatura foi a variável que mais influenciou. Propano, etanol, acetaldeído e etilenoglicol, foram os outros compostos mais encontrados em vários dos ensaios realizados. Essa mesma pesquisa, posteriormente, teve como objetivo encontrar um catalisador com uma alta seletividade para o propeno. Por isso, utilizaram-se novos metais de transição suportados em carvão ativo, que nesse caso foram Ni, Cu, Zn e Fe junto ao Mo, como catalisadores bimetálicos.

Foram usados ainda os quatro catalisadores bimetálicos, utilizando-se para cada um deles as mesmas condições de operação, com um fluxo de H_2 de 40 mL/min e uma relação molar de 120:1 do H_2 e glicerol, usando 50 mg do catalisador. A primeira observação importante com os resultados desses ensaios catalíticos (Figuras 15, 16, 17 e 18) é que a conversão da glicerina durante o tempo de corrida se manteve em valores de 100% ou próximos desse patamar, o que confirma que os quatro catalisadores não sofreram desativação no período avaliado de 90 minutos (GONÇALVES, 2012).

Foi feita uma comparação entre os quatros resultados experimentais a partir desses catalisadores, indicando que o produto propeno, como foco da pesquisa, apresentou melhor resultado de seletividade de 80% para o catalisador de Fe-Mo/CA (Figura 18). Assim, os próximos desenvolvimentos com subprodutos foram feitos com esse material como agente catalítico.

Em geral foi relatado nesse trabalho de Gonçalves (2012) que o catalisador Ni-Mo/CA tem uma tendência a ser mais seletivo no sentido de formar propano (Figura 15). Este catalisador tem baixa atividade para a quebra de ligação C-C da glicerina.

A respeito desses resultados com Ni, cabe citar que esse metal já é conhecido por ser capaz de ativar moléculas de hidrogênio e por isso é usado como catalisador de hidrogenação, embora a atividade de hidrogenação seja geralmente menor do que a de outros metais como os nobres (Pt, Pd, Rh e Ru). Um estudo realizado por Li e colaboradores (2010) mostra que a adição de NiO sobre carvão ativo incrementa a acidez do catalisador e melhora a desidratação e hidrogenólise de sorbitol. Nesse estudo concluiu-se que o aumento na atividade catalítica está apoiado na elevada dispersão das espécies de NiO sobre a superfície externa do CA, e que esta disposição permite uma maior interação entre o sorbitol e o NiO/CA.

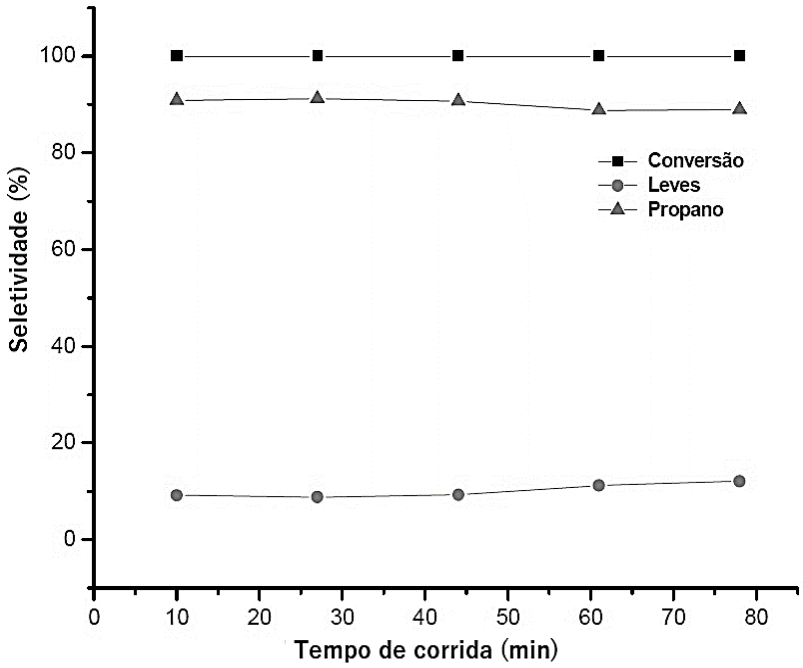


Figura 15 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com níquel (Ni-Mo/CA) em variação com o tempo. (300 °C, Fluxo H_2 40 mL/min., razão molar H_2/glic. 120:1, fluxo glicerol de 0,06 mL/h, massa cat. de 0,05 g , WHSV=5,4 h^{-1}). Fonte: GONÇALVES, 2012.

Na Figura 16, foi demonstrado que utilizando o Cu-Mo/CA como catalizador foi possível a produção de propano, mas com uma seletividade menor comparada ao Ni. Já para a geração de outros produtos como o acetol e os álcoois de três carbonos, esse catalisador bimetálico se mostrou mais relevante. Da mesma forma que o Ni-Mo/CA, o Cu-Mo/CA também possuiu uma baixa atividade para a clivagem da ligação C-C, mantendo-se os três carbonos da glicerina inicial nos produtos.

Na Figura 17, o produto de maior proporção entre aqueles formados usando o catalisador Zn-Mo/CA foi o acetol, seguido pelos 2-Propanol e 1-Propanol. Isto pode indicar que o Zn-Mo/CA tivera uma maior atividade ácida do que metálica. Assim como o Ni-Mo/CA e o Cu-Mo/CA, este catalisador teve baixa atividade para com a clivagem C-C.

Por outro lado, foi possível determinar uma seletividade alta do propeno com a utilização do Fe-Mo/CA como catalisador. O catalisador Fe-Mo/CA também apresentou baixa atividade para clivagem da ligação C-C e elevada atividade para a desidratação-hidrogenólise da glicerina (Figura 18). Os valores de seletividade menores a 10% chamados "leves" correspondem a quantidades baixas de acetol, etano e metano formados na reação.

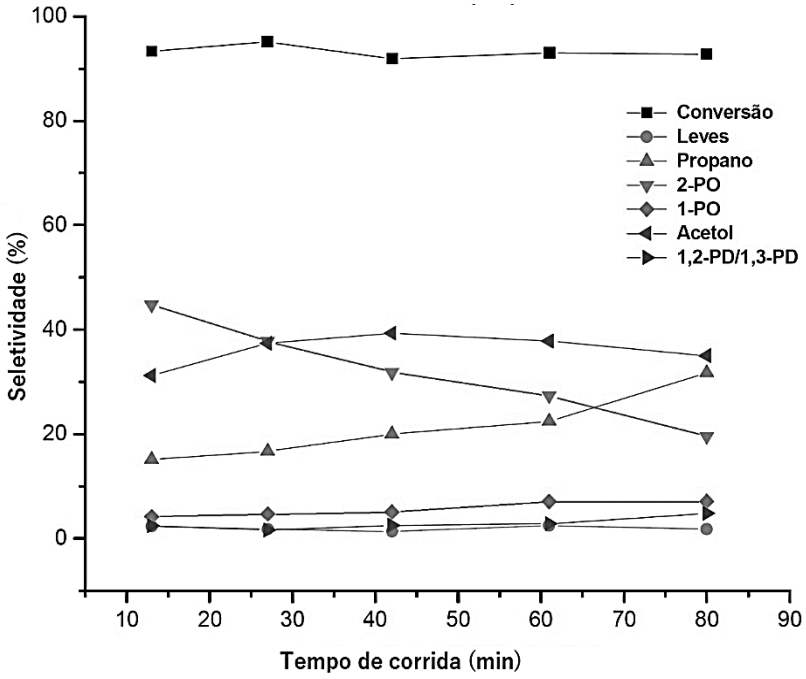


Figura 16 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com cobre (Cu-Mo/CA) em variação com o tempo. (300 °C, Fluxo H_2 40 mL/min, razão molar H_2/glic. 120:1, fluxo glicerol de 0,06 mL/h, massa cat. de 0,05g , WHSV=5,4 h-1) (1-PO=1-propanol, 2-PO=2-propanol, 1,2-PD=1,2-propanodiol, 1,3-PD=1,3-propanodiol). Fonte: GONÇALVES, 2012.

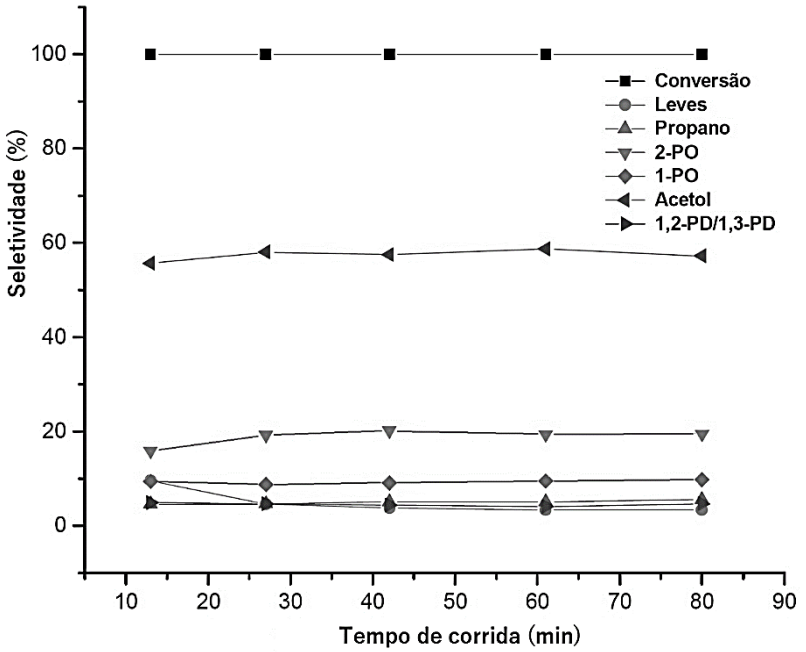


Figura 17 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com zinco (Zn-Mo/CA) em variação com o tempo. (300 °C, Fluxo H_2 40 mL/min, razão molar H_2/glic. 120:1, fluxo glicerol de 0,06 mL/h, massa cat. de 0,05g, WHSV=5,4 h^{-1}). Fonte: GONÇALVES, 2012.

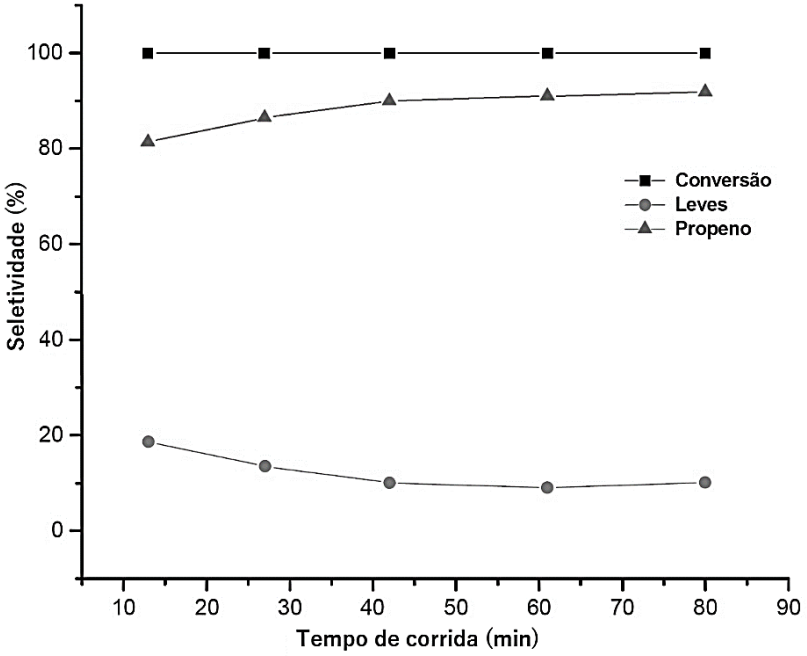


Figura 18 - Conversão de glicerina e seletividade dos produtos com ferro (Fe-Mo/CA) em variação com o tempo. (300 °C, Fluxo H_2 40 mL/min, razão molar H_2/glic. 120:1, fluxo glicerol de 0,06 mL/h, massa cat. de 0,05g , WHSV=5,4 h^{-1}). Fonte: GONÇALVES, 2012.

No trabalho do Yu e colaboradores, estudou-se uma proposta que de obtenção de propeno a partir da glicerina em duas etapas, para depois integrar os dois processos com um catalisador dual. A primeira etapa foi a hidrogenólise do glicerol na formação do 1-Propanol, e a segunda etapa uma desidratação deste intermediário para obter o propeno (Figura 19).

Na primeira etapa esses autores conseguiram a hidrogenólise do glicerol para 1-Propanol, com diferentes catalisadores, baseados na variação do suporte para o Irídio (Alumina, TiO_2, SiO_2, Carbono e ZnO_2); depois, fizeram uma variação de metais de transição nobres usando-os como suporte ao ZnO_2 (Rh, Pd, Ir, Pt e Ru). Em um reator Parr, nas condições de 250 °C, pressão de 5 MPa de H_2 e glicerol aquoso a 10% com 1% de Ir/ZnO_2, encontraram a conversão total do material com um rendimento de 94% a 1-Propano.

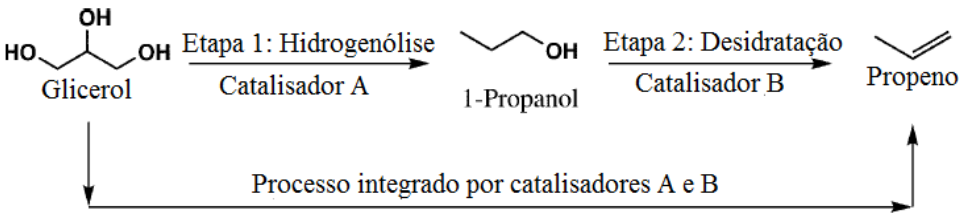


Figura 19 - Esquema da proposta de pesquisa para a conversão da glicerina para propeno. Fonte: Adaptado de YU et al., 2014.

Na segunda etapa, em testes separados foram empregados diversos catalisadores sólidos ácidos para a desidratação do 1-propanol (HZSM-5, SAPO-34, MCM-41 e Al_2O_3). A partir daí foi encontrado que a zeólita HZSM-5 funcionava melhor na conversão do 1-Propanol, em um reator continuo empacotado com 2 g de catalisador (YU et al., 2014).

Complementarmente, o estudo de Zacharopoulou e colaboradores (2015) foi focado sobre a produção de propeno a partir de glicerina, dessa vez utilizando catalisadores de Fe-Mo sobre uma variação de suportes de carvão ativo. O produto principal obtido foi o propeno e também outros subprodutos como 2-propenol, n-propanol, 2-propanol e propilenoglicol.

No trabalho supracitado, foi variada a técnica de calcinação do carvão ativo com ar e nitrogênio, conseguindo melhores resultados utilizando 300 °C na reação, com uma pressão de 8.0 MPa de H_2 em um reator Parr [no LARHCO foi usado um reator contínuo a pressão atmosférica]. A conversão da glicerina superou o 88% e a seletividade do propeno foi 76% após 6 horas de reação. Os autores também demonstraram que somente o Mo suportado no carvão ativo apresenta bons resultados para a obtenção do propeno, com uma seletividade do 70%, mas uma conversão de glicerol menor (ZACHAROPOULOU et al., 2015).

Sendo assim, nesse trabalho entendeu-se como importante os catalisadores de Fe-Mo em carvão ativo estarem sintetizados por uma combinação das técnicas de impregnação e coprecipitação dos metais no suporte de carvão, tal qual foi feito no procedimento de preparo desenvolvido por Gonçalves (2012), aproximando-se também da proposta de Zacharopoulou et al. (2015).

1.2.2 Análise termodinâmica de reações com glicerina

Dentre os trabalhos que abordam uma análise termodinâmica das reações com glicerina, especificamente para a hidrogenólise, destaca-se o estudo de Ouyang e colaboradores (2011) que realizaram a análise termodinâmica de hidrogenação *in situ* em fase líquida de glicerol para a síntese de 1,3-propanodiol. Nessa pesquisa, considerou-se a lei de contribuição de grupos funcionais de Constantinous e Rozicka-Domalski para estimar os parâmetros termodinâmicos das substâncias envolvidas. Tal trabalho se baseou na combinação da reforma do glicerol e da hidrogenação catalítica do glicerol. Seus resultados sugeriram que a reforma aquosa de glicerol é um processo endotérmico, enquanto a hidrogenólise é um processo exotérmico. Os resultados sugeriram também, conforme a análise do sistema em equilíbrio, que os requerimentos para a catálise devem proporcionar

alta seletividade garantida no 3-hidroxipropanal como intermediário e uma alta produção de hidrogênio na reforma aquosa do glicerol (OUYANG et al., 2011).

Já os pesquisadores Zakaria e Amim (2012) fizeram um estudo sobre a termodinâmica da conversão de glicerol a olefinas. No entanto, foi proposto que a reação deveria acontecer por reforma de vapor. Para seus cálculos, utilizaram o software HSC Chemistry a fim de determinar as propriedades termodinâmicas das reações envolvidas, realizando uma simulação para cada reação química proposta. Pela análise termodinâmica verificou-se que a produção de hidrogênio apresentou maior seletividade se comparado ao etileno, e que a formação de olefinas poderia ser melhorada em presença de catalisador.

1.3 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Os catalisadores em geral são caracterizados através da análise textural pelo procedimento desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET), para a obtenção de área, com a redução a temperatura programada (TPR), difração de raios X (DRX) e espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

1.3.1 Determinação da área específica - BET

A técnica consiste na determinação da área específica, que permite estudar as eventuais alterações texturais depois de fazer a impregnação dos metais de transição sobre o carvão ativo. Por meio da fisisorção em multicamada de gases adsorvidos sobre una superfície de uma amostra em pó é determinada a área específica. A amostra sofre um aquecimento para eliminar a umidade, depois é esfriada e o gás (normalmente são inertes tais como N_2 ou nobres) é colocado em contato com o sólido a uma temperatura fixa e pressão parcial variável.

Gonçalves (2012) realizou análises para o carvão ativo (CA) puro; e quando a ele foram adicionados: o molibdênio em forma de óxido e, também quando foram feitas variações com o segundo metal, no caso Fe, Ni, Cu e Zn.

Em seus resultados foi possível determinar a área específica do carvão ativo puro de 813 m^2/g. Depois de a ele ter sido adicionado Mo para gerar o catalisador base de preparo, o valor caiu a 333 m^2/g. Para os catalisadores bimetálicos, verificaram-se valores de 224 a 291 m^2/g (Tabela 2).

Verificou-se que depois da impregnação há uma deposição dos óxidos metálicos nos poros do suporte, gerando um bloqueio progressivo da superfície, implicando em uma

diminuição dessa área específica, Derakhsi e colaboradores (2009) relataram boa impregnação do Mo sobre o carvão ativo em uma faixa de 2-3 de pH. Com o aumento do pH, verificou-se diminuição da capacidade de adsorção das partículas de tamanho grande no carvão ativo e aumento da capacidade de adsorção das de menor tamanho.

Tabela 2 - Caracterização textural dos catalisadores. Fonte: GONÇALVES, 2012.

CATALISADOR	ÁREA SUPERFICIAL (m^2/g)	VOLUME DE PORO (cm^3/g)
Carvão Ativo (CA)	813	0,66
Mo/C.A. (Sem lavagem)	333	0,26
Fe-Mo / CA	275	-
Ni-Mo / CA	291	-
Cu-Mo / CA	224	-
Zn-Mo / CA	291	-

O carvão ativo deve passar por um processo de ativação física e química. Em pesquisas de impregnação desse material foi demonstrado que, com a ativação térmica, acontece diminuição ou incremento do volume de microporos dependendo da origem e da composição do material de origem do carvão. Por exemplo, a partir da ativação com ácido foi observado um incremento do raio médio equivalente e um decrescimento do volume de microporos (KLOUBEK, 1981; ALVIM-FERRAZ; GASPAR, 2003).

A literatura mostrou que no processo de transporte de molibdênio em sua impregnação na superfície dos poros, a água contribui com o transporte das espécies aniônicas do metal, levando-se em conta que o óxido MoO_3 tem uma baixa solubilidade em água. O pH ácido contribui para que o MoO_3 seja adsorvido nos sitos ácidos, como explicado em alguns estudos (ZDRAZIL, 1994; HILLEROVA, 1996).

1.3.2 Redução dos catalisadores com temperatura programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica que permite detectar e caracterizar os precursores óxidos das espécies metálicas presentes nos catalisadores suportados e, também, a temperatura mínima à que devem sofrer o tratamento de redução.

Geralmente, os catalisadores são um sistema complexo constituído por vários componentes ativos depositados sobre um suporte, o qual pode ser inerte ou não. A superfície ativa pode aumentar várias vezes conforme a textura do suporte, enquanto os componentes ativos regularmente conservam sua atividade catalítica.

A técnica consiste na determinação do consumo de gás hidrogênio que passa sobre uma amostra do catalisador, submetida a um processo térmico e por meio da quantidade de

dispêndio do gás, se determina o perfil de redução do metal. É possível analisar as diferentes espécies óxidos precursoras, formadas no aquecimento, conforme a posição relativa dos picos de redução.

Gonçalves (2012) também apresentou dados acerca da redução dos óxidos das espécies metálicas presentes nos catalisadores suportados fazendo uso da técnica de redução a temperatura programada (TPR). A Figura 20 apresenta a caracterização de TPR para cada um dos catalisadores usados na pesquisa.

Em estudos de TPR feitos com a espécie de molibdênio livre sugeriram que a redução de MoO_3 promove consumo de H_2 em temperaturas próximas a valores de 440 °C e 740 °C, consumo realizado em duas etapas: o MoO_3 reduz-se a MoO_2, em uma primeira fase; e o MoO_2 reduzindo-se a Mo, na segunda (ARNOLDY et al., 1985; BRITO et al., 1989).

Em contraste ao observado no catalisador de Mo/CA (Figura 20) do trabalho de Gonçalves (2012), que apresenta um pico definido na região aproximada dos 590 °C, Kugler e colegas mencionaram que após as espécies de Mo estarem impregnadas no carvão ativo, elas se tornam mais difíceis de serem reduzidas. (KUGLER et al., 2000).

Esse pico de 590 °C encontrado para o Mo/CA pode estar relacionado com a redução de espécies MoO_3 e MoO_2 que inicia em 545°C e se estende até 700 °C, conforme descrito por Brito (1989) e colaboradores em sua pesquisa. Ao verificar a Figura 20, tanto o Fe-Mo, Cu-Mo e Zn-Mo compartilham iteração de sinal similar ao Mo/CA, o que não ficou observado para Ni-Mo.

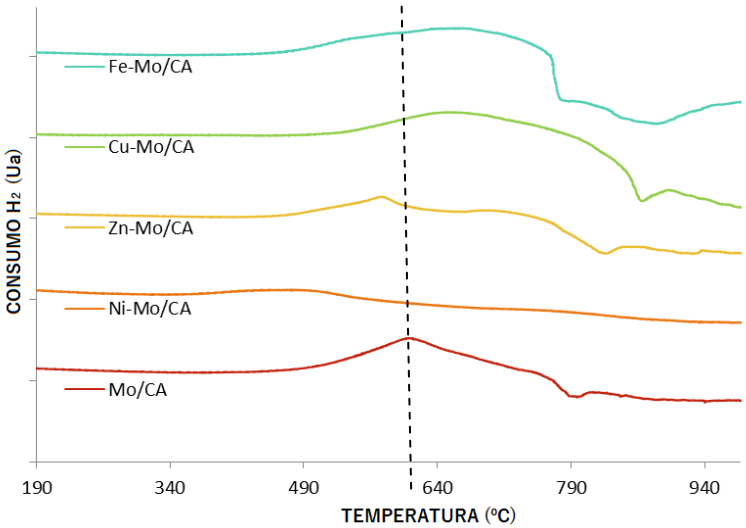


Figura 20 - Caracterização TPR para os catalisadores. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Verificou-se para o Fe-Mo alargamento do pico a partir de 480 °C até 700 °C, corroborando com algumas pesquisas feitas para o processo de Fischer-Tropsch na obtenção

de combustíveis líquidos com o mesmo catalisador. Esta interação corresponde inicialmente às espécies de Fe_2O_3, Fe_3O_4 e Fe_2MoOx, que se reduzem entre 400 °C a 500 °C, e logo a espécie Fe_2Mo_3, junto às antes mencionadas de MoO_3 e MoO_2, se reduzem entre 500 °C a 650 °C (MA et al., 2006; QIN et al., 2011).

Foi encontrado na bibliografia sobre o Cu-Mo (ZHAO et al., 2009) a ocorrência da redução de CuO e $CuMoO_4$ inicialmente. No entanto, não se fizeram muitos pronunciados acerca desta caracterização. Posteriormente, deve acontecer a redução das espécies MoO_3 e MoO_2 pela mesma faixa de temperaturas entre 500 °C e 700 °C, como corroborado na Figura 20.

No perfil do catalisador de Zn-Mo (Figura 20), foi observado o mesmo alargamento entre 490 °C e 640 °C, em que as espécies ZnO e $ZnMnO_4$ deveriam ser reduzidas numa faixa imediatamente anterior, que não foram identificas com a resolução do perfil.

Já o catalisador de Ni-Mo, apresentou um pico definido entre a região 340 °C e 500 °C (Figura 20). Esses resultados podem ser corroborados com a reportada redução das fases de NiO e $NiMoO_4$, presente no trabalho de pesquisa feito por Ho e Chou (1995).

1.3.3 Difração de raios X

Uma das principais aplicações desta técnica consiste na identificação qualitativa de compostos cristalinos. A técnica é aplicada com a finalidade de elucidar a estrutura cristalina das diferentes amostras (catalisadores frescos e usados, precursores, amostras calcinadas). Também é possível determinar o tamanho médio de partícula das fases cristalinas usando-se a equação de Scherrer.

Quando um material é exposto a emissões de raios X de comprimento de onda determinado, os raios difratados nas camadas de átomos geram um padrão de picos que é característico desse material. Cada altura de picos obtidos é dependente do grau de cristalinidade do material e da quantidade.

A intensidade do raio difratado é fornecida pela altura de pico e o espaçamento do arranjo cristalino pelo ângulo de difração. Na amostra é feita uma varredura por variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios X. Aqueles feixes em ângulos em que a difração é construtiva são detectados e delineados em um difratograma, em que se relaciona a intensidade do sinal refletido pelo material com o ângulo θ definido.

A identificação de diferentes fases cristalinas de materiais, é feita mediante à colaboração de diversos estudos descritos na bibliografia que forneceu padrões comparativos, que estão registrados no banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction).

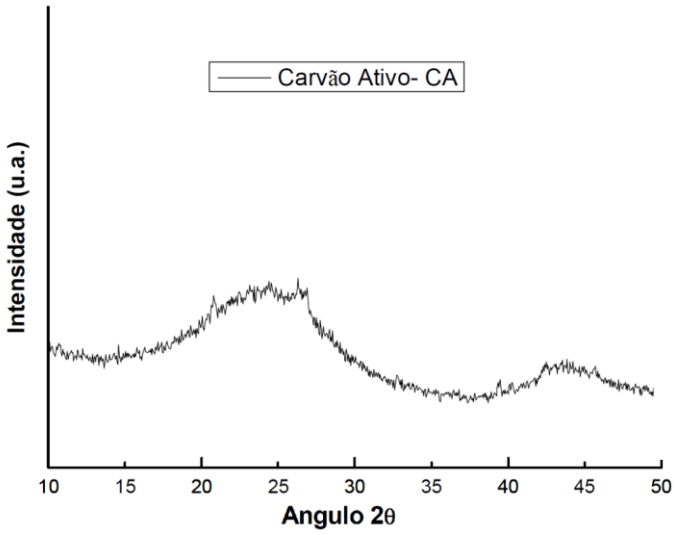


Figura 21 - Difração de raios X do carvão ativo. Fonte: GONÇALVES, 2012.

No trabalho do autor supracitado, a base para o preparo dos catalisadores bimetálicos foi o Mo impregnado no carvão ativo, que produziu um difratograma de raios X desse material da Figura 22. Foram observados vários picos bem definidos, com as seguintes atribuições em 2θ: 26º, 37º, 41º, 50º, 53º, 60º, 67º, e 79°. Nesses valores confirma-se que a maioria das espécies cristalinas com os sinais mais intensos e definidos são compostas de MoO_3 e MoO_2. Outras fases pouco definidas sugerem a presença de espécies de Mo_3C_2 e MoC, que demonstraram a interação do átomo de molibdênio com o suporte.

Os perfis desses resultados foram comparados com o difratograma de referência do MoO_3 com a respectiva ficha (JCPDS nº. 21-0569). Também se observou que os resultados encontrados por GONÇALVES, 2012 foram bastante próximos aos perfis obtidos da redução de MoO_3 e impregnação de Mo em carvão ativo pelo método lama, para obtenção de catalisadores de hidrodessulfurização. Catalisadores esses descritos em outros estudos com materiais da mesma natureza. (HILLEROVA e ZDRAZIL, 1996; KALUZA e ZDRAZIL, 2001; DELPORTE, MEUNIER et al., 1995).

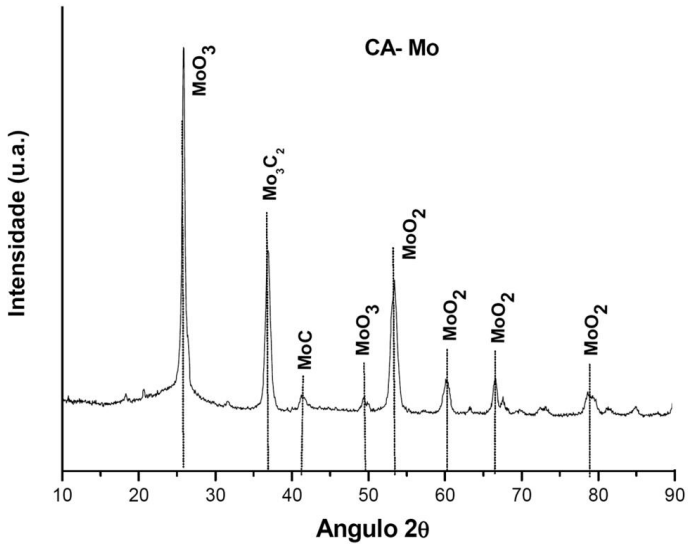


Figura 22 - Difração de raios X do catalisador de Mo/CA. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Nesse trabalho de Gonçalves (2012) foi também observado o difratograma do catalisador Fe-Mo/CA (Figura 23), onde coincidiram os vários picos presentes com o difratograma do Mo/CA. Assim demonstrou-se que alguns picos do perfil do catalisador bimetálico pertenceram às espécies cristalinas de MoO_3 e MoO_2. Sobretudo os picos definidos com as seguintes atribuições em 2θ: 26º, 32º, 33º, 37º, 53º, 60°, 67º e 79º. Alguns desses valores confirmam as mesmas fases cristalinas encontradas, contendo Fe_2O_3, Fe_3O_4, Fe_2MoOx e servem de evidência da formação da liga Fe_2Mo_3.

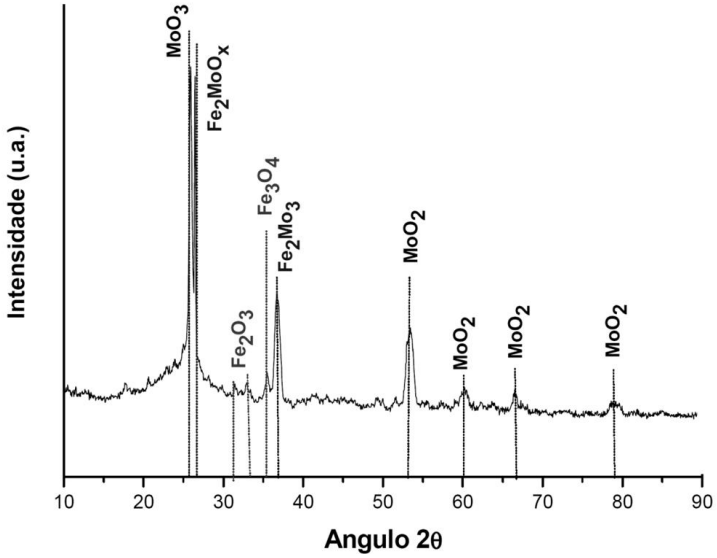


Figura 23 - Resultados da difração de raios X dos catalisadores de Fe-Mo/CA. Fonte: GONÇALVES, 2012.

As fases do difratograma do catalisador Fe-Mo/CA encontradas nesse trabalho, foram similares aos resultados de DRX apresentados nos trabalhos em que amostras de catalisadores de Fe-Mo/CA foram utilizadas em reações de obtenção de combustíveis líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch e hidrotratamento (MA et al., 2006; PUELLO-POLO; BRITO, 2008).

1.3.4 Espectrometria de fluorescência de raios X

É uma técnica microanalítica, que permite analisar qualitativa e quantitativamente elementos compreendidos entre Na (Z=11) e o U (Z=92). Baseia-se no estudo das emissões de fluorescência de raios X, gerados depois da excitação de uma amostra mediante uma fonte de raios X.

Os raios X podem provocar a expulsão de elétrons internos dos elementos que absorveram a radiação. Ao caírem os elétrons externos nos buracos criados, uma radiação X de fluorescência é produzida, de comprimento de onda maior do que a incidente, característica dos elementos que a produziam. A incidência da emissão de fluorescência depende diretamente da concentração do elemento presente na amostra.

Na literatura, a relação Metal/Molibdênio no catalisador é determinada de acordo com uma formulação utilizada para alguns catalisadores industriais que possuem molibdênio em sua composição; entre eles, aqueles utilizados nas reações de oxidação de hidrocarbonetos, hidrogenação de alquenos e, também, os catalisadores de hidrotratamento (LI et al., 2003). Segue a devida fórmula:

$$Relação\ atômica = \frac{Quant.\,de\ metal\ (Fe, Ni, Cu\ ou\ Zn)}{Quant.\,de\ metal\ (Fe, Ni, Cu\ ou\ Zn) + Quant.\,de\ Mo}$$

Gonçalvez (2012), no preparo dos seus catalisadores bimetálicos, manteve uma relação metal/(metal+Mo) igual a 0,4. Na Tabela 3, foram apresentadas as composições químicas das amostras preparadas, determinadas, por sua vez, por fluorescência de raios-X. Nessa tabela, os resultados são expressos em base isenta de carbono (suporte).

Os resultados desse trabalho de Gonçalvez (2012, considerando a quantidade de carvão no balanço, demonstraram que os percentuais de Mo e do segundo metal (Ni, Zn, Cu e Fe) atingiram em média 2% de Mo e 1% do segundo metal utilizado (de massa total); a soma dos dois metais impregnados no carvão ativo não ultrapassava 3% em cada catalisador.

Na análise química dessa literatura, também se observaram quantidades detectáveis de elementos como silício, cálcio, titânio, alumínio e ferro. Essa observação considerou a quantidade de carvão nas amostras e revelou a permanência dos óxidos desses metais no suporte.

Tabela 3 - Resultados de FRX nos catalisadores. Fonte: GONÇALVES, 2012.

	Fe-Mo/CA		**Ni-Mo/CA**		**Cu-Mo/CA**		**Zc-Mo/CA**	
Relação atômica	**Teórico**	**Real**	**Teórico**	**Real**	**Teórico**	**Real**	**Teórico**	**Real**
M/(M+Mo)=	0,4	0,32	0,4	0,37	0,4	0,33	0,4	0,35
Quantidade		%		%		%		%
Metal=M	**Mo**	64,5	**Mo**	59,5	**Mo**	63,6	**Mo**	61,5
	Fe	30,2	**Ni**	34,8	**Cu**	31,0	**Zn**	33,3
	Si	4,1	**Si**	4,2	**Si**	4,0	**Si**	3,9
	Ca	0,35	**Ca**	0,4	**Ca**	0,38	**Ca**	0,37
	Al	0,45	**Al**	0,37	**Al**	0,4	**Al**	0,36
	Ti	0,4	**Fe**	0,22	**Fe**	0,2	**Fe**	0,2

Para os catalisadores contendo níquel e zinco, a relação teórica das concentrações dos metais nos catalisadores foi mais próxima às planejadas. Para os catalisadores contendo ferro e cobre, as relações atômicas ficaram mais abaixo das desejadas. A menor quantidade de ferro e cobre pode ter ocorrido por erros na etapa de preparo, durante o processo da filtração, resultando no escape da massa de catalisador em conjunção com água deionizada.

1.4 PROPENO

O propeno consiste em uma olefina leve constituída por três carbonos, com fórmula química $CH_2{=}CHCH_3$. Trata-se de um composto químico incolor, inodoro e um gás muito volátil em condições atmosféricas e, portanto, é comum armazená-lo como líquido sob pressão em condições criogênicas para facilitação de seu transporte e disposição nesse estado. Suas propriedades mais relevantes são descritas na Tabela 4.

A química desse hidrocarboneto está determinada pela presença de uma dupla ligação entre os átomos de carbono e também pela presença de átomos de hidrogênio alélico. Quando um desses hidrogênios é abstraído, o radical alila resultante fica estabilizado por ressonância.

As principais reações químicas do propeno são reações de adição eletrofílica, de substituição e polimerização.

Tabela 4 - Propriedades do propeno. Fonte: NIST, 2017.

PROPRIEDADES	UNIDADES	VALOR
Temperatura normal de ebulição	°C	-47,7
Temperatura de fusão	°C	-185,3
Temperatura crítica	°C	91,8
Pressão crítica	MPa	4,47
Massa molecular	g/mol	41,1
Pressão de vapor a 20 °C	hPa	10.200
Concentração permitida no uso	Ppm	500
Limites de explosão no ar	%vol	2,2 - 10,0

A produção do propeno é dada geralmente como subproduto de processos de craqueamento de hidrocarbonetos. Por esse motivo, a produção deste material fica determinada pela demanda própria do etileno, que o acompanha como um dos produtos. A nível mundial, a relação da produção do eteno-propeno é aproximadamente de 2 a 1, com variação em algumas nações, já que a demanda depende da relação propileno do craqueamento com vapor/propileno de refinaria e também do tipo de matéria prima.

Durante o processo de craqueamento com vapor de hidrocarbonetos, o propeno se separa por destilação da fração de hidrocarbonetos com três carbonos, composta por propano, propeno e outros hidrocarbonetos menores. O tamanho da coluna de separação depende da pureza buscada para o propileno.

Em refinaria, o propeno é obtido principalmente como subproduto do craqueamento catalítico no leito fluido (FCC) de gasóleos. Novamente, a produção depende do destino de que se orienta na refinaria. Por exemplo, as refinarias dos Estados Unidos maximizam a produção da gasolina e geram mais propeno do que as refinarias européias.

A metodologia de FCC está condicionada a transformar frações residuais de hidrocarbonetos de baixo valor comercial em derivados de maior custo de venda como, por exemplo, o GLP, a gasolina e petroquímicos básicos, como eteno e propeno. O FCC faz a quebra de moléculas pesadas do gasóleo e de resíduos por ação de um catalisador baseado em alumino-silicatos, com altas temperaturas (FUIYAMA et al., 2007).

Existem outros processos mais modernos para a obtenção de propeno. Um dos mais recentes existentes é a desidrogenação de propano que implica na aplicação de altas temperaturas e baixas pressões sobre o sistema reacional. A metátese de olefinas é outra das metodologias utilizadas; e, por último, o craqueamento catalítico de frações C4/C5. Todas elas estão conjugadas ao processo convencional de craqueamento a vapor nas refinarias (BUEKER et al., 2010).

As especificações de propeno dependem de sua concentração: o propeno grau refinaria tem uma faixa de 50 a 70% de pureza; o grau químico tem valores entre 92 a 94%; e o grau para produzir polímeros deve ser superior a 99%.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o caminho reacional da hidrogenólise da glicerina a propeno, usando catalisadores à base de molibdênio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Indicar o caminho de reação mais provável para a hidrogenólise de glicerol a propeno.
- Estudar a hidrogenólise de possíveis intermediários na reação, para verificar conversão e seletividade a produtos.
- Análise termodinâmica das reações químicas envolvidas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes e solventes utilizados

Para a preparação dos catalisadores no laboratório, foram necessários diferentes nitratos precursores dos metais Fe, Ni, Cu e Zn; para o Molibdênio usou-se óxido do mesmo metal, e o carvão ativo foi de fonte comercial. No processo de impregnação foi usada solução de hidróxido de amônio para manter o pH alto e água destilada e deionizada. Foram utilizados diferentes materiais para os procedimentos experimentais. Na Tabela 5, encontram-se as informações de cada um deles:

Tabela 5 - Reagentes e gases utilizados na preparação de catalisadores, teste catalítico, nas análises cromatográficas e técnicas de caracterização. Fonte: Elaboração própria.

REAGENTE	CAS	FABRICANTE	PUREZA%
1,2-Propanodiol	57-55-6	Sigma-Aldrich	>99,5
1,3-Propanodiol	504-63-2	Sigma-Aldrich	98,0
1-Hidroxi-2-propanona	116-09-6	Sigma-Aldrich	90,0
1-Propanol	71-23-8	ISOFAR	>99,0
2-Propanol	71-23-8	Grupo Química	99,7
Acetaldeído	75-07-0	Vetec Qca. Fina	99,0
Carvão Ativo em Pó	Lote: 870323	Reagen	99,0
Etanodiol	107-18-6	Sigma - Aldrich	99,8
Etanol	64-17-5	Vetec Qca. Fina	95,0
Glicerol	56-81-5	Vetec Qca. Fina	99,5
Hidrogênio	1333-74-0	Air Liquid	>99,99
Metanol	67-56-1	Sigma - Aldrich	99,8
Mistura de gases (Hidrocarbonetos leves)		AGA	>99,99
Nitrato de Cobre [$Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$]	10031-43-3	Vetec Qca. Fina	99,0
Nitrato de Níquel [$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$]	13478-00-7	Vetec Qca. Fina	97,0
Nitrato de Zinco [$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$]	101196-18-6	Vetec Qca. Fina	98,0
Nitrato Férrico [$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$]	7782-61-8	Sigma-Aldrich	98,0
Nitrogênio	7727-37-1	Air Liquid	>99,99
Propanona	67-64-1	Vetec Qca. Fina	>99,0
Solução de Hidróxido de Amônio [NH_4OH] a 30% NH_3	1336-21-6	Vetec Qca. Fina	99,0
Trióxido de Molibdênio [MoO_3]	1313-27-5	Vetec Qca. Fina	99,0

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparação dos catalisadores

A formulação e preparação dos catalisadores seguiu o mesmo procedimento descrito por Gonçalves (2012), levando-se em conta que foi o autor quem apresentou os melhores resultados na produção de propeno por hidrogenólise de glicerina (Figura 24). No trabalho dessa tese, a preparação dos catalisadores consistiu em duas etapas: método lama e adição do metal. A diferença em cada material consistiu na quantidade dos sais de ferro, níquel, cobre e zinco adicionada. Para calcular esse valor nos catalisadores metálicos bifuncionais foi seguida uma relação molar Metal/ (Molibdênio+Metal) igual a 0,4.

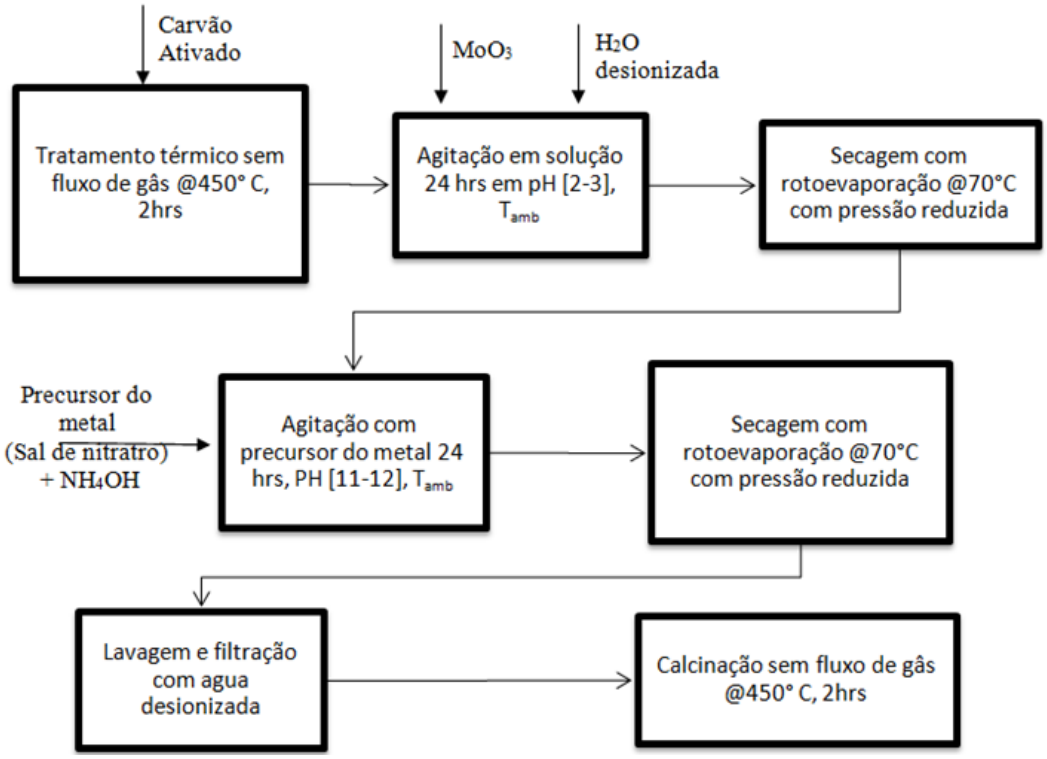


Figura 24 - Procedimento para a preparação dos catalisadores.

3.2.1.1 Etapa 1: Método lama

Cada catalisador foi preparado pesando-se inicialmente 50 g de carvão em pó, que foi ativado com tratamento térmico em um forno elétrico sem fluxo de gás. O gradiente de temperatura foi feito a 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 450 °C e depois foi

mantido esse patamar por duas horas. Após o resfriamento foram pesadas 10 g em um balão de 250 mL.

Adicionalmente, foram pesados em um recipiente de vidro 10,4 mmol de MoO_3 e, em seguida, transferiu-se o conteúdo para o balão contendo o carvão ativo, usando aproximadamente 100 mL de água deionizada, por sucessivas lavagens. A solução foi mantida em um pH entre 2 e 3 por adição de gotas de ácido acético e medidos com papel indicador. Essa faixa de pH foi utilizada pois, segundo Hillerova (1996), é a que garantiria uma melhor dispersão das espécies do metal Mo sobre a superfície do suporte.

O material do balão foi mantido à agitação magnética por 24 horas, em temperatura ambiente. Depois de finalizada essa etapa, a mistura foi mantida em rotoevaporação em banho Maria, a 70°C, com pressão reduzida, até a secagem do material. Depois, foi feita secagem do material em um forno a 100°C, por duas horas, para eliminar a umidade remanescente no sólido.

3.2.1.2 Etapa 2: Adição do metal

Para manter uma relação molar de 0,4 (Metal / Metal + Mo) em cada catalisador, foi necessária a pesagem de uma quantidade de 6,93 mmoles dos nitratos hidratados dos metais ([$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$], [$Ni(NO_3)_3 . 6H_2O$], [$Cu(NO_3)_3 . 3H_2O$],[$Zn(NO_3)_3 . 6H_2O$]).

Em cada caso, foi adicionada água deionizada até conseguir a solubilização completa dos compostos. Foram adicionadas gotas de hidróxido de amônio a 30% até observar formação de precipitado. Depois, foi adicionado mais 50 mL do hidróxido no sistema para a dissolução do sólido que foi levado ao balão que continha o material da etapa 1. O pH do sistema foi em confirmado em uma faixa de 11 a 12 com papel indicador com papel de filtro. Esse pH básico permite a dispersão dos metais desta pesquisa (Fe, Ni, Cu, Zn) sobre o suporte de carvão ativo (SUPPAN, TRAWCZYNSKI et. al., 2005). A mistura foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente por 24 horas. Depois deste procedimento, ela foi conduzida a um rotoevaporador, em banho Maria, à 70°C com pressão reduzida, até ser obtido o catalisador parcialmente seco com aspecto de lama. Sobre ele foram adicionados mais 100 mL de água deionizada e submeteu-se a mistura à rotoevaporação novamente, a fim de eliminar resíduos da amônia.

Como último passo, o sólido foi submetido a uma filtração com água em um funil de buchner e kitassato, eliminando os últimos traços de amônia e o excesso de metal não impregnado. A secagem foi feita em forno a 100°C por duas horas, para eliminar umidade. O

material foi calcinado (ou reduzido) com ausência de oxigênio (atmosfera inerte ou hidrogênio) com um aquecimento de 10°C/min, até o patamar de 500°C mantido por 30 minutos.

3.2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados nesse estudo foram caracterizados através da análise textural pelo procedimento desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET), redução à temperatura programada (TPR), difração de raios X (DRX) e espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A Tabela 6 resume a classificação e informação de cada uma das técnicas:

Tabela 6 - Técnicas de caracterização dos catalisadores. Fonte: Elaboração própria.

CARATERÌSTICA	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO	INFORMAÇÃO PROPORCIONADA
Textural e morfológica	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 (BET)	Área superficial e textura porosa
Estrutural	Redução à Temperatura Programada com H_2 (TPR)	Temperatura de redução dos óxidos metálicos
	Difração de raios X (DRX)	Fase cristalina, tamanho de partícula
Composicional	Fluorescência de raios X por reflexão (FRX)	Análise química mássica semiquantitativa

a) Análise textural pelo meio da técnica de adsorção e dessorção de N_2.

As medições de área superficial para as amostras de catalisadores desta pesquisa foram obtidas em um equipamento da marca Micromeritics ASAP 20202. 1g de amostra foi submetida a um pré-tratamento a 300°C sob vácuo para eliminação da umidade. Para a análise foi utilizado nitrogênio a -196 °C como gás de adsorção a uma pressão relativa de até 0,9.

b) Redução à temperatura programada.

Amostras de 50mg de catalisador foram colocadas sobre uma camada de lã de quartzo em um reator tubular de mesmo material. O reator consistia de uma unidade de forno elétrico monitorada com termopar e controlador de temperatura. Aqueceu-se a amostra para eliminar umidade a 200 °C por 30 minutos, com fluxo de 30 mL/min de argônio. Sob o mesmo fluxo, potém utilizando atmosfera redutora com 1,74 % H_2/Ar, e aqueceu-se a amostra uma taxa de

aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até ser conseguido manter uma linha base constante a 1000°C. A avaliação das correntes de gases foi feita com um detector de condutividade térmica (TDC) e o sinal era determinado em mV.

c) Difração de raios X (DRX).

As análises foram obtidas em um equipamento Rigaku (miniflex), modelo FHKHK, onde os parâmetros foram: varredura de 10 a 80° (2θ), em passos de 0,05° cada segundo por passo e uma radiação de CuKα com tensão de 40 kV e corrente de 35 mA.

d) Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

A determinação da composição química dos catalisadores foi feita em equipamento de FRX, modelo DMAX 2200. Cada amostra do material foi acondicionada em porta-amostra de Teflon e polipropileno a vácuo.

3.3 EQUIPAMENTOS NO SISTEMA REACIONAL

A unidade de teste catalítico consiste numa tubulação de vidro e metal com válvulas, que transporta as substâncias gasosas desde a alimentação do Hidrogênio até a saída dos produtos para serem caracterizados.

A unidade foi equipada com um controlador de fluxo do gás, um programador e controlador de temperatura, do qual o termopar medidor é introduzido dentro de um forno elétrico. Todo o sistema foi acoplado a um cromatógrafo a gás, da marca Agilent 6850 Series, equipado com uma coluna capilar HP-PONA de 50 m de comprimento e um detector por ionização com chama (FID).

Para inserir o reagente líquido na unidade, foi utilizada uma bomba seringa, marca Coler Parmer 60061, que controla a razão de fluxo e ingressa ao reator de vidro por uma agulha sob pressão atmosférica (Figura 25).

As Figuras 25 e 26 mostram os componentes da unidade catalítica que são:

1. Reator de vidro, em configuração de U, para o leito fixo (diâmetro de 1,27cm, comprimento de 20cm e espessura de parede de 0,1cm); o leito é feito com um recheio de

esferas de vidro e o catalisador fica, aproximadamente, como uma camada na zona central do forno, entre dois pedaços de lã de vidro, para evitar espalhamento do material no tubo;

2. Forno tubular, envolto por uma resistência elétrica e isolado externamente por material cerâmico e camadas de lã de vidro, na parte superior, que evita vazamento do calor;

3. Termopar tipo K, medidor do controlador de temperatura para o forno do tipo elétrico;

4. Controlador eletrônico de fluxo mássico do gás de quatro canais, com manômetro medidor de pressão (MKS, modelo Type 247 0-200 mL/min);

5. Computador contendo o software Agilent Instrument 1, que é usado para as análises dos produtos gerados nos testes catalíticos

A tubulação, depois da saída do forno até a válvula de amostragem do cromatógrafo, foi aquecida com o auxílio de uma resistência elétrica revestida de lã de vidro que isola termicamente.

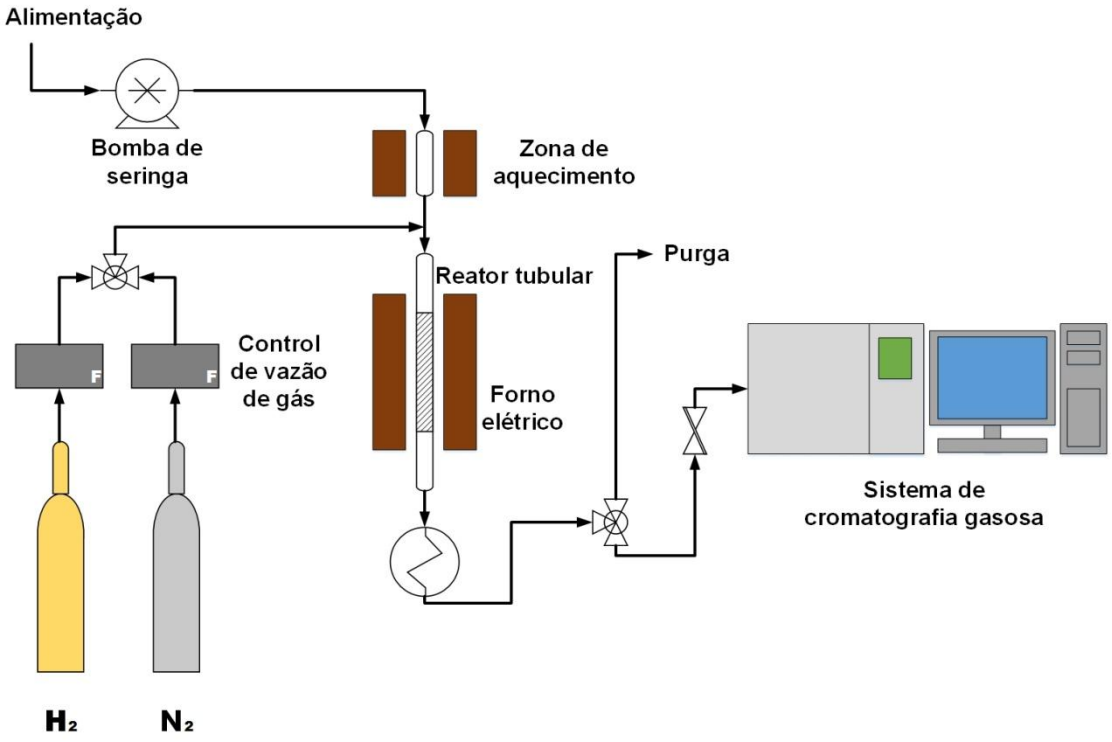


Figura 25 - Esquema da unidade catalítica. Fonte: Elaboração própria.

O aquecimento com essa resistência foi controlado por um controlador elétrico de temperatura tipo (FHMP DIGI MEC), mantendo-se em 250°C, para evitar condensação do reagente não transformado e dos produtos de interesse até o momento da sua caracterização.

Figura 26 - Foto da Unidade Catalítica

3.3.1 Condições de operação na unidade de teste catalítico

O reator de vidro em U foi carregado com esferas pequenas de vidro para dar posicionamento determinado ao catalisador dentro do forno; elas estiveram colocadas tanto na parte inferior como superior do leito e também contribuíram para melhor vaporização e distribuição da corrente líquida que alimenta o reator, desde a agulha conectada à bomba de seringa. A quantidade de massa do catalisador foi na faixa de 50 a 55 mg e ficou sobre duas camadas de fibra de vidro dentro do reator (de 1 a 2 cm).

Os catalisadores empregados foram: Mo/CA, Fe-Mo/CA, Ni-Mo/CA, Cu-Mo/CA e Ni-Mo/CA. Cada catalisador foi reduzido em um processo de pré-tratamento a 500 °C por 30 minutos e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo contínuo de H_2 a 40 mL/min. A reação química foi realizada com um fluxo contínuo do componente líquido de estudo, mediante uma bomba seringa conectada a uma agulha que está sobre o leito catalítico à pressão atmosférica e temperatura constante do forno.

Para os diferentes testes catalíticos foi variada a temperatura entre os valores de 300°C, 275°C e 250°C, que foram as condições com melhores resultados em pesquisas anteriores (GONÇALVES, 2012); cada uma por duas horas de reação, para avaliar a variação deste parâmetro na hidrogenólise, conforme indicado na Figura 27:

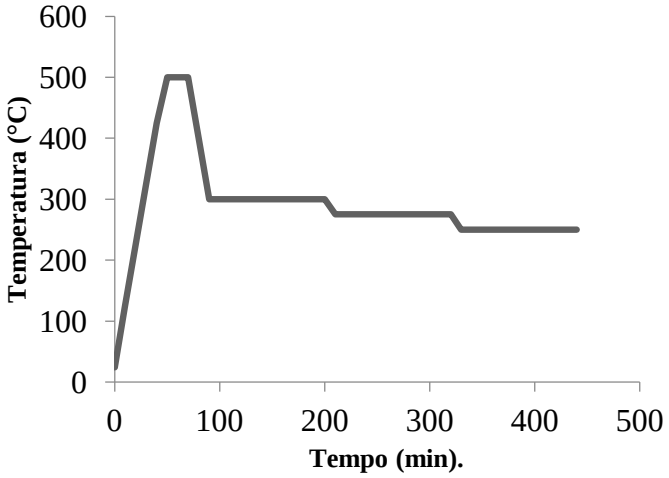


Figura 27 - Variação de temperatura e tempo em cada teste catalítico.

A velocidade espacial (WHSV) foi mantida em um valor de 5.4 h^{-1} e a variação do fluxo do H_2 dentro da unidade foi de 40 mL/min, de forma a obter-se uma relação molar 120:1 H_2/glicerol no estudo preliminar.

3.3.2 Condições cromatográficas para análise qualitativa e quantitativa

Inicialmente foi realizada uma análise para a determinação dos tempos de retenção de cada uma das substâncias possivelmente presentes no processo da reação. Para cada medição utilizou-se um padrão. Em cada um foi se passando nitrogênio por um saturador conectado ao cromatógrafo e contendo o analito líquido de interesse que ia se somando um a um.

No caso da mistura de gases padrão, substituiu-se o nitrogênio com eles para passar pelo saturador, isso para efeito de comparação dos tempos de retenção das espécies e determinação do melhor método analítico.

Os produtos gerados na unidade, ao longo da reação, foram analisados em um cromatógrafo da marca Agilent. No estudo foram testadas várias colunas de cromatografia e a que se identificou como a melhor para a detenção das substâncias de interesse foi a HP-PONA que conseguiu separar melhor os hidrocarbonetos mais leves; o detector usado foi de ionização de chama (FID). As condições do equipamento são detalhadas na Tabela 7.

Os tempos de retenção dos analitos foram medidos com três réplicas, em que se determinou uma média aproximada sobre cada um. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 7 - Condições do cromatógrafo. Fonte: Elaboração própria.

CONDIÇÕES NO CROMATÓGRAFO DE GASES	
Coluna	HP-PONA de 50 m x 200 μm x 0.5 μm 100% dimetilpolisiloxano
Temperatura válvula (ingresso)	200 °C
Gás de arraste e pressão	H_2 a 50 psi (constante)
Fluxo de gás de arraste	Velocidade média do gás sofre variação com o aumento da temperatura
Relação de Split	50:1
Temperatura detector	320 °C
Taxas de aquecimento e patamares	34°C x 3 min → 5 °C/min → 60 °C x 0min → 20 °C/min → 170 °C x 0min → 30 °C/min → 280 °C x 5 min → End *

Tabela 8 - Tempos de Retenção (min). Fonte: Elaboração própria.

SUBSTÂNCIA	TEMPO DE RETENÇÃO
Metano	2,309
Etano	2,344
Eteno	2,361
Propano	2,470
Propeno	2,481
Acetaldeído	2,599
Metanol	2,649
Etanol	3,067
Acetona	3,396
2-Propanol	3,506
1-Propanol	4,495
Acetol	6,568
1,2-Propanodiol	9,031
1,3-Propanodiol	10,215
Glicerina	16,235

3.3.3 Determinação de conversão e seletividade das substâncias

Para determinar a seletividade dos produtos e a conversão da glicerina, ou de qualquer das substâncias que se utilizaram nos testes catalíticos, foi necessário identificar nos

resultados de cromatografia, as áreas de sinal de cada componente e fazer uma estimativa total, somando todos os valores como se fosse uma mistura do produto. Logo os cálculos são normalizados sobre esse global.

Nesse caso, está se fazendo a suposição de que não existem mais componentes fora dos esperados, sem que a coluna do equipamento tenha a necessidade de separá-los e o cromatógrafo de detectá-los.

A conversão dos reagentes foi dada com a comparação da quantidade mássica representada nas áreas do sinal dos resultados do cromatógrafo das amostras medidas. A seletividade de cada composto foi calculada conforme a relação entre cada um dos produtos que vão se identificando das amostras. Os resultados nesse estudo precisam só de um valor estimado para seletividades, pelo que o interesse está baseado na identificação de intermediários nas rotas de reação da hidrogenólise da glicerina.

3.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

O cálculo das constantes de equilíbrio das reações químicas envolvidas foi determinado seguindo fundamentos termodinâmicos. As equações das relações termodinâmicas de entalpia (H) e entropia (S) de uma reação química a qualquer temperatura (T) a pressão constante estão mostradas abaixo:

A equação da variação de entalpia (ΔH_{rx}):

$$dH = CpdT \text{ (1)}$$

$$\Delta H_{rx} = \Delta H°_{rx} + \int_{298}^{T} \Delta Cp_{rx} dT \text{ (2)}$$

A equação da variação de entropia (ΔS_{rx}):

$$dS = \frac{Cp}{T} dT \text{ (3)}$$

$$\Delta S_{rx} = \Delta S°_{rx} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp_{rx}}{T} dT \text{ (4)}$$

As equações anteriores devem estar em função da condição padrão de 298 K e 1 bar ($\Delta H°_{rx}$ e $\Delta S°_{rx}$) e da variação da capacidade calorífica da reação química (ΔCp_{rx}).

Substituindo os termos obtidos anteriormente de variação de entalpia e entropia na equação função de estado que as relaciona com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), então temos a equação 6.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

$$\Delta G_{rx} = \Delta H^{o}{}_{rx} + \int_{298}^{T} \Delta Cp_{rx} \cdot dT - T \cdot \left[\Delta S^{o}{}_{rxn} + \int_{298}^{T} \left(\frac{\Delta Cp_{rx}}{T} \right) \cdot dT \right] \quad (6)$$

onde ΔG_{rx} é a variação de energia livre de Gibbs da reação química a qualquer temperatura a pressão constante. A entropia padrão da reação é calculada através da mesma equação 5. Dessa maneira, pode ser calculada a variação de energia de Gibbs da reação conforme a equação (7)

.

$$\Delta G_{rx} = \Delta H^{\circ}{}_{rx} + \frac{T(\Delta G^{\circ}{}_{rx} - \Delta H^{\circ}{}_{rx})}{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp_{rx} dT - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp_{rx}}{T} dT \quad (7)$$

Dividindo toda a equação (7) pelo produto entre a constante dos gases (R) e a temperatura (T), define-se a constante de equilíbrio (K) em função da variação da energia livre de Gibbs de uma reação.

$$\frac{\Delta G_{rx}}{RT} = \frac{\Delta H^{\circ}{}_{rx}}{RT} + \frac{(\Delta G^{\circ}{}_{rx} - \Delta H^{\circ}{}_{rx})}{298R} + \frac{1}{RT} \int_{298}^{T} \Delta Cp_{rx} dT - \frac{1}{R} \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp_{rx}}{T} dT \quad (8)$$

$$lnK = \frac{-\Delta G_{rx}}{RT} \quad (9)$$

$$lnK = \frac{-\Delta G^{\circ}{}_{rx}}{298R} + \frac{1}{R} \int_{298}^{T} \frac{\Delta H_{rx}}{T^2} dT \quad (10)$$

Os valores de variação de entalpia e energia livre de Gibbs para qualquer reação química a condições padrão ($\Delta H^{\circ}{}_{rx}$ e $\Delta G^{\circ}{}_{rx}$), dependem dos coeficientes estequiométricos dos reagentes e produtos e também os valores individuais de formação nas condições padrão ($\Delta H^{\circ}{}_{fi}$ e $\Delta G^{\circ}{}_{fi}$).

Portanto para $\Delta H°_{rx}$ e $\Delta G°_{rx}$;

$$\Delta H°_{rx} = \sum \gamma_i \Delta H°_{f_i} \quad (11)$$

$$\Delta G°_{rx} = \sum \gamma_i \Delta G°_{f_i} \quad (12)$$

Onde γ_i é o coeficiente estequiométrico de cada espécie química da reação. Os valores de variação de entalpia e energia livre de Gibbs em condições padrão para cada substância ($\Delta H°_{fi}$ e $\Delta G°_{fi}$) podem estar encontrados por tabelas na literatura ou ser determinados por métodos que os relacionam com características das moléculas.

O cálculo da variação da capacidade calorífica em uma reação (Cp_i) de cada componente está em função da temperatura conforme a equação 13 abaixo.

$$\Delta Cp_{rx} = \sum \gamma_i Cp_i \quad (13)$$

Onde Cp_i pode ser da forma como um polinômio, conforme a equação 14.

$$Cp_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + \frac{E_i}{T} \quad (14)$$

Os valores das constantes A_i, B_i , C_i , D_i e E_i dependem de cada substância e podem ser encontrados em tabelas da literatura ou calculadas por algum método.

Para os valores de $\Delta H°_{fi}$ e $\Delta G°_{fi}$ das substâncias envolvidas no processo de hidrogenólise do glicerol a propeno, não se tem informação suficiente de um mesmo autor na literatura. Essa dispersão de referencias seria mais bem normalizada realizando um cálculo desses parâmetros com uma mesma metodologia, nesse caso optando pela contribuição de grupos funcionais.

Para calcular essas variáveis termodinâmicas de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ foram então escolhidos os métodos de Joback (JOBACK; REID, 1987) e Constantinou (CONSTANTINOU; GANI, 1994). Para o cálculo das constantes de Cp também foi utilizado um método, nesse caso o do Joback, similar aos anteriores (JOBACK; REID, 1987).

Esses métodos consistem em contribuição de grupos que possui cada molécula e são citados na literatura como os mais comuns utilizados em cálculos termodinâmicos de substâncias no estado gasoso.

3.4.1 Cálculo de $\Delta H°_f$, $\Delta G°_f$ e Cp pelo método de Joback

No método do Joback aplica-se a adição de cada contribuição das espécies químicas das moléculas. Uma tabela foi extraída com os principais grupos funcionais das substâncias do meio reacional da hidrogenólise de glicerol para produção de propeno (Tabela 9).

Tabela 9 - Informação de contribuição de grupos para método de Joback. Fonte: JOBACK; REID, 1987

GRUPO FUNCIONAL	$\Delta_{H°f}$ (kJ/mol)	$\Delta_{G°f}$ (kJ/mol	A	b	C	d
$-CH_3$	-76,45	-43,96	$1,95x10^{1}$	$-8,08x10^{-3}$	$1,53\ x10^{-4}$	$-9,67\ x10^{-8}$
$-CH_2-$	-20,64	8,42	$-9,09\ x10^{-1}$	$9,50\ x10^{-2}$	$-5,44\ x10^{-5}$	$1,19\ x10^{-8}$
>CH-	29,89	58,36	$-2,30\ x10^{1}$	$2,04\ x10^{-1}$	$-2,65\ x10^{-4}$	$1,20\ x10^{-7}$
$=CH_2$	-9,63	3,77	$2,36\ x10^{1}$	$-3,81\ x10^{-2}$	$1,72\ x10^{-4}$	$-1,03\ x10^{-7}$
=CH-	37,97	48,53	-8,00	$1,05\ x10^{-1}$	$-9,63\ x10^{-5}$	$-3,56\ x10^{-8}$
=C<	83,90	92,36	$-2,81\ x10^{1}$	$2,08\ x10^{-1}$	$-3,06\ x10^{-4}$	$-1,46\ x10^{-7}$
-OH	-208,04	-189,20	$2,57\ x10^{1}$	$-6,91\ x10^{-2}$	$1,77\ x10^{-4}$	$-9,88\ x10^{-8}$
>C=O	-133,22	120,50	6,45	$6,70\ x10^{-2}$	$-3,57\ x10^{-5}$	$2,86\ x10^{-9}$
-CHO	162,03	-143,48	$3,09\ x10^{1}$	$-3,36\ x10^{-2}$	$1,60\ x10^{-4}$	$-9,88\ x10^{-8}$

A determinação das propriedades de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ usando o método de Joback para cada substância foram utilizadas as equações 15 e 16 .

$$\Delta H°_f = 68,29 + \sum N_i\, \Delta_{H°f} \quad (15)$$

$$\Delta G°_f = 53,88 + \sum N_i\, \Delta_{G°f} \quad (16)$$

Os parâmetros possuem unidades igual a kJ/mol, o valor de N_i corresponde ao número de espécies químicas do grupo funcional identificadas dentro de cada composto. Segundo o modelo de Joback para o cálculo de capacidade calorífica para cada substância se utiliza a expressão da equação 17.

$$Cp = \sum (N_i\, a) - 37,97 + \left[\sum (N_i\, b) + 0,210\right] T + \left[\sum (N_i\, c) + 3,91x10^{-4}\right] T^2 + \left[\sum (N_i\, d) + 2,06x10^{-7}\right] T^3 \quad (17)$$

Este parâmetro de Cp possui unidades igual a J/mol K e o valor de N_i corresponde ao número de espécies químicas do grupo funcional que estão identificadas dentro de cada substância.

3.4.2 Cálculo de ΔH_f e ΔG_f por método de Constantinou

O método de cálculo de propriedades termodinâmicas com Constantinou é mais complexo que o método de Joback. O cálculo leva em conta a utilização de contribuições de grupo de primeira e de segunda ordem das moléculas. A segunda ordem é uma contribuição de sequência estrutural que é diferenciada para cada isômero (CONSTANTINOU; GANI, 1994).

A determinação de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ levando em conta as contribuições de grupo de primeira ordem foram representadas como h_1 e g_1. As contribuições de segundo ordem foram representadas como h_2 e g_2. As equações de cálculo pelo método para $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ estão descritas abaixo nas equações 18 e 19.

$$\Delta H°_f = 10{,}835 + \sum N_i h_1 + \sum M_j h_2 \quad (18)$$

$$\Delta G°_f = -14{,}828 + \sum N_i g_1 + \sum M_j g_2 \quad (19)$$

As unidades deste parâmetro são dadas em kJ/mol. Os valores de N_i são o número de contribuições de grupo de primeira ordem e M_j são o número de contribuições de grupo de segunda ordem. Os valores dessas contribuições estão ilustrados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Informação do método do Constantinou, contribuições de grupo de primeira ordem. Fonte: CONSTANTINOU; GANI, 1994

G. F.	CH_3	CH_2	CH	CH_2=CH	OH	CH_3CO	CH_2CO	CHO
h_1	-45,947	-20,763	-3,766	53,712	-181,422	-182,329	-164,410	-129,158
g_1	-8,030	8,231	19,848	84,926	-158,589	-131,366	-132,386	-107,858

G.F. = Grupo Funcional

Tabela 11 - Informação do método do Constantinou, contribuições de grupo de segunda ordem. Fonte: CONSTANTINOU; GANI, 1994

G. F.	CHOH	$CH_m(OH)CH_n(OH)_{m,n \in (0,2)}$	CH_3COCH_2	CH_3CH_m=CHn	CH_2CH_m=CH_n
h_2	-3,887	0,366	0,975	0,0167	-0,5231
g_2	-6,770	3,805	0,075	-0,000183	0,003538

G.F. = Grupo Funcional

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REAÇÕES DA GLICERINA PURA COMO REAGENTE UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES

Inicialmente foi feito um teste utilizando MoO_3 puro como catalisador mássico e glicerol como reagente. Este teste foi feito realizado a uma temperatura de 300°C sob pressão atmosférica, utilizando uma relação molar H_2/Glicerina de 120. A glicerina teve inicialmente uma conversão de 100%, mas ao longo do tempo reacional, estar foi se reduzindo, até a saturação da coluna do cromatógrafo, sendo assim, não foi possível contabilizar a conversão final.

De todos os produtos obtidos nos 30 minutos iniciais, os mais abundantes foram acetol e 1-propanol. Com isto, foi possível explicar que com o decorrer da reação, o catalisador de MoO_3 mássico desativava-se por não possuir mais determinada área superficial ativa para a interação com a glicerina. Portanto, foi validada a hipótese de serem obtidas melhores conversões do catalisador, em que o metal molibdênio pudesse ser encontrado espalhado na superfície do carvão ativo, na condição de um suporte de catalisador a partir da impregnação do óxido do respectivo metal.

A partir da conversão de glicerina, foi realizada uma comparação dos dados obtidos com o óxido não suportado e com os resultados para os catalisadores Ni-Mo/CA, Cu-Mo/CA, Zn-Mo/CA e Fe-Mo/CA (Figuras 15-18), verificando-se que o catalisador de MoO_3 mássico sofreu severa desativação, visto que sua atividade decaía nos primeiros 30 minutos de corrida. Por outro lado, a conversão dos catalisadores manteve-se próxima a 100% no período de 90 minutos de reação (GONÇALVEZ, 2012).

Foram também feitos estudos preliminares, com o objetivo de testar cada catalisador com glicerina em solução a 50% em água, nas mesmas condições de temperatura entre 300°C, 275°C e 250°C, e com a mesma relação de fluxo entre H_2 e glicerina. A partir deles, foi observado que a água pode interferir na atividade dos catalisadores de Cu-Mo/CA e Zn-Mo/CA, já que a conversão da glicerina diminuía com o tempo de reação e com menores temperaturas. Já com a utilização de Ni-Mo/CA e Fe-Mo/CA, a conversão a 300°C manteve-se em 100% e os produtos mais significativos foram acetol e álcoois primários de 1-Propanol e 2-Propanol.

Notou-se que a melhor seletividade da reação para geração de propeno foi conseguida com a hidrogenólise da glicerina pura usando Fe-Mo/CA a 300°C, 1 bar e massa de

catalisador de 0,05 g e uma relação molar de 120:1 H_2/Glicerina (Figura 18). A partir desse fato, foram feitas outras reações com as mesmas condições de temperatura e pressão, porém com a variação da relação molar H_2/Glicerina de 30:1 e 60:1 (Tabela 12). Em todos os resultados encontrados, a conversão da glicerina pura foi de 100%, quando a relação molar era menor conseguia-se a formação de moléculas oxigenadas.

Tabela 12 - Resultados experimentais variando relação molar H_2/Glicerina (300°C, fluxo H_2 40 mL/min, fluxo de comp. 0,06 mL/h, massa catalisador de Fe-Mo/CA 0,05g). Fonte: GONÇALVES, 2012.

RELAÇÃO MOLAR	**SELETIVIDADE %**			
H_2/Glicerina	Propeno	Acetol	Etanodiol	Etano + Metano
30:1	70	20	8	2
60:1	80	11	6	4
120:1	90	0	0	10

4.2 TESTES DOS INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÃO COMO REAGENTES USANDO Fe-Mo/CA E Mo/CA COMO CATALISADORES

Desde o início trabalho, foi deduzida uma possível sequência de reações da hidrogenólise da glicerina, afim de fazer um seguimento com cada um dos subprodutos presentes e de determinar um teste com o mesmo catalisador nas mesmas condições operacionais, para avaliar as conversões e seletividades em cada subproduto (Figura 28).

Devem ser observadas duas rotas químicas simultâneas partindo da glicerina: a primeira rota consiste na interação com as hidroxilas do primeiro e segundo carbono da glicerina, obtendo hidroxipropanona ou acetol. Esta substância, na presença de H_2, é reduzida ao 1,2-propanodiol (1,2-PD). Na segunda rota, há uma interação com a primeira e terceira hidroxila da glicerina, produzindo o 3-hidroxipropanal. Este, por uma vez, é convertido em 1,3-propanodiol (1,3-PD) na presença de H_2. Assim, estes dois álcoois de duas hidroxilas podem sofrer uma nova desidratação formando álcoois mais simples, tendo uma única hidroxila por hidrogenação.

Também poderia acontecer o rompimento da cadeia de 3 carbonos da glicerina em presença de H_2, para formar álcoois mais leves (etanol, etanodiol ou metanol). Isto não foi tomado em conta para a Figura 28 da proposta da rota reacional. Como última etapa de reação, o 2-propanol (2-P) e 1-propanol (1-P) são desidratados para gerar propeno, assim mesmo, álcoois mais leves também poderiam se desidratar para gerar etano e metano.

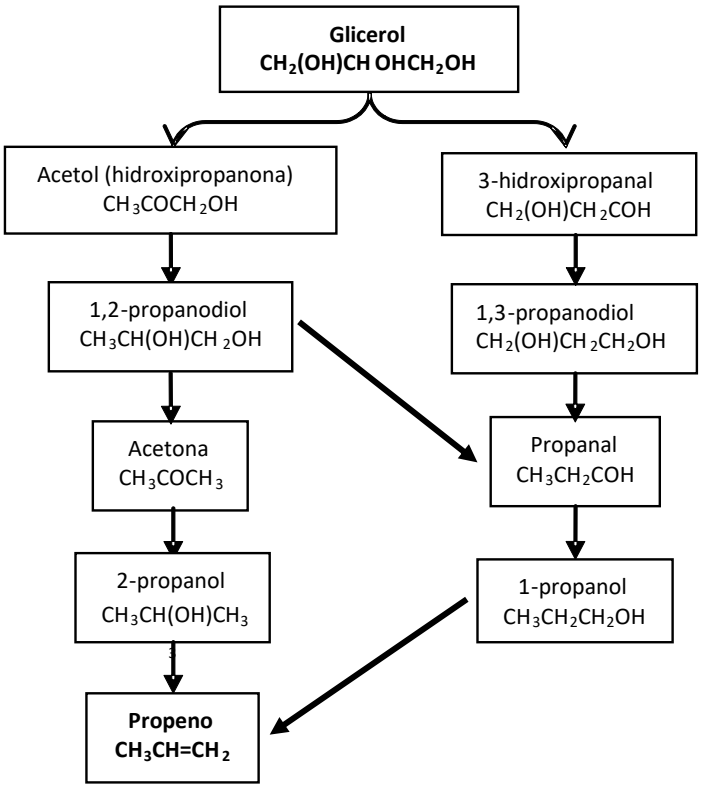


Figura 28 - Proposta inicial da rota de reações envolvidas na hidrogenólise do glicerol para produzir propeno. Fonte: Elaboração própria.

Foram feitos novos experimentos baseados nas condições operacionais utilizadas com a glicerina pura como reagente, usando Fe-Mo/Ca e Mo/CA como catalisadores. Nestes novos testes, partia-se dos intermediários da reação de hidrogenólise da glicerina a propeno.

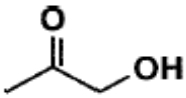
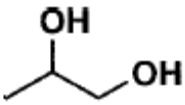
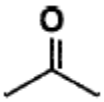
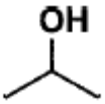
4.2.1 Reações com acetol, 1,2-propanodiol, acetona e 2-propanol

A Tabela 13 mostra a seletividade da primeira família dos compostos avaliados nos testes catalíticos, que segue a sequência de interação com o primeiro e o segundo hidroxila do glicerol. Os maiores resultados de conversão foram obtidos para os álcoois 1,2-PD e 2-P. No caso da transformação do acetol, percebeu-se uma conversão mais baixa. Já em relação a acetona, houve uma conversão ainda menor percebida. Ambas apresentam o grupo carbonila como algo em comum que deveria ser hidrogenado.

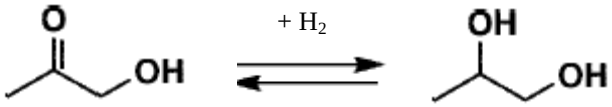
Observou-se ainda que os produtos do acetol com ambos catalisadores foram 2-P e acetona, validando o caminho de reação proposto. Passando pelo 1,2-PD, a reação indicou a

redução na molécula e a perda de seu grupo hidroxila externa, que a reduziu em um álcool secundário como o 2-P.

Tabela 13 - Conversão de compostos (derivados do 1° e 2° -OH) e seletividade de seus produtos. (300°C, fluxo H_2 40 mL/min, fluxo de comp. 0,06 mL/h, massa cat. de 0,05g). Fonte: Elaboração própria.

% SELETIVIDADE	COMPONENTE DE ANÁLISE							
	Acetol 		1,2-Propanodiol 		Acetona 		2-Propanol 	
CATALISADOR	**Fe-Mo/CA**	**Mo/CA**	**Fe-Mo/CA**	**Mo/CA**	**Fe-Mo/CA**	**Mo/CA**	**Fe-Mo/CA**	**Mo/CA**
Metanol			4,2	19,4	5,4	32,6		0,7
Etanol								
Propano								
Propeno		3,0	56,9	32,2	63,3	67,4	86,3	98,1
2-Propanol	86,1	28,3	31,4	48,3	23,1			
Acetona	13,9	25,9					13,7	1,2
1,2-Propanodiol		36,5						
Acetol			3,4					
1-Propanol		6,3	4,1					
1,3-Propanodiol								
Propanal								
1,3-Hidroxipropanal								
CONVERSÃO	**17,5**	**41,2**	**56,8**	**59,1**	**5,8**	**0,8**	**74**	**84,6**

Com o catalisador de Mo/CA foi observada a aparição de 1,2-PD que, todavia, não foi constatada com o Fe-Mo/CA. Uma hipótese é que o último catalisador transformou a substância em componentes mais leves. Da mesma maneira, a reação do 1,2-PD nas condições com Fe-Mo/CA apresentou formação de acetol, implicando reversibilidade da reação química como detalhado na Figura 29.



$CH_3COCH_2OH + H_2 \leftrightarrow CH_3CH(OH)CH_2OH$

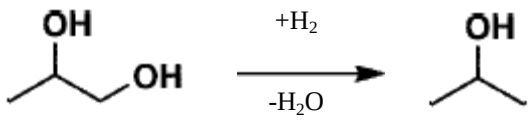
Figura 29 - Hidrogenação do acetol em 1,2-propanodiol. Fonte: Elaboração própria.

O acetol apresentou também produção de álcool 1-P. A geração desse composto está embasada na formação do propanal e sua respectiva redução, com origem do mesmo 1,2-PD. Estudos de estabilidade de intermediários na hidrogenólise da glicerina demonstraram que desde o ponto de vista de termodinâmica global, há um favorecimento para a formação do 1,2-PD a partir do acetol na fase gasosa (COLL et al., 2011).

De forma experimental, resultados de testes de hidrogenólise com acetol em solução aquosa de 2% usando Ru/C e Amberlyst como catalisadores a 120°C e MPa de pressão com H_2 conseguiram conversões de 99%, seletividade quase completa a 1,2-PD e presença nula de 2-P, 1-P e etanol (MIYAZAWA et al.,2006). Gandarias e colaboradores (2010) utilizaram acetol como reagente e Pt/ASA como catalisador a 300°C, numa pressão de 45 bar de H_2. Nos resultados foram obtidos conversão de 100% e presença de 1,2-PD como o maior produto, formando assim também 2-P, 1-P e pequenas quantidades de acetona, propanal e etanol.

No caso do 1,2-PD, as conversões com os dois catalisadores testados foram similares. O propeno surge como um dos produtos com seletividade mais significativos, assim como o 2-P. Miyazawa e colaboradores (2006) confirmaram conversão de 6,3% do 1,2-PD em forma aquosa e seletividades quase equitativas entre 2-P (superior), 1-P e etanol. Tais testes foram realizados com 120°C e 8MPa de pressão de H_2 usando catalisadores de Ru/C e Amberlyst.

A acetona não aparece registrada nos resultados, apesar da proposta inicial do caminho reacional explicar a formação dela e a sua hidrogenação a 2-P. Portanto, a reação pretendida (Figura 30) sugere uma transformação direta do diol (1,2-PD) ao álcool simples.



$CH_3CH(OH)CH_2OH + H_2 \dashrightarrow CH_3CH(OH)CH_3 + H_2O$

Figura 30 - Hidrogenólise de 1,2-Propanodiol a 2-Propanol. Fonte: Elaboração própria.

A ideia anterior também pode ser respaldada com a baixa conversão da acetona obtida com a utilização dos dois catalisadores, que está relacionada com a atividade do catalisador no meio e sua interação com as substâncias. Tanto a glicerina, o acetol e o 1,2-PD possuem grupos hidroxilas que permitem criar uma interação com os sítios catalíticos da superfície do catalisador que são metálicos. Assim, o processo da hidrogenação/desidratação procede pela proximidade dos hidrogênios que fazem parte da redução dos metais Fe e Mo no carvão ativo.

Gonçalves (2012) detalhou que a superfície do catalisador está composta por funções ácida e metálica que atuam de forma sinérgica na hidrogenólise. Tal estrutura de sítios catalíticos está formada por uma espécie quimissorvida sob a superfície, em que o óxido metálico (M-O-M) foi parcialmente reduzido, bem como, as espécies metálicas (M-H) também reduzidas, dissociaram um átomo de H do H_2 (Figura 31).

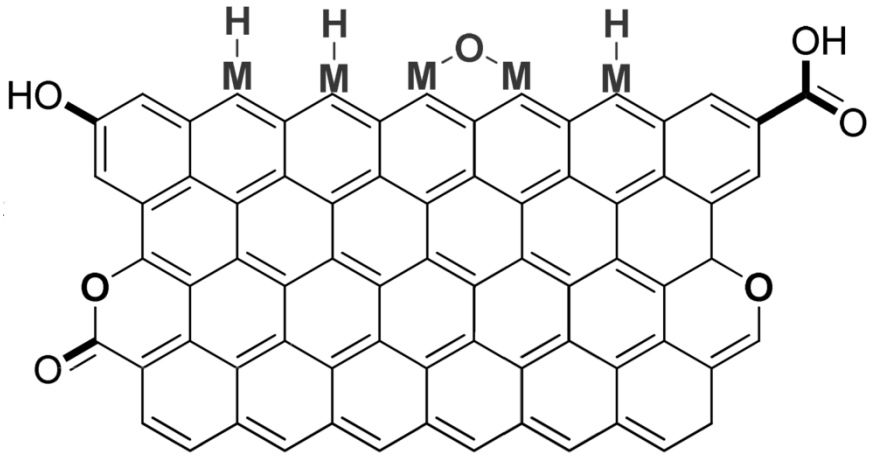


Figura 31 - Modelo proposto de estrutura de sítio catalítico do catalisador para hidrogenólise de glicerina. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Uma revisão de Ten Dam e Hanefeld (2011) descreve uma teoria sobre o mecanismo para a hidrogenólise de polioles nas superfícies metálicas hidrogenadas de um catalisador. Nela é comentado que o grupo hidroxila poderia ser atraído pelo metal e permite o rompimento da ligação carbono-oxigênio. Após isso, há o intercâmbio com o hidrogênio vizinho conseguido pela redução do metal, formando assim água no final (Figura 32).

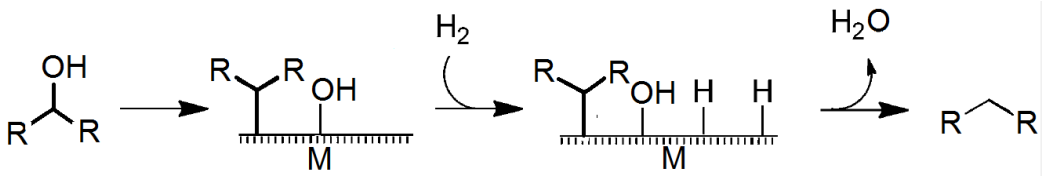


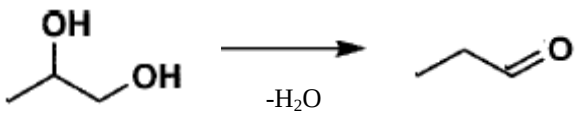
Figura 32 - Proposta de mecanismo de hidrogenólise de álcool em superfície catalítica com metal. Fonte: TEN DAM; HANEFELD, 2011.

Por conta da falta de grupo hidroxila, a acetona não é aderida nesses sítios e então sua hidrogenação a 2-P é difícil nessa forma. Outra situação percebida foi o uso do acetol que se transformou na acetona, conforme aos resultados da Tabela 13. Essa mesma substância foi desidratada sobre a superfície catalítica e, em seguida, a acetona gerada não consegue continuar no caminho reacional até propeno.

Foram realizadas algumas provas experimentais de acetona com Ni-Mo/CA nas mesmas condições, obtendo conversões de aproximadamente 90% e altas seletividades a propano e metano, que explica uma diferença dos catalisadores com um ataque agressivo no grupo carbonila (possuidor da ligação dupla carbono-oxigênio). Estudos de caracterização já tinham descrito que este catalisador de Ni tinha um potencial de redução maior que o Fe e o Mo, resultando numa hidrogenação mais forte nos reagentes. A atividade de hidrogenação do

Fe como metal é mais fraca que o Ni, permitindo a alta seletividade a propeno e não a propano na hidrogenólise da glicerina (GONÇALVES, 2012).

Retomando a análise com os testes do 1,2-PD com Fe-Mo/CA, foi encontrada uma quantidade baixa de 1-P, o que demonstra a desidratação do diol na hidroxila secundária, gerando propanal (Figura 33) e hidrogenar a 1-P, em seguida. Experimentações com 1,2-PD e Pt/ASA também apresentaram geração de propanal e 1-P nos produtos de hidrogenólise. Nesse trabalho de Gandarias et al. (2010), as conversões do diol não superaram 13%. Sua maior seletividade foi acima de 90%, para álcoois simples de 3 carbonos, enquanto que, em menor proporção teve-se acetol, seguido de acetona, propanal e etanol.



$CH_3CH(OH)CH_2OH$ --> $CH_3CH_2CHO + H_2O$

Figura 33 - Desidratação de 1,2-propanodiol a propanal. Fonte: Elaboração própria.

Na revisão de Ten Dam e Hanefeld (2011) é analisada a situação de hidrogenólise em álcoois com hidroxilas vizinhas, caso visto com 1,2-PD. Eles descrevem que na primeira etapa de desidratação ocorre a formação de um enol, que, posteriormente, sofre uma tautomerização para gerar um grupo carbonila entre o carbono e oxigênio da hidroxila residual. Quanto ao caso da desidratação com a hidroxila do segundo carbono, ocorre a formação de 1-propen-1-ol que procura maior estabilidade nas condições, transformando-se em propanal (Figura 33).

Esses autores mencionam que a desidratação em uma hidroxila secundária acontece com facilidade pela eliminação tipo 1 (E_1) e que o carbocátion gerado do tipo secundário é mais estável comparado ao primário (Figura 34). Consequentemente, depois de formado, o carbocátion pode migrar desde a superfície do catalisador e sofrer a eliminação da hidroxila sem realizar trocas com um próton, que nesse caso forma o enol.

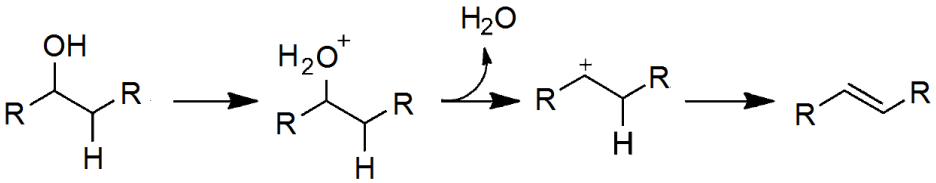
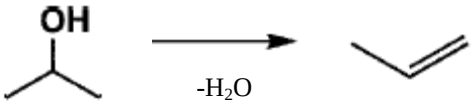


Figura 34 - Mecanismo de eliminação E_1 da hidroxila. Fonte: TEN DAM; HANEFELD, 2011.

Na desidratação com a hidroxila primária é possível a geração de um carbocátion do tipo primário. O mesmo tendo mais instabilidade não migra do catalisador e se apropria imediatamente de um H do sítio metálico, convertendo-se a 2-P como é mostrado na Figura 30. Todavia, é importante destacar que há a possibilidade de formação de um enol (1-propen-2-ol) com a hidroxila do segundo carbono, que pode passar por uma transformação à acetona.

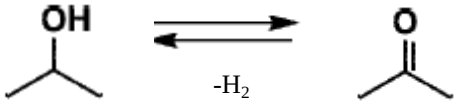
Foi observado também que nos resultados da Tabela 13, a conversão do 2-P é alta (acima de 70%) e seu maior produto é o propeno (Figura 35), causados pela desidratação. Coincidindo com a revisão de Ten Dam e Hanefeld (2011), há concordância que carbocátions secundários são mais estáveis e não sofrem a hidrogenação.



$CH_3CH(OH)CH_3$ --> $CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$

Figura 35 - Desidratação de 2-propanol a propeno. Fonte: Elaboração própria.

Conforme a Figura 36, houve a desidratação de 2-P que gerou acetona. Estudos mencionados por Gandarias e colaboradores (2010) também utilizaram 2-P como reagente, que resultou na conversão a 56% e seletividade completa da acetona.Ao sofrer este tipo de transformação, devido ao hidrogênio da hidroxila interagir com os sítios ácidos do catalisador, nessa situação pode existir uma reestruturação da molécula, mudando o carbono secundário de hibridação sp3 a sp2 com a ligação do oxigênio.



$CH_3CH(OH)CH_3$ <--> $CH_3COCH_3 + H_2$

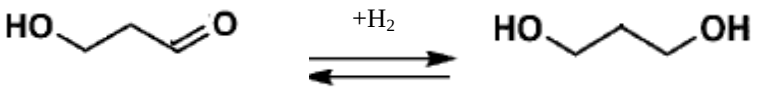
Figura 36 - Desidrogenação de 2-propanol a acetona. Fonte: Elaboração própria.

No uso da maioria dos reagentes também foram encontrado metanol e etanol com valores baixos, é possível que na presença do H_2 há ruptura das ligações carbono-carbono dentro dessas moléculas que foram estudadas. Foi observado que na literatura também foi reconhecido isto e uma explicação esta dada sobre o efeito da pressão do H_2 nessas experimentações (MIYAZAWA et al., 2006, GANDARIAS et al., 2010). No entanto, nos testes realizados por esta pesquisa, a pressão não é um parâmetro de importância nas

condições de reação utilizadas, deixando só a responsabilidade sobre relação molar alta que há entre o H_2 e os reagentes, desde o ponto de vista em excesso deste.

4.2.2 Reações com 1,3-propanodiol e 1-propanol

Os resultados da Tabela 11 demarca o caminho reacional das substâncias que interagem com as duas hidroxilas extremas da glicerina, o primeiro subproduto depois da desidratação da hidroxila secundária poderia ser o 1,3-hidroxipropanal, sendo o mesmo hidrogenado para formar 1,3-PD (Figura 37). Depois este diol seria de novo desidratado e hidrogenado para formar 1-P e por último este, uma nova desidratação a propeno. Os reagentes utilizados que foram testados foi o 1,3-PD e 1-P nas condições experimentais de 300°C, 1 bar, e mesma quantidade de catalisador de Fe-Mo/CA e Mo/CA e fluxo de H_2. Observaram-se conversões menores desses reagentes comparadas ao 1,2-PD e 2-P, esses resultados foram conferidos fazendo várias repetições.



$CH_2(OH)CH_2CHO + H_2 \leftrightarrow CH_2(OH)CH_2CH_2OH$

Figura 37 - Hidrogenação de 1,3-hidroxipropanal a 1,3-propanodiol. Fonte: Elaboração própria.

Tabela 14 - Conversão de compostos (derivados do 1° e 3° -OH) e seletividade de seus produtos. (300° C, fluxo H_2 40 mL/min, fluxo de comp. 0,06 mL/h, massa cat. de 0,05g). Fonte: Elaboração própria.

% SELETIVIDADE	COMPONENTE DE ANÁLISE		
	1,3-Propanodiol		1-Propanol
CATALISADOR	**Fe-Mo/CA**	**Mo/CA**	**Fe-Mo/CA**
Metanol	22,8	9,7	
Etanol			
Propano			
Propeno			47,7
2-Propanol			
Acetona			
1,2-Propanodiol			
Acetol			
1-Propanol	32,3		
1,3-Propanodiol			
Propanal*	44,9	65,4	52,3
1,3-Hidroxipropanal*		24,9	
CONVERSÃO	**11,7**	**20,2**	**9,0**

*Não se possuía padrão na medição da cromatografia de ambos, mas coincidiam com as características.

Um dos maiores produtos usando 1,3-PD com os catalisadores testados foi o propanal, este acontecimento poderia ser dado pela desidratação da molécula em um dos grupos hidroxila extremo. Segundo ao que foi comentado por Ten Dam e Hanefeld, na desidratação do 1,3-PD seria possível uma formação de um enol, nesse caso o 2-propenol descrito na Figura 38.

$-H_2O$

$CH_2(OH)CH_2CH_2OH \dashrightarrow CH{=}CHCH_2OH + H_2O$

Figura 38 - Desidratação de 1,3-propanodiol a 2-propenol. Fonte: Elaboração própria.

Os estudos de Zacharopoulou et al. (2015) com catalisador de Fe-Mo/CA e glicerina nas condições de 300°C, em um reator por lotes com 8MPa de pressão com H_2 tinham apresentado a formação de 2-propenol com uma seletividade de 11%. Porém, este intermediário não foi registrado nos produtos obtidos nesta pesquisa e isso contrasta com os aportes desses autores.

Uma pesquisa feita por Esan e Tremary (2017) explicou que é possível uma interação entre as espécies 2-propenol, propanal e 1-P, no caso, o enol pode ser isomerizado para formar propanal, esta situação se representa na Figura 39.

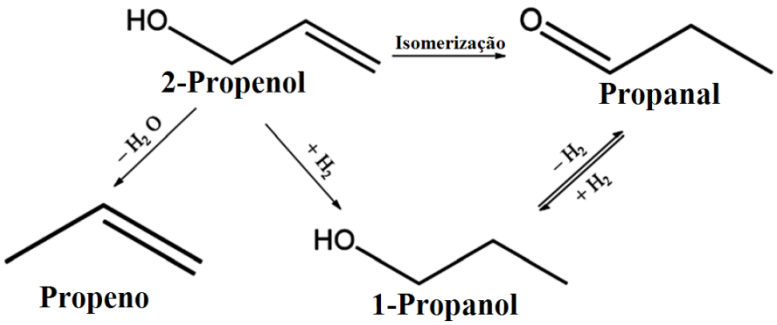
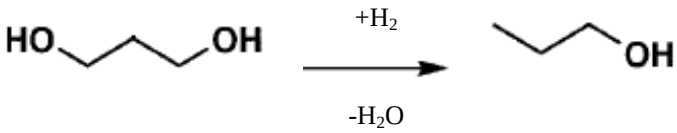


Figura 39 - Interconversão entre 2-propenol, propanal e 1-propanol. Fonte: ESAN; TREMARY, 2017.

Todavia usando 1,3-P como reagente e Mo/CA como catalisador produziu-se um composto de peso molecular alto, identificado com características similares ao 1,3-hidroxipropanal, isto referenciando a uma desidrogenação do diol como versão reversível à reação da Figura 37. Com aquilo poderia se teorizar que também pode existir uma possível desidratação do 1,3-hidroxipropanal na hidroxila para formar propanal.

O álcool simples 1-P foi outro produto principal dos testes de 1,3-PD com Fe-Mo/CA, duas possíveis formas de ser obtido: pela hidrogenólise completa do 1,3-PD (Figura 40)

segundo a teoria de Ten Dam E Hanefeld na superfície com sítios metálicos e pela hidrogenação do propanal formado (Figura 39).



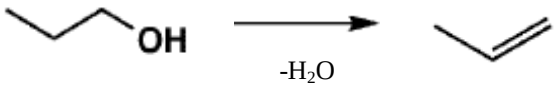
$CH_2(OH)CH_2CH_2OH + H_2$ --> $CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$

Figura 40 - Hidrogenólise de 1,3-propanodiol a 1-propanol. Fonte: Elaboração própria.

Outros autores também usaram o 1,3-P como reagente de hidrogenólise. Um desses estudos foi o feito com catalisador de Pt/ASA igual como nos reagentes anteriores, nele obteve-se seletividades quase total a 1-P, pequenos traços de propanal e etanol (GANDARIAS et al.,2010).

As experimentações de Miyazawa et al. (2006) já tinham comparado resultados de 1,3-PD com propanal a condições de 300°C e 8 MPa de pressão com H_2, utilizando Ru/C como catalisador. O maior produto obtido com ambos reagentes foi o 1-P, no caso do 1,3-P a conversão foi de 75% e gerou etanol devido á clivagem da ligação carbono-carbono na molécula.

Pode ser observado que o 1-P apresenta uma conversão menor que o 2-P, a teoria na reatividade dos álcoois sugere que álcoois secundários têm maior tendência a serem desidratados que os primários com presença de H_2 e catalisador com sítios ácidos Bronsted (TEN DAM; HANEFELD, 2011). O mesmo reagente teve uma produção quase equitativa entre propeno e propanal com o catalisador de Fe-Mo/CA testado. A desidrogenação do 1-P é possível nas condições do sistema para gerar propanal, igual como acontece com o 2-P para acetona. Na mesma direção acontece a desidratação do 1-P por efeito dos sítios catalíticos, que contribuem na ruptura carbono-oxigênio da molécula para produzir a olefina (Figura 41).



$CH_3CH_2CH_2OH$ --> $CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$

Figura 41 - Desidratação de 1-propanol a propeno. Fonte: Elaboração própria.

Os trabalhos de Yu, et al., (2014) já vinham tentando obter propeno a partir glicerina utilizando vários catalisadores sólidos ácidos fazendo o processo por duas etapas; a segunda parte consistia na desidratação do 1-P, onde as condições foram de 250 °C de temperatura,

uma velocidade espacial de WHSV=1,0 h^{-1} e um fluxo de N_2 a 20 mL/min com pressão atmosférica. Conversões de 1-P e seletividades a propeno com zeolita HZSM-5 como catalisador foram quase de 100%, os autores consideram que os catalisadores sólidos ácidos contribuem na desidratação da molécula de 1-P.

Foi possível planejar uma sequência como proposta de caminho reacional atualizada utilizando toda a informação subministrada das Tabelas 10 e 11 e em função da análise dos resultados com cada intermediário e a coerência com o discutido na literatura, este resultado é detalhado na Figura 42. Setas vermelhas correspondem à desidratação dos componentes, setas verdes são hidrogenação/desidrogenação, setas azuis correspondem a hidrogenólise e seta cor roxa a isomerização. As setas com maior resolução e ponteadas é o caminho reacional mais convenente para o glicerol ser transformado a propeno, segundo os resultados obtidos.

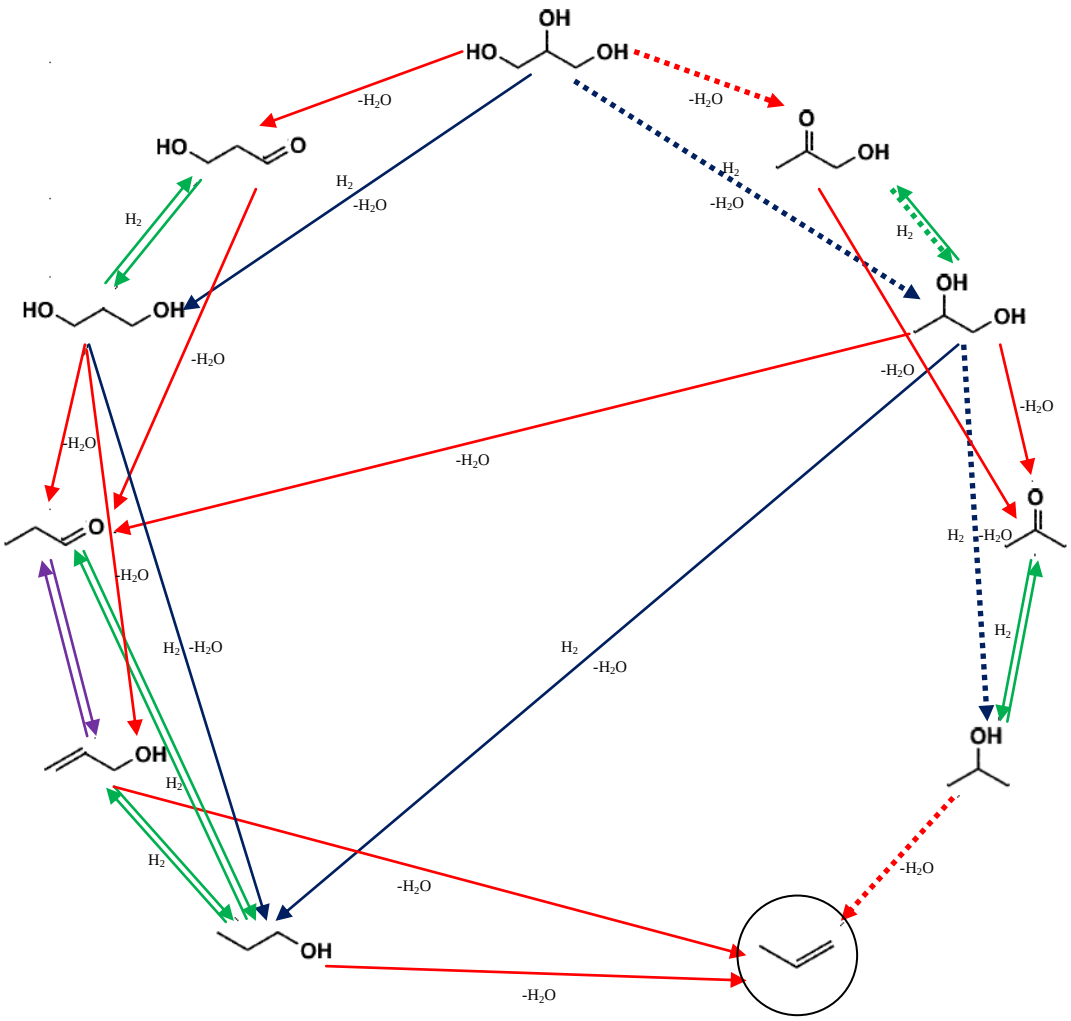


Figura 42 - Rota reacional geral proposta para hidrogenólise de Glicerol a Propeno. Fonte: Elaboração própria

4.3 DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO DE ANÁLISE TERMODINÂMICO

4.3.1 Cálculos de propriedades termodinâmicas

Conforme ao esquema do caminho reacional da Figura 42, foi feito o seguimento sobre quais foram as reações químicas que deviam ser analisadas e dos compostos nos que precisavam ser determinadas as variáveis termodinâmicas. O cálculo da variação de entalpia e energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão foi realizado com os métodos de Joback e Constantinou, isto considerando todo o sistema reacional em fase gasosa.

Na Tabela 15 é apresentado o número de grupos funcionais do método de Joback que existem por cada composto intermediário da hidrogenólise da glicerina, esta deve ficar em conjunto com a Tabela 9 anteriormente mostrada para realizar o cálculo.

Tabela 15 - Numero de grupos funcionais para cada substância pelo método de Joback. Fonte: Elaboração própria

SUBSTÂNCIA	SIGLA	-CH3	-CH2-	>CH-	=CH-	=CH2	-OH	>C=0	-CHO
$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$	G		2	1			3		
CH_3COCH_2OH	HAct	1	1				1	1	
$CH_2(OH)CH_2CHO$	HPal		2				1		1
$CH_3CH(OH)CH_2OH$	1,2-PD	1	1	1			2		
$CH_2(OH)CH_2CH_2OH$	1,3-PD		3				2		
CH_3COCH_3	Act	2						1	
$CH_3CH(OH)CH_3$	2-P	2		1			1		
$CH_3CH_2CH_2OH$	1-P	1	2				1		
CH_3CH_2CHO	Pal	1	1						1
$CH_3CH=CH_2$	Pe	1			1	1			
$CH_3CH_2\ CH_3$	Pa	2	1						
$CH_2=CHCH_2OH$	PeOH		1		1	1	1		
$CH_2(OH)CH_2OH$	Etd		2				2		
CH_3CH_2OH	EOH	1	1				1		
CH_3CH_3	Etan	2							

(G=Glicerol; HAct=Acetol; HPal=1,3-Hidroxipropanal; 1,2-PD=1,2-Propanodiol; 1,3-PD=1,3Propanodiol; Act=Acetona; Pal=Propanal; PeOH=2-Propenol; 2-P=2-Propanol; 1-P=1-Propanol; Pe=Propeno; Pa=Propano; Etd=Etanodiol; EOH=Etanol; Etan=Etano)

Igualmente para o método de Constantinou foi feito o seguimento dos números de grupos funcionais de primeira e segunda ordem para cada substância utilizando (Tabelas 16 e 17), que fazem a contribuição no cálculo de $\Delta H°_{fi}$ e $\Delta G°_{fi}$ seguindo a informação subministrada pelas Tabelas 10 e 11.

Tabela 16 - Número de grupos funcionais para cada substância pelo método de Constantinou, (primeira ordem). Fonte: Elaboração própria.

SUBSTÂNCIA	CH_3	CH_2	CH	CH_2=CH	OH	CH_3CO	CH_2CO	CHO
G		2	1		3			
HAct		1			1	1		
HPal		2			1			1
1,2-P	1	1	1		2			
1,3-P		3			2			
Act	1					1		
2-P	2		1		1			
1-P	1	2			1			
Pal	1	1						1
Pe	1			1				
Pa	2	1						
PeOH		1		1	1			
Etd		2			2			
EOH	1	1			1			
Etan	2							

(G=Glicerol; HAct=Acetol; HPal=1,3-Hidroxipropanal; 1,2-PD=1,2-Propanodiol; 1,3-PD=1,3Propanodiol; Act=Acetona; Pal=Propanal; PeOH=2-Propenol; 2-P=2-Propanol; 1-P=1-Propanol; Pe=Propeno; Pa=Propano; Etd=Etanodiol; EOH=Etanol; Etan=Etano)

Tabela 17 - Número de grupos funcionais para cada substância pelo método de Constantinou, (segunda ordem). Fonte: Elaboração própria.

SUBS.	CHOH	$CH_m(OH)CH_n(OH)_{m,n\ \epsilon(0,2)}$	CH_3COCH_2	$CH_3CH_m=CH_n$	$CH_2CH_m=CH_n$
G		2			
HAc			1		
HPal					
1,2-P		1			
1,3-P					
Act					
2-P	1				
1-P					
Pal					
Pe				1	
Pa					
PeOH					1
Etd		1			
EOH					
Etan					

(G=Glicerol; HAct=Acetol; HPal=1,3-Hidroxipropanal; 1,2-PD=1,2-Propanodiol; 1,3-PD=1,3Propanodiol; Act=Acetona; Pal=Propanal; PeOH=2-Propenol; 2-P=2-Propanol; 1-P=1-Propanol; Pe=Propeno; Pa=Propano; Etd=Etanodiol; EOH=Etanol; Etan=Etano)

Também para o cálculo da capacidade calorífica (Cp) em fase gasosa como uma função da temperatura, foi utilizado o método de Joback referente ao mostrado com a contribuição de grupos funcionais que são expostos na Tabela 15 e a Tabela 9 que envolve a informação para as constantes.

Para todos os cálculos matemáticos, foi utilizada a colaboração da ferramenta numérica computacional Scilab 5.5.1, mediante a programação de um código que gera os valores dos parâmetros termodinâmicos por ambos os métodos (Anexo 1).

As propriedades termodinâmicas em estado gasoso para os compostos de CH_3OH, CH_4, H_2 e H_2O possuem informação satisfatória na literatura (SMITH; VAN NESS, 1996, STULL et al., 1969), as metodologias de cálculo não foram utilizadas com eles por serem moléculas de cadeias cortas.

Para alguns compostos mais relevantes da pesquisa, foi feita uma validação dos resultados obtidos pelos métodos utilizando informação que é reportada na literatura por diferentes autores, a observação pode ser feita nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Comparação de entalpia de formação padrão com informação da literatura. Fonte: Elaboração própria

	$\Delta H°_f$ (CALCULADO) Joback kJ/mol	**% Desv.**	**$\Delta H°_f$ (CALCULADO) Constantinou kJ/mol**	**% Desv.**	**$\Delta H°_f$ (LITERATURA) kJ/mol**	
Glicerol	- 567.2	1,9	-578.0	0,0	-577.9	BASTOS et al.. 1988
Acetol	-370.1	1,8	-372.7	1,1	-377.0	ESPINOSA-GARCIA; DOBE 2005
1.2-P	-415.0	3,4	-422.1	1,8	-429.8	KNAUTH; SABBAH. 1990
Acetona	-217.8	0,3	-217.4	0,5	-218.5	WIBERG et al.. 1991
2-P	-262.8	3,7	-270.1	1,0	-272.8	BUCKLEY;HERINGTON. 1965
Propeno	20.2	1,0	19.1	6,4	20.41	FURUYAMA. et al.. 1969

Tabela 19 - Comparação de energia livre de Gibbs de formação padrão com informação da literatura. Fonte: Elaboração própria

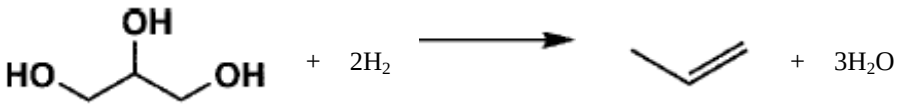
	$\Delta G°_f$ (CALCULADO) Joback kJ/mol	**% Desv.**	**$\Delta G°_f$ (CALCULADO) Constantinou kJ/mol**	**% Desv.**	**$\Delta G°_f$ (LITERATURA) kJ/mol**	
Glicerol	-438,5	8,4	-446,7	6,7	-478,6	DIPPR 801 Database; AIChE: New York, 2012
Acetol	-291,4	0,0	-296,5	1,8	-291,36	Cheméo (https://www.chemeo.com)
1,2-P	-301,7	0,0	-308,1	2,1	-301,7	Cheméo (https://www.chemeo.com)
Acetona	-154,5	0,9	-154,2	0,7	-153,15	STULL et al.,1969
2-P	-164,9	5,1	-176,4	1,5	-173,71	STULL et al.,1969
Propeno	62,2	0,9	63,0	0,4	62,76	STULL et al.,1969

4.3.2 Cálculos de constantes de equilíbrio das reações químicas

Fazendo um resumo geral do caminho de reação planejado na transformação da glicerina a propeno, simplifica-se uma reação global para determinar a consistência nos cálculos termodinâmicos.

Inicialmente foram descartadas aquelas reações secundárias de outros produtos formados em baixa proporção (etanol, metanol, etano), assim foi analisado um sistema mais idealizado.

A reação que globaliza a hidrogenólise do glicerol a propeno implica como reagente o hidrogênio na quantidade estequiométrica de dois moles por cada mol de glicerol, a reação gera uma mol de propeno e 3 moles de água.



$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH + 2H_2 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + 3H_2O$

Figura 43 - Reação global de hidrogenólise de glicerina a propeno. Fonte: Elaboração própria

Além dessa reação química, o estudo foi feito sobre outras reações que implicam o caminho da reação de hidrogenólise da glicerina segundo a proposta da Figura 42. As reações químicas de estudo foram classificadas e listadas na Tabela 20.

Na metodologia já foi descrita conforme á equação 10, que a constante de equilíbrio das reações químicas (K) com pressão constante de 1 bar, está em função da temperatura, dos valores da variação energia livre de Gibbs da reação química a condições padrão ($\Delta G°_{rx}$) e da variação de entalpia na reação (ΔH_{rx}), que depende também da temperatura através da capacidade calorífica (Cp_{rx}) e da variação de entalpia da reação a condições padrão ($\Delta H°_{rx}$).

Utilizando a ferramenta computacional Scilab 5.5.1., foi adaptada toda a informação de cálculos para as reações químicas mais determinantes da hidrogenólise de glicerol e os resultados são expostos na Tabela 21 (Método Joback) e Tabela 22 (Método Constantonou).

Foi feito um perfil da variação da constante K de equilíbrio de reação com a temperatura que sensibilizam o processo de transformação do glicerol e as outras substâncias estudadas.

Na Figura 44 encontra-se a comparação entre a primeira desidratação do glicerol a acetol (HAc) e 1,3-hidroxipropanal (HPal), e sua respectiva hidrogenólise a 1,2-PD e 1,3-PD

junto á reação global do processo da hidrogenólise do glicerol até propeno. As cinco reações são exotérmicas, a tendência em todas é a diminuir a constante de equilíbrio enquanto a temperatura vai aumentando.

Termodinamicamente a transformação do glicerol a acetol é mais beneficiada em comparação à transformação em 1,3-hidroxipropanal. A perda do grupo hidroxila por um dos extremos da molécula é menos complexo que uma hidroxila secundária. Esta circunstancia está referenciado com a diferença do valor de K das duas reações químicas a temperatura de 300°C. A primeira tem um valor de ordem de 10^{10} frente a 10^{7} (resultados com ambos métodos, Tabela 21 e 22).

Tabela 20 - Reações químicas envolvidas na hidrogenólise de glicerina a propeno. Fonte: Elaboração própria.

Desidratação do glicerol **$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$ --> $CH_3COCH_2OH + H_2O$** **$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$ --> $CH_2(OH)CH_2CHO + H_2O$**	G->HAc G->HPal
Acetol e 1,3-hidroxipropanal hidrogenando para 1,2-PD e 1,3-PD **$CH_3COCH_2OH + H_2$ <--> $CH_3CH(OH)CH_2OH$** **$CH_2(OH)CH_2CHO + H_2$ <--> $CH_2(OH)CH_2CH_2OH$**	HAc<->1,2-PD HPal<->1,3-PD
Desidratação do 1,2-P e 1,3-P para acetona, propanal e propenol **$CH_3CH(OH)CH_2OH$ --> $CH_3COCH_3 + H_2O$** **$CH_3CH(OH)CH_2OH$ --> $CH_3CH_2CHO + H_2O$** **$CH_2(OH)CH_2CH_2OH$ --> $CH_3CH_2CHO + H_2O$** **$CH_2(OH)CH_2CH_2OH$ --> $CH_2=CHCOH + H_2O$**	1,2-PD->Ac 1,2-PD->Pal 1,3-PD->Pal 1,3-PD->PeOH
Isomerização do propenol para propanal **$CH_2=CHCOH$ <--> CH_3CH_2CHO**	PeOH<->Pal
Acetona e propanal hidrogenando para 2-P e 1-P **$CH_3COCH_3 + H_2$ <--> $CH_3CH(OH)CH_3$** **$CH_3CH_2CHO + H_2$ <--> $CH_3CH_2CH_2OH$**	Act<->2-P Pal<->1-P
Desidratação de 2-P e 1-P para propeno **$CH_3CH(OH)CH_3$ --> $CH_3CH=CH_2 + H_2O$** **$CH_3CH_2CH_2OH$ --> $CH_3CH=CH_2 + H_2O$**	2-P->Pe 1-P->Pe
Hidrogenólise de glicerol para 1,2-PD e 1,3-PD **$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH + H_2$ --> $CH_3CH(OH)CH_2OH + H_2O$** **$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH + H_2$ --> $CH_2(OH)CH_2CH_2OH + H_2O$**	G->1,2-PD G->1,3-PD
Hidrogenólise de 1,2-PD e 1,3-PD para 2-P e 1-P **$CH_3CH(OH)CH_2OH + H_2$ --> $CH_3CH(OH)CH_3 + H_2O$** **$CH_3CH(OH)CH_2OH + H_2$ --> $CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$** **$CH_2(OH)CH_2CH_2OH + H_2$ --> $CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$**	1,2-PD->2-P 1,2-PD->1-P 1,3-PD->1-P
Desidratação do acetol e 1,3-hidroxipropanal para acetona e propanal **$CH_3COCH_2OH + H_2$ <--> $CH_3COCH_3 + H_2O$** **$CH_2(OH)CH_2CHO + H_2$ <--> $CH_3CH_2CHO + H_2O$**	HAc ->Ac HPa->Pa
Ruptura do glicerol a etanodiol e metanol **$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH + H_2$ --> $CH_2(OH)CH_2OH + CH_3OH$**	G->Etd+MOH
Hidrogenólise do etanodiol, metanol e etanol para etano e metano **$CH_2(OH)CH_2OH + H_2$ --> $CH_3CH_2OH + H_2O$** **$CH_3CH_2OH + H_2$ --> $CH_3CH_3 + H_2O$** **$CH_3OH + H_2$ --> $CH_4 + H_2O$**	Etd->EOH EOH->Etan MOH->Met

(G=Glicerol; HAct=Acetol; HPal=1,3-Hidroxipropanal; 1,2-PD=1,2-Propanodiol; 1,3-PD=1,3Propanodiol; Act=Acetona; Pal=Propanal; PeOH=2-Propenol; 2-P=2-Propanol; 1-P=1-Propanol; Pe=Propeno; Pa=Propano; Etd=Etanodiol; EOH=Etanol; Etan=Etano)

Tabela 21 - Resultados com método de Joback para cálculo de constantes de equilíbrio. Fonte: Elaboração própria

REAÇÕES	ΔHrx_{298K} (kJ/mol)	ΔHrx_{573K} (kJ/mol)	ΔSrx_{298K} (kJ/molK)	ΔGrx_{298K} (kJ/mol)	K_{298K}	K_{573K}
Rx Global	-138,1	-141,8	0,157	-185,0	$2,64x10^{32}$	$5,09x10^{20}$
G->HAc	-44,7	-43,99	0,123	-81,4	$1,85x10^{14}$	$3,56x10^{10}$
G->HPal	-17,7	-16,0	0,115	-52,0	$1,31x10^{9}$	$5,08x10^{7}$
HAc->1,2-PD	-44,9	-48,2	-0,116	-10,3	64,79	$8,11x10^{-3}$
HPal->1,3-PD	-66,7	-70,9	-0,098	-37,3	$3,43x10^{6}$	5,91
1,2-PD->Act	-44,7	-44,0	0,123	-81,4	$1,85x10^{14}$	$3,56x10^{10}$
1,2-PD->Pal	-17,7	-16,0	0,115	-52,0	$1,31x10^{9}$	$5,08x10^{7}$
1,3-PD->Pal	-22,9	-21,3	0,106	-54,5	$3,50x10^{9}$	$4,89x10^{7}$
1,3-PD->PeOH	35,8	37,2	0,133	-3,9	4,90	$5,87x10^{3}$
Act->2-P	-44,9	-48,2	-0,116	-10,3	64,79	$8,11x10^{-3}$
Pal->1-P	-66,7	-70,9	-0,098	-37,3	$3,42x10^{6}$	5,91
2-P->Pe	41,1	42,4	0,143	-1,5	1,83	$6,09x10^{3}$
1-P->Pe	35,8	37,2	0,133	-3,9	4,90	$5,87x10^{3}$
G->1,2-PD	-89,6	-91,7	0,007	-91,7	$1,20x10^{16}$	$5,29x10^{8}$
G->1,3-PD	-84,3	-79,0	0,017	-89,3	$4,48x10^{15}$	$5,48x10^{8}$
1,2-PD->2-P	-89,6	-84,2	0,007	-91,7	$1,20x10^{16}$	$5,28x10^{8}$
1,2-PD->1-P	-84,3	-79,0	0,017	-89,3	$4,48x10^{15}$	$5,49x10^{8}$
1,3-PD->1-P	-89,6	-84,2	0,007	-91,7	$1,20x10^{16}$	$5,29x10^{8}$

(G=Glicerol; HAct=Acetol; HPal=1,3-Hidroxipropanal; 1,2-PD=1,2-Propanodiol; 1,3-PD=1,3Propanodiol; Act=Acetona; Pal=Propanal; PeOH=2-Propenol; 2-P=2-Propanol; 1-P=1-Propanol; Pe=Propeno)

Tabela 22 - Resultados com método de Joback+Constantinou para cálculo de constantes de equilíbrio. Fonte: Elaboração própria

REAÇÕES	ΔHrx_{298K} (kJ/mol)	ΔHrx_{573K} (kJ/mol)	ΔSrx_{298K} (kJ/molK)	ΔGrx_{298K} (kJ/mol)	K_{298K}	K_{573K}
Rx Global	-128,4	-132,0	0,160	-176,0	$7,12x10^{30}$	$8,95x10^{19}$
G->HAc	-36,5	-35,9	0,140	-78,4	$5,44x10^{13}$	$5,05x10^{10}$
G->HPal	-5,1	-3,5	0,140	-46,7	$1,54x10^{8}$	$6,82x10^{7}$
HAc->1,2-PD	-49,4	-52,6	-0,127	-11,7	111,01	$5,83x10^{-3}$
HPal->1,3-PD	-73,0	-77,3	-0,103	-42,5	$2,79x10^{7}$	14,00
1,2-PD->Act	-37,1	-36,4	0,126	-74,6	$1,21x10^{13}$	$9,97x10^{9}$
1,2-PD->Pal	-4,7	-3,1	0,128	-42,9	$3,32x10^{7}$	$1,58x10^{7}$
1,3-PD->Pal	-12,6	-10,9	0,105	-43,8	$4,66x10^{7}$	$4,87x10^{6}$
1,3-PD->PeOH	39,3	40,7	0,133	-0,5	1,24	$2,93x10^{3}$
Act->2-P	-52,7	-55,9	-0,102	-22,2	$7,67\ x10^{3}$	0,21
Pal->1-P	-73,0	-77,3	-0,103	-42,5	$2,79x10^{7}$	14,00
2-P->Pe	47,4	48,7	0,123	10,8	0,013	142,55
1-P->Pe	35,3	36,7	0,120	-0,6	1,27	$1,38x10^{3}$
G->1,2-PD	-86,0	-80,5	0,014	-90,0	$6,04x10^{15}$	$5,39x10^{8}$
G->1,3-PD	-78,1	-72,8	0,037	-89,2	$4,30x10^{15}$	$1,74x10^{9}$
1,2-PD->2-P	-89,8	-84,4	0,023	-96,8	$9,26x10^{16}$	$3,89x10^{9}$
1,2-PD->1-P	-77,8	-72,4	0,026	-85,4	$9,27x10^{14}$	$4,04x10^{8}$
1,3-PD->1-P	-85,6	-80,2	0,002	-86,2	$1,30x10^{15}$	$1,24x10^{8}$

(G=Glicerol; HAct=Acetol; HPal=1,3-Hidroxipropanal; 1,2-PD=1,2-Propanodiol; 1,3-PD=1,3Propanodiol; Act=Acetona; Pal=Propanal; PeOH=2-Propenol; 2-P=2-Propanol; 1-P=1-Propanol; Pe=Propeno)

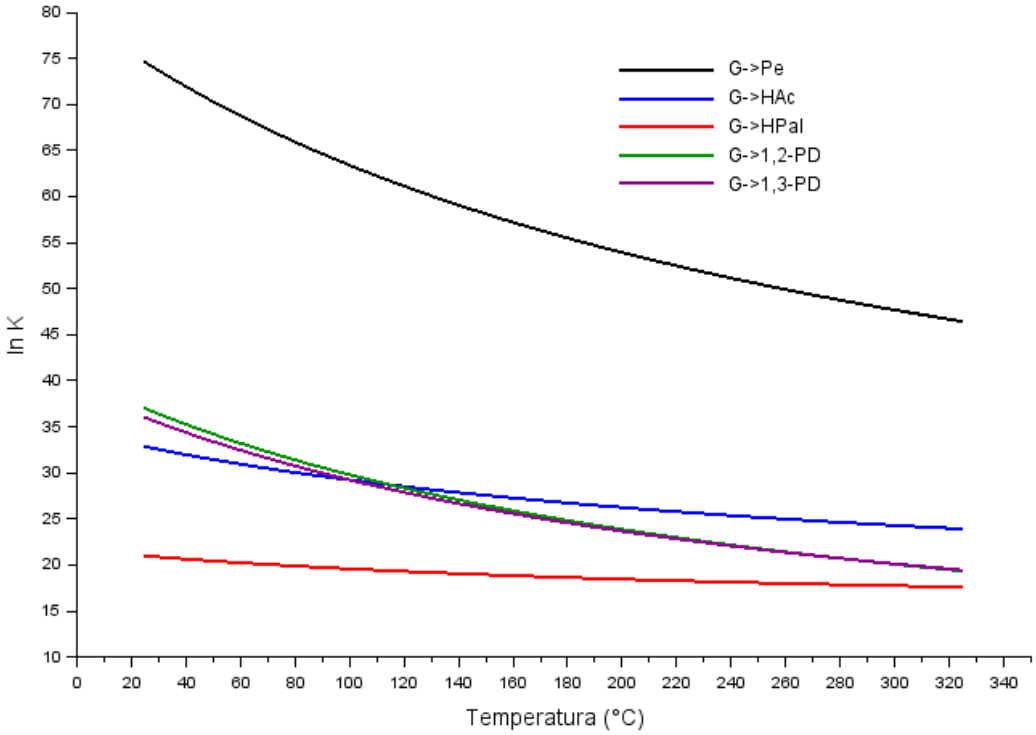


Figura 44 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura das equações de reação do glicerol. Fonte: Elaboração própria

Os estudos de estabilidade de intermediários de hidrogenólise da glicerina, feitos por Coll e colaboradores (2011) utilizando metais de Ru, Pd e Ni como catalisadores, concluíram que a desidratação do glicerol a acetol era mais favorecida termodinamicamente que a desidratação a 1,3-hidroxipropanal, em adição que os intermediários no processo eram os mais estáveis na fase gasosa.

Outra observação da Figura 44 usando método de Joback, consiste na variação das constantes de equilíbrio das reações primárias de hidrogenólise do glicerol para formar 1,2-PD e 1,3-PD. Nelas os valores apresentaram pouca diferença termodinâmica a medida que aumentava a temperatura, em adição, os valores de K dessas reações resultam ser ainda menores que a constante de desidratação de glicerol a acetol. Nas condições de alta temperaturas, parece ser melhor favorecida a formação de grupos carbonilas dentro da molécula de glicerol.

A Figura 45 descreve que a redução do 1,3-hidroxipropanal a 1,3-propanodiol é mais espontânea que a redução do acetol para 1,2-propanodiol. Sobre as metodologias de cálculos, a tendência da variação das constantes de equilíbrio das reações permanece similar, em valores numéricos, os do método de Constantinou são levemente superiores. Neste último consegue fazer uma diferenciação nos valores de contribuição nos isômeros 1,2-PD e 1,3-PD.

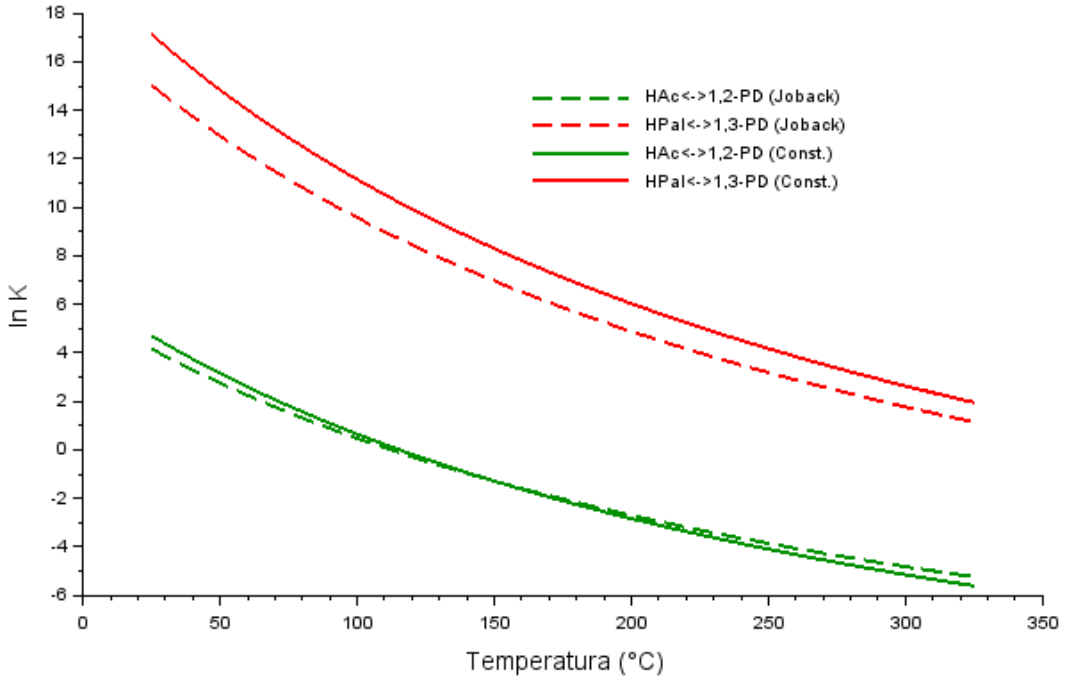


Figura 45 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura da hidrogenação de Acetol e 3-hidroxipropanona. Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 14 foi observado que o 1,3-P como reagente usando o catalisador de Mo/CA, obteve-se uma conversão próxima a 20% em equilíbrio com propanal e 1,3-hidroxipropanal, isto mostrou a reversibilidade do diol para ser desidrogenado.

Assim mesmo, alguns autores (GANDARIAS et. al., 2010) mencionam que é possível uma reversibilidade da reação de 1,2-PD para formar novamente acetol. Conforme a essa pesquisa, foi confirmada a formação de acetol em equilíbrio com o 1,2-PD quando foi usado como reagente e catalisador de Fe-Mo/CA (Tabela 13).

Essas duas reações de redução são exotérmicas, o efeito da temperatura implica uma redução da constante de equilíbrio. Conforme este estudo termodinâmico, foi verificado que com a reação do acetol na faixa de temperatura que se operaram os testes, aconteceu uma mudança importante nessa constante ficando abaixo da unidade.

A comparação feita na Figura 46 com os cálculos feitos com método de Constantinou indica que a hidrogenólise dos álcoois 1,2-PD e 1,3-PD é mais beneficiada termodinamicamente que sua desidratação. Em equilíbrio químico seria mais razoável encontrar os álcoois simples de 2-P e 1-P, que a acetona e o propanal como produtos. Todas as reações químicas revisadas são exotérmicas e envolve a redução da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura.

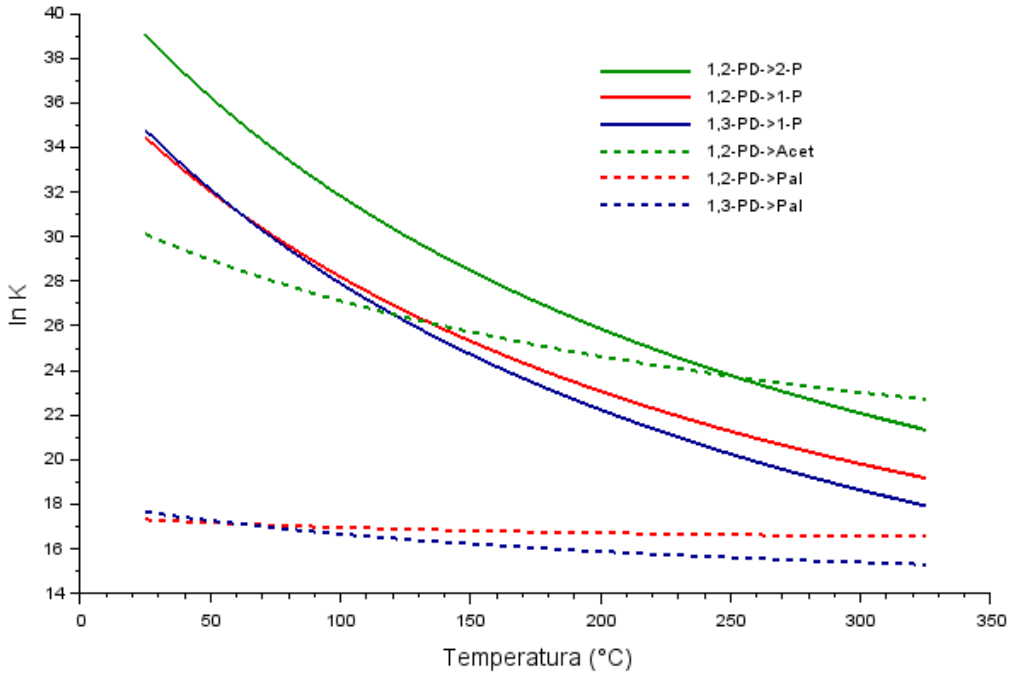


Figura 46 - Reações de hidrogenólise e desidratação para 1,2-PD e 1,3-PD (método Constantinou). Fonte: Elaboração própria.

Assim, nas condições de operação que foram realizados os testes (300°C), a constante de equilíbrio para a desidratação do 1,2-PD começa ser mais significativa em contraste com sua hidrogenólise a 2-P e 1-P. Também se notou que as reações químicas acontecidas com o 1,2-PD são mais favorecidas que o 1,3-PD nas condições, as constantes de equilíbrio (K) levam uma diferença da ordem aproximada de 10^3.

Segundo os valores avaliados da constante de equilíbrio dessas reações químicas, a espontaneidade é colocada sobre a transformação do 1,2-PD em 2-P e acetol, em contraste à formação de 1-P e propanal. Estudos desta pesquisa e de outros autores (GANDARIAS et al., 2010, MIYAZAWA et al., 2006) já confirmaram que o 1,2-PD é capaz de formar 1-P e propanol com baixas seletividades,

São registrados que o 1,2-PD tem valores de conversão maiores que o 1,3-PD e que a desidratação em ambos álcoois acontece com mais facilidade nas hidroxilas dos extremos da cadeia, para o caso do 1,2-P a presença da hidroxila secundária permite uma maior facilidade de ser desidratado por um dos extremos, isto pela maior instabilidade do primário em criar uma clivagem C-O.

Uma conclusão é que na sequência da formação do processo está acontecendo com maior facilidade pela rota de acetol - 1,2-PD, devido à proximidade de um grupo hidroxila a outro, que interagem com maior facilidade para que a molécula possa se transformar em 2-P e daí por desidratação a propeno.

Para o 1,3-PD, da Figura 47 foi feita uma comparação entre a formação do 2-propenol e o propanal, foi visualizado que a primeira reação é endotérmica e está beneficiada a medida que aumenta a temperatura. No entanto, a transformação direta do 1,3-PD para propanal é mais espontânea e demonstra que é mais favorecida a desidratação da espécie nessa via.

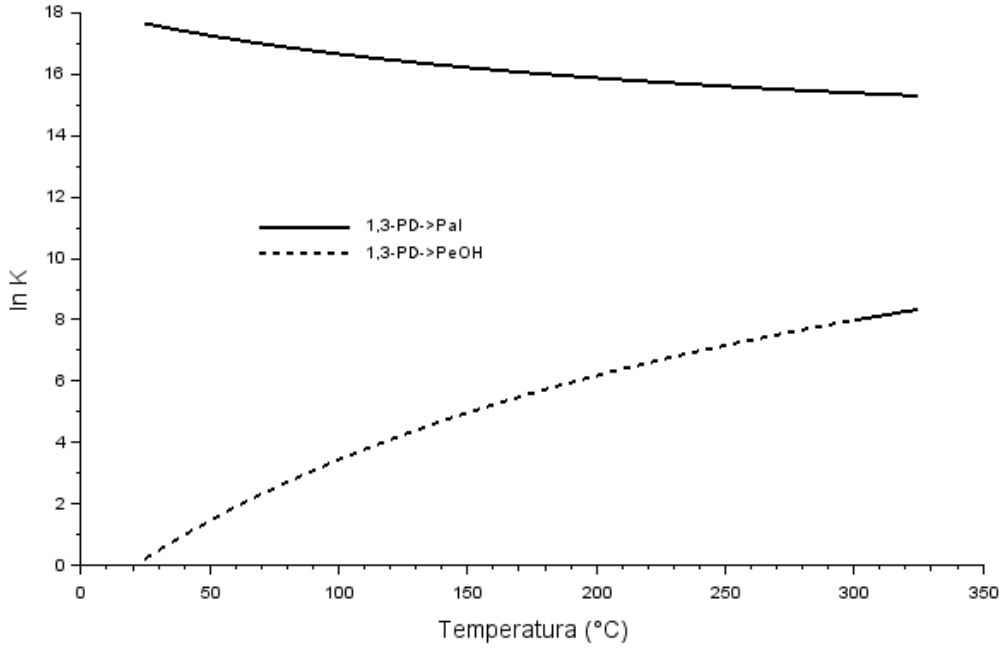


Figura 47 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura da desidratação de 1,3-P para propanal e 1-propenol (Constantinou). Fonte: Elaboração própria.

Foi feita uma comparação da constante de equilíbrio entre a reação global de hidrogenólise de glicerina a propeno, com outras possíveis reações presentes na clivagem C-C da molécula, elas podem gerar espécies de cadeias mais cortas. No estudo experimental realizado se encontraram algumas quantidades de baixa proporção de metanol, segundo vários autores como Gandarias e Ryneveld, é possível se dar essas reações. (GANDARIAS et al, 2010, RYNEVELD, et al., 2011)

Os autores comentam que além das transformações da glicerina via dos dois produtos primários, acetol e 3-hidroxipropanal que se estudaram, coexiste uma ruptura da cadeia que está dada pela função metálica do catalisador, nela, a formação de outras moléculas oxigenadas de dois e um carbono, os produtos primários serão o etanodiol e o metanol.

O etanodiol formado pode sofrer de novo uma desidratação na presencia do H_2 e efeito do catalisador, nos estudos de Gandarias também se descreve uma desidratação do metanol a metano. Da Figura 50 observou-se que há um maior beneficio termodinâmico para a desidratação do glicerol a acetol e 1,3-hidroxipropanal que para a ruptura da molécula.

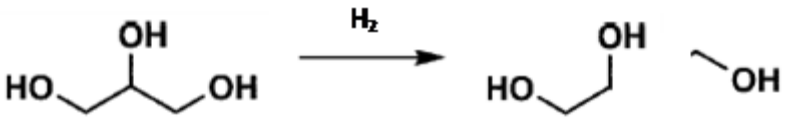


Figura 48 - Rompimento da molécula de glicerina a etanodiol e metanol

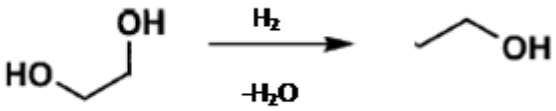


Figura 49 - Hidrogenólise de etanodiol

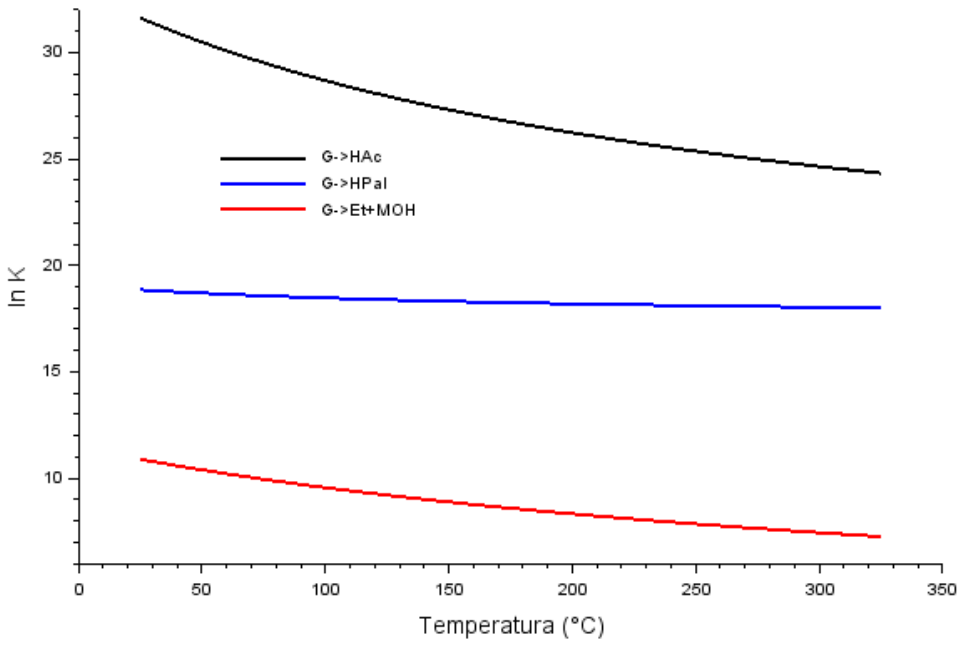


Figura 50 - Comparação de variação de constante de equilíbrio com temperatura das primeiras transformações do glicerol na hidrogenólise (Constantinou). Fonte: Elaboração própria.

4.3.3 Cálculos de conversão a partir de equilíbrio termodinâmico

Deve-se determinar a partir da constante de equilíbrio calculado, a conversão de equilíbrio para 3 diferentes relações molares H_2/Glicerina. Experimentalmente foi feita a variação dessa relação molar para determinar os produtos que se obtém, nas mesmas

condições de temperatura, pressão e catalisador, segundo a Tabela 12 para realizar uma comparação.

A) Reação completa a propeno, sem subprodutos (Reação química global)

.

$$G + 2H_2 \rightarrow Pe + 3H_2O$$

Moles iniciais do reagente (n_{G_o}) conforme á informação usada nos testes catalíticos.

$$n_{G_o} = 0{,}06\frac{ml}{h}.\frac{1{,}26g}{1\,ml}.\frac{1\,mol}{92{,}09g} = 8{,}21x10^{-4}mol/h$$

Supondo um fluxo constante líquido da glicerina se utilizam as relações molares.

$$n_{H_{2_o}}/n_{G_o} \rightarrow \begin{Bmatrix} 120:1 & n1_{H_2} & = 0{,}0985\,mol/h \\ 60:1 & n2_{H_2} & = 0{,}0493\,mol/h \\ 30:1 & n3_{H_2} & = 0{,}0246\,mol/h \end{Bmatrix}$$

Coeficientes estequiométricos da reação química,

$$\vartheta_G = -1, \qquad \vartheta_{H_2} = -2, \qquad \vartheta_{Pe} = 1, \qquad \vartheta_{H_2O} = 3$$

$$\vartheta = \sum \vartheta_i = 1$$

Cálculo de composição gasosa de cada componente se realiza com a equação

$$y_i = \frac{n_{io} + \vartheta_i\varepsilon}{\sum n_{io} + \varepsilon\sum\vartheta_i} = \frac{n_{io} + \vartheta_i\varepsilon}{n_o + \varepsilon\vartheta}$$

$$y_G = \frac{n_{G_o} - \varepsilon}{n_o + \varepsilon} \qquad y_{Pe} = \frac{\varepsilon}{n_o + \varepsilon}$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_{2_o}} - 2\varepsilon}{n_o + \varepsilon} \qquad y_{H_2O} = \frac{3\varepsilon}{n_o + \varepsilon}$$

Determinação da relação entre constante de equilíbrio (K) e composição molar dos componentes conforme á reação química, tendo em conta que a pressão (P) do sistema acontece a 1 bar e pode considerar sub condições ideias na fase gasosa.

$$K = K_y P^{\vartheta} = \prod y_i^{\vartheta} \ . \ P^{\vartheta} \quad \text{Para gases ideais}$$

$$K = \left(\frac{y_{Pe} y_{H_2O}^3}{y_G y_{H_2}^2}\right)(1atm)^1 = \frac{y_{Pe} y_{H_2O}^3}{y_G y_{H_2}^2}$$

T

A constante de equilíbrio é função, onde raiz é o grau avanço ε, assim:

$$K = f(\varepsilon)$$

A constante de equilíbrio foi determinada por cálculo termodinâmico, reportado na Tabela 22. (Se usa o do método de Constantinou)

$$K = 8{,}95x10^{19}$$

A conversão de equilíbrio (X) da reação está definida como:

$$X = \frac{\varepsilon}{n_{G_o}}$$

Utilizando uma folha de cálculo (Excel), se introduze as equações e se varia a relação molar e se acham as raízes ε, obtém os resultados da Tabela 23.

Tabela 23 - Resultados de conversão

RELAÇÃO MOLAR H_2/G	**GRAU DE AVANÇO (ε)**	**CONVERSÃO (X)**
120:1	$8{,}21x10^{-4}$	1,0
60:1	$8{,}21x10^{-4}$	1,0
30:1	$8{,}21x10^{-4}$	1,0

Coforme aos resultados nessa suposição de reação direta, os valores de conversão são de 100% devido ao valor alto da constante de equilíbrio que a indica como totalmente espontânea, sem afetar de forma a relação molar nos resultados.

B) Reação de glicerol a possíveis subprodutos, supondo a glicerina como o reagente principal.

$$G \rightarrow HAc + H_2O$$
$$G + 2H_2 \rightarrow Pe + 3H_2O$$
$$G + 2H_2 \rightarrow Etd + CH_4 + H_2O$$
$$G + 4H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4 + 3H_2O$$

Devido a que as constantes de equilíbrio de várias dessas reações são muito altas, decidiu levar em conta que a glicerina reage 100% a acetol e água, por isso foi necessário substituir as equações químicas.

$$G \rightarrow HAc + H_2O$$

Reação a possíveis subprodutos mudando glicerol 100% como se fosse acetol (HAc) e água,

$$HAc + H_2O \rightarrow G$$
$$HAc + 2H_2 \rightarrow Pe + 2H_2O$$
$$HAc + 2H_2 \rightarrow Etd + CH_4$$
$$HAc + 4H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4 + 2H_2O$$

e por tanto, onde 1 mol de glicerol, produze 1 mol de acetol + 1 mol de água

$$n_{HAc_o}H = n_{H_2O_o} = n_{G_o} = 0{,}06\frac{ml}{h}.\frac{1{,}26g}{1\,ml}.\frac{1\,mol}{92{,}09g} = 8{,}21x10^{-4}mol/h$$

$$n_{H_{2_o}}/n_{G_o} \rightarrow \begin{Bmatrix} 120:1 & n1_{H_2} & = 0{,}0985\,mol/h \\ 60:1 & n2_{H_2} & = 0{,}0493\,mol/h \\ 30:1 & n3_{H_2} & = 0{,}0246\,mol/h \end{Bmatrix}$$

Cálculo de composição gasosa de cada componente:

$$y_i = \frac{n_{io} + \sum \vartheta_{Ri}\varepsilon_R}{n_o + \sum \vartheta_R\varepsilon_R}$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_{2_o}} - 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3 - 4\varepsilon_4}{n_o - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}$$

$$y_{HAc} = \frac{n_{HAc_o} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O_o} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}$$

$$y_{Pe} = \frac{\varepsilon_1}{n_o - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}$$

$$y_{Etd} = \frac{\varepsilon_2}{n_o - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}$$

$$y_{CH_4} = \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}$$

$$y_{C_2H_6} = \frac{\varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}$$

Conforme aos coeficientes estequiométricos de cada reação presente e a relação das constantes de equilíbrio de cada reação com as composições molares, se organiza toda a informação na Tabela 24.

È válido afirmar que os valores de cada constante de equilíbrio foram calculados com o método de Constantinou para as variáveis termodinâmicas e relação da energia livre de Gibbs e temperatura, informação presente na Tabela 22.

Tabela 24 - Valores de coeficientes estequiométricos e relação de constante de equilíbrio com fração molar dos componentes para cada reação química estudada.

REAÇÃO	COEFICIENTE COMPONENTE	COEFICIENTE GLOBAL	CONSTANTE DE EQUILIBRIO
R	$\boldsymbol{\vartheta_{Ri}}$	$\sum \boldsymbol{\vartheta_{Ri}}$	$\boldsymbol{K_R = \prod y_i^{\vartheta_{Ri}} \,.\, P^{\vartheta_R}}$
$HAc + 2H_2 \rightarrow Pe + 2H_2O$ (1)	$\vartheta_{1HAc} = -1,$ $\vartheta_{1H_2} = -2,$ $\vartheta_{1Pe} = 1,$ $\vartheta_{1H_2O} = 2$	$\vartheta_1 = 0$	$K_1 = \frac{y_{Pe} y_{H_2O}^2}{y_{HAc} y_{H_2}^2}$ $K_1 = 1{,}77x10^9$
$HAc + 2H_2 \rightarrow Etd + CH_4$ (2)	$\vartheta_{2HAc} = -1,$ $\vartheta_{2H_2} = -2,$ $\vartheta_{2Etd} = 1,$ $\vartheta_{2CH_4} = 1,$	$\vartheta_2 = -1$	$K_2 = \frac{y_{Etd} y_{CH_4}}{y_{HAc} y_{H_2}^2}$ $K_2 = 1{,}90x10^3$
$HAc + 4H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4 + 2H_2O$ (3)	$\vartheta_{3HAc} = -1,$ $\vartheta_{43} = -4,$ $\vartheta_{3C_2H_6} = 1,$ $\vartheta_{3CH_4} = 1,$ $\vartheta_{3H_2O} = 2$	$\vartheta_3 = -1$	$K_3 = \frac{y_{C_2H_6} y_{CH_4} y_{H_2O}^2}{y_{HAc} y_{H_2}^4}$ $K_3 = 3{,}25x10^{19}$

Deve se resolver um sistema de equações 3x3, onde os parâmetros de constante de equilíbrio para cada reação química $(K_1, K_2\ e\ K_3)$ está em função dos graus de avanço $\varepsilon 1, \varepsilon 2\ e\ \varepsilon 3$.

Usaram-se 3 métodos diferentes para o cálculo: Newton, Broyden, e *Constrained Nonlinear Algebraic Equations*, este último método foi o que conseguiu resolver o sistema, os resultados são expostos na Tabela 25.

Observa-se que a relações molares menores a 98 não conseguiram tirar resultados e os valores de seletividades a propeno não chegaram ao valor máximo de 65%. Conforme ao proposto, sobre que a reação completa de glicerol a acetol não é real na prática e por tanto a reação (3) da Tabela 22 é também incoerente com a teoria. O acetol não faz parte da geração direta do etano e metano, lembrando também as Figuras 48 e 49.

Tabela 25 - Resultados de conversão e seletividade

RELAÇÃO MOLAR H_2/G	GRAU DE AVANÇO			CONVERSÃO (X)	SELETIVIDADE
	$\varepsilon 1$	$\varepsilon 2$	$\varepsilon 3$		
1:30	Não Converge	Não Converge	Não Converge	-	-
1:60	Não Converge	Não Converge	Não Converge	-	-
1:98	$5{,}31x10^{-4}$	$6{,}38x10^{-11}$	$2{,}90x10^{-4}$	1,0	64,7
1:120	$5{,}10x10^{-4}$	$5{,}45x10^{-11}$	$3{,}10x10^{-4}$	1,0	62,2
1:180	$4{,}79x10^{-4}$	$2{,}81x10^{-11}$	$3{,}42x10^{-4}$	1,0	58,4

C) Reação a possíveis subprodutos mudando Glicerol 100% como se fosse acetol e água e mudando a última reação química, como se o etano é formado só pelo etanodiol.

$$HAc + 2H_2 \rightarrow Pe + 2H_2O$$
$$HAc + 2H_2 \rightarrow Etd + CH_4$$
$$Etd + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$$

Moles iniciais dos reagentes, tendo em conta que glicerina reage 100% a acetol e água,

$$G \rightarrow HAc + H_2O$$

Onde 1 mol de Glicerol, produze 1 mol de acetol + 1 mol de água.

$$n_{Ac_o} = n_{H_2O_o} = n_{G_o} = 0{,}06\frac{ml}{h}.\frac{1{,}26g}{1\,ml}.\frac{1\,mol}{92{,}09g} = 8{,}21x10^{-4}mol/h$$

$$n_{H_{2_o}}/n_{G_o} \rightarrow \begin{Bmatrix} 120:1 & n1_{H_2} & = 0{,}0985\,mol/h \\ 60:1 & n2_{H_2} & = 0{,}0493\,mol/h \\ 30:1 & n3_{H_2} & = 0{,}0246\,mol/h \end{Bmatrix}$$

Cálculo de composição gasosa de cada componente:

$$y_i = \frac{n_{io} + \sum \vartheta_{Ri}\varepsilon_R}{n_o + \sum \vartheta_R \varepsilon_R}$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_{2_o}} - 2\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2}$$

$$y_{HAc} = \frac{n_{HAc_o} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{n_o - \varepsilon_2}$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O_o} + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2}$$

$$y_{Pe} = \frac{\varepsilon_1}{n_o - \varepsilon_2}$$

$$y_{Etd} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2}$$

$$y_{CH_4} = \frac{\varepsilon_2}{n_o - \varepsilon_2} \qquad y_{C_2H_6} = \frac{\varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_2}$$

As informações da constante de equilíbrio e coeficiente estequiométricos das reações químicas envolvidas são mostradas na Tabela 26.

Tabela 26 - Valores de coeficientes estequiométricos e relação de constante de equilíbrio com fração molar dos componentes para cada reação química estudada.

REAÇÃO	COEFICIENTE COMPONENTE	COEFICIENTE GLOBAL	CONSTANTE DE EQUILIBRIO
R	$\boldsymbol{\vartheta_{Ri}}$	$\sum \boldsymbol{\vartheta_{Ri}}$	$\boldsymbol{K_R} = \prod \boldsymbol{y_i^{\vartheta_{Ri}}} \cdot \boldsymbol{P^{\vartheta_R}}$
$HAc + 2H_2 \rightarrow Pe + 2H_2O$ (1)	$\vartheta_{1HAc} = -1$, $\vartheta_{1H_2} = -2$, $\vartheta_{1Pe} = 1$, $\vartheta_{1H_2O} = 2$	$\vartheta_1 = 0$	$K_1 = \frac{y_{Pe} y_{H_2O}^2}{y_{HAc} y_{H_2}^2}$ $K_1 = 1{,}77x10^9$
$HAc + 2H_2 \rightarrow Etd + CH_4$ (2)	$\vartheta_{2HAc} = -1$, $\vartheta_{2H_2} = -2$, $\vartheta_{2Etd} = 1$, $\vartheta_{2CH_4} = 1$	$\vartheta_2 = -1$	$K_2 = \frac{y_{Etd} y_{CH_4}}{y_{HAc} y_{H_2}^2}$ $K_2 = 1{,}90x10^3$
$Etd + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$ (3)	$\vartheta_{2H_2} = -2$, $\vartheta_{2Etd} = -1$, $\vartheta_{3C_2H_6} = 1$, $\vartheta_{3H_2O} = 2$	$\vartheta_3 = 0$	$K_3 = \frac{y_{C_2H_6} y_{H_2O}^2}{y_{Etd} y_{H_2}^2}$ $K_3 = 1{,}74x10^{16}$

Usaram-se 3 métodos diferentes para o cálculo: Newton, Broyden, e *Constrained Nonlinear Algebraic Equations*, o método do Newton foi o que conseguiu resolver o sistema, os resultados são expostos na Tabela 27. Nesses novos resultados, a coversão da glicerina consegue valor de 100%, a seletividade ao propeno é quase total, foi decidido deixar mais cifras decimais dos resultados para observar a variação da seletividade do propeno com a relação molar.

Na medida em que esse parâmetro começa a diminuir, isto também acontece com muito pouca influência com a seletividade e bate com a variação dos resultados da Tabela 12 antes mostrada.

Tabela 27 - Resultados de conversão da glicerina e seletividade a propeno

RELAÇÃO MOLAR H_2/G	GRAU DE AVANÇO			CONVERSÃO (X)	SELETIVIDADE Pe
	$\boldsymbol{\varepsilon_1}$	$\boldsymbol{\varepsilon_2}$	$\boldsymbol{\varepsilon_3}$		
1:30	$8{,}21x10^{-4}$	$6{,}47x10^{-8}$	$6{,}47x10^{-8}$	100%	99,992
1:60	$8{,}21x10^{-4}$	$3{,}32x10^{-8}$	$3{,}32x10^{-8}$	100%	99,996
1:120	$8{,}21x10^{-4}$	$1{,}13x10^{-8}$	$1{,}13x10^{-8}$	100%	99,997
1:180	$8{,}21x10^{-4}$	$7{,}52x10^{-9}$	$7{,}52x10^{-9}$	100%	99,999

D) Reação a possíveis subprodutos, onde segue a rota reacional mais provável, via G->HAC->1,2PD->2P->Pe mudando a reação de conversão do glicerol 100% como se fosse acetol. O caminho reacional segue as reações químicas de estudo

$$HAc + H_2 \rightarrow 1{,}2PD$$
$$HAc + 2H_2 \rightarrow Etd + CH_4$$
$$Etd + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$$
$$P2^* \rightarrow Pe + H_2O$$
$$1{,}2PD + H_2 \rightarrow 2P + H_2O$$

*P2=2-P, isto foi feito para evitar confusão com o coeficiente estequiométrico.

Moles iniciais dos reagentes, tendo em conta que glicerina reage 100% a acetol e água,

$$G \rightarrow HAc + H_2O$$

Onde 1 mol de Glicerol, produze 1 mol de acetol + 1 mol de água.

$$n_{Ac_o} = n_{H_2O_o} = n_{G_o} = 0{,}06\frac{ml}{h}.\frac{1{,}26g}{1\,ml}.\frac{1\,mol}{92{,}09g} = 8{,}21x10^{-4}mol/h$$

$$n_{H_{2_o}}/n_{G_o} \rightarrow \begin{Bmatrix} 120:1 & n1_{H_2} & = 0{,}0985\,mol/h \\ 60:1 & n2_{H_2} & = 0{,}0493\,mol/h \\ 30:1 & n3_{H_2} & = 0{,}0246\,mol/h \end{Bmatrix}$$

Cálculo de composição gasosa de cada componente:

$$y_i = \frac{n_{io} + \sum \vartheta_{Ri}\varepsilon_R}{n_o + \sum \vartheta_R\varepsilon_R}$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_{2_o}} - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3 - \varepsilon_5}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{HAc} = \frac{n_{HAc_o} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O_o} + \varepsilon_5 + \varepsilon_4 + 2\varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{Pe} = \frac{\varepsilon_4}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{Etd} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{CH_4} = \frac{\varepsilon_2}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{C_2H_6} = \frac{\varepsilon_3}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{12PD} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_5}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

$$y_{2P} = \frac{\varepsilon_5 - \varepsilon_4}{n_o - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_4}$$

As informações da constante de equilíbrio e coeficiente estequiométricos das reações químicas envolvidas são mostradas na Tabela 28.

Tabela 28 - Valores de coeficientes estequiométricos e relação de constante de equilíbrio com fração molar dos componentes para cada reação química estudada.

REAÇÃO	COEFICIENTE COMPONENTE	COEFICIENTE GLOBAL	CONSTANTE DE EQUILIBRIO
R	$\boldsymbol{\vartheta_{Ri}}$	$\sum \boldsymbol{\vartheta_{Ri}}$	$\boldsymbol{K_R = \prod y_i^{\vartheta_{Ri}} \,.\, P^{\vartheta_R}}$
$HAc + H_2 \rightarrow 1{,}2PD$ (1)	$\vartheta_{1HAc} = -1$, $\vartheta_{1H_2} = -1$, $\vartheta_{1,2PD} = 1$,	$\vartheta_1 = -1$	$K_1 = \frac{y_{12PD}}{y_{HAc} y_{H_2}}$ $K_1 = 5{,}83x10^{-3}$
$HAc + 2H_2 \rightarrow Etd + CH_4$ (2)	$\vartheta_{2HAc} = -1$, $\vartheta_{2H_2} = -2$, $\vartheta_{2Etd} = 1$, $\vartheta_{2CH_4} = 1$,	$\vartheta_2 = -1$	$K_2 = \frac{y_{Etd} y_{CH_4}}{y_{HAc} y_{H_2}^2}$ $K_2 = 1{,}90x10^3$
$Etd + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$ (3)	$\vartheta_{2H_2} = -2$, $\vartheta_{2Etd} = -1$, $\vartheta_{3C_2H_6} = 1$, $\vartheta_{3H_2O} = 2$	$\vartheta_3 = 0$	$K_3 = \frac{y_{C_2H_6} y_{H_2O}^2}{y_{Etd} y_{H_2}^2}$ $K_3 = 1{,}74x10^{16}$
$P2^* \rightarrow Pe + H_2O$ (4)	$\vartheta_{4P} = -1$, $\vartheta_{4Pe} = -1$, $\vartheta_{4\ 1,2PD} = 1$	$\vartheta_4 = 1$	$K_4 = \frac{y_{Pe} y_{H_2O}}{y_{2P}}$ $K_4 = 142{,}55$
$1{,}2PD + H_2 \rightarrow P2^* + H_2O$ (5)	$\vartheta_{5\ 1,2PD} = -1$, $\vartheta_{5H_2} = -1$, $\vartheta_{5\ 2P} = 1$, $\vartheta_{5\ H_2O} = 1$	$\vartheta_5 = 0$	$K_5 = \frac{y_{2P} y_{H_2O}}{y_{12P} y_{H_2}^2}$ $K_5 = 2{,}09x10^9$

*P2=2-P, isto foi feito para evitar confusão com o coeficiente estequiométrico.

Os resultados convergem com o método de cálculo Newton para um sistema de equações 5x5, onde as equações das constantes (K) estão em função dos graus de avanço ε_i, são mostrados na Tabela 29. Nessa informação, a conversão da glicerina consegue valor de 100%, a seletividade ao propeno teve uma variação conforme a relação molar.

Tabela 29 - Resultados de conversão da glicerina e seletividade a propeno

RELAÇÃO MOLAR H_2/G	GRAU DE AVANÇO					CONVERSÃO (X)	SELET. Pe
	$\boldsymbol{\varepsilon_1}$	$\boldsymbol{\varepsilon_2}$	$\boldsymbol{\varepsilon_3}$	$\boldsymbol{\varepsilon_4}$	$\boldsymbol{\varepsilon_5}$		
1:30	$3{,}55x10^{-4}$	$4{,}66x10^{-4}$	$4{,}66x10^{-4}$	$3{,}55x10^{-4}$	$3{,}55x10^{-4}$	100%	43,3
1:60	$1{,}96x10^{-4}$	$6{,}24x10^{-4}$	$6{,}24x10^{-4}$	$1{,}96x10^{-4}$	$1{,}96x10^{-4}$	100%	23,9
1:120	$1{,}04x10^{-4}$	$7{,}17x10^{-4}$	$7{,}17x10^{-4}$	$1{,}04x10^{-4}$	$1{,}04x10^{-4}$	100%	12,6
1:180	$7{,}02x10^{-4}$	$7{,}51x10^{-4}$	$7{,}51x10^{-4}$	$7{,}02x10^{-4}$	$7{,}02x10^{-4}$	100%	8,6

Com estes resultados, há uma variação inversa entre a seletividade do propeno e a relação molar de H_2 com a glicerina, discordando com o que foi representado na Tabela 12. A maior explicação está baseada em usar a equação de glicerina convertida a acetol 100% e substituir ela na reação química (2) da Tabela 28.

A relação estequiométrica de H_2 nos reagentes, na reação química (2) é 2:1 comparada à reação química (1) com 1:1, pelo tanto isso beneficia a que nos resultados matemáticos a variação seja inversa com referente à seletividade do propeno, pois é o produto final com origem da reação química (1).

A reação química (2) possui uma constante de equilíbrio maior que a reação química (1), isto faz nesse cálculo que os produtos estiverem focados na produção de etanodiol e não 1,2-PD como intermediários, por tanto o produto final não chega a propeno mostrando seletividades menores às encontradas nos resultados experimentais.

CONCLUSÕES

Como conclusão do presente trabalho, foi possível conseguir resultados experimentais que contribuíram para demonstrar a rota reacional que foi definida desde o início da pesquisa. Com a utilização dos catalisadores de Fe-Mo/CA e Mo/CA foi observado que é viável a obtenção de propeno com boa seletividade e conversão completa da glicerina.

Os outros catalisadores da série MMo/CA não mostraram resultados exclusivos para propeno, mas a tendência de todos é seguir caminhos de reação similares ao observado com Fe-Mo/CA, visto que todos são baseados no Mo/CA e apresentam comportamentos similares conforme à caracterização. Em geral toda a família de catalisadores apresentou baixa atividade catalítica para a clivagem da ligação C-C, todavia, exibiu a redução e hidrogenação nas ligações C-O.

Os resultados de reação usando intermediários como reagentes mantiveram coerência conforme reportado pelos autores pesquisados que também estudaram a hidrogenólise da glicerina. Tais resultados também coincidiram com a informação teórica desenvolvida com as análises termodinâmicas.

Ao longo do trabalho pode-se observar que o comportamento reacional de algumas substâncias, que foram avaliadas como reagentes, permitiu o detalhamento do funcionamento dos mecanismos da reação do processo com relação aos sítios ativos da superfície do catalisador. Claro exemplo disso foi a baixa conversão com o uso do acetol e da acetona, relacionados ambos ao seu próprio grupo carbonila.

O estudo termodinâmico demonstrou que a rota química estabeleceu melhor via de transformação nas hidroxilas secundárias e primárias da glicerina, levando o caminho pela desidratação em acetol, seguido de seus derivados (de forma secundária para a 1,3-hidroxipropanal), além da baixa ruptura do glicerol a etanodiol.

Portanto, conclui-se que a proposta de caminho de desidratação/hidrogenação através do modelo de sítio catalítico bifuncional apresentado está apoiada na ação das espécies M-H, M-O-M que estão impregnadas no suporte agindo de forma sinérgica. Assim, demonstrou-se que melhores caminhos da transformação a propeno foram a glicerina, acetol, o 2-propanol e o propeno, contribuindo para o avanço do conhecimento técnico-científico da seletividade de modificações de subprodutos da glicerina

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, H. **Glicerina: Produção cresce e estimula novos usos.** In: Química e Derivados, Editora QD, São Paulo, 2012.

AIMARETTI, N. et al. **Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel.** In: Invenio, v.1, n.20, p. 137-144, 2008.

ALVIM-FERRAZ, M. C. M., GASPAR, C. M. T. B. **Micropore Size Distribution of Activated Carbons Impregnated After Carbonization.** In: Journal of Porous Materials, v.10, p. 47-55, 2003.

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. Associação Brasileira da Indústria Química. São Paulo, 2010.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2016.

ARNOLDY, P., DE JONGE, J. C. M., MOULIJN, J. A. **Temperature-programmed reduction of molybdenum (VI) oxide and molybdenum (IV) oxide**. In: The Journal of Physical Chemistry, v.89, p. 4517-4526, 1985.

ARRUDA, P. V. et al. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.** In: Revista Analytica, n.26, p. 56-63, 2007.

ATADASHI, I. M., AROUA, A., AZIZ, A. A. **High quality biodiesel and its diesel engine application: a review.** In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14. p. 1999-2008, 2010.

BASHA, S.A., GOPAL, K. R., JEBARAJ, S. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance.** In: Renewable and sustainable energy reviews, v.13, n.6-7, p. 1628-1634, 2009.

BASTOS, M. et al. **Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K.** In: Journal of Chemical Thermodynamics, n.20, p. 1353-1359, 1988.

BEHR, A. et al. **New chemical products on the basis of glycerol.** In: Chimica Oggi | Chemistry Today, v. 26, 2008.

BENSON, S. W. et. al. **Additivity Rules For The Estimation Of Thermochemical Properties.** In: Chemistry Reviews, n.6, p. 279–324, 1969.

BILDEA, C. S. et. al. **Conceptual design of glycerol hydrogenolysis plant**. In: PIERUCCI, S., FERRARIS, G. B. (Eds.). 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering ESCAPE20, 2010.

BRITO, J. L., LAINE, J., PRATT, K. C. **Temperature-programmed reduction of nickelmolybdenum oxides.** In: Journal of Materials Sciences, v. 24, p. 425-31, 1989.

BUCKLEY, E., HERINGTON, E.F.G. **Equilibria in some secondary alcohol + hydrogen + ketone systems.** In: Transactions of the Faraday Society, n.61, p. 1618-1625, 1965.

BUEKER, K. et al. **STAR Process for the on-purpose production of propylene.** In: Oil & Gas Review, v.36, p.40-44, Hamburg, Hamburg, Germany, 2010.

CASALE, B., GOMEZ, A. M. **Catalytic method of hydrogenating glycerol**. USPI 5276181, 01 de Janeiro, 1994.

CHE, T. M. Celanese Corporation. **Production of propanediols.** USPI 4642394, 10 de Fevereiro, 1987.

CHEMÉO. **High Quality Chemicals Properties.** Disponível em: https://www.chemeo.com.

CHOI, W. J. **Glycerol-based biorefinery for fuels and chemicals.** In: Recent Patents on Biotechnology, v.2, n.3, p. 173-180, 2008.

CIESIELSKI, S., POKOJ, T., KLIMIUK, E. **Cultivation-Dependent and Independent Characterization of Microbial Community Producing Polyhydroxyalkanoates from Raw Glycerol.** In: Journal of Microbiology and Biotechnology, v.20, p. 853-861, 2010.

CIRIMINNA, R. et al. **One-pot electrocatalytic oxidation of glicerol to DHA.** In: Tetrahedron Letters, v.47, p. 6993-6995, 2006.

CIRIMINNA, R. et al. **Understanding the glycerol market.** In: European Journal of Lipid Science and Technology, v.116, n.10, p. 1432-1439, 2014.

CLAUDE, S. **Valorization of glycerol: some future prospects.** In: Ocl-Oleagineux Corps Gras Lipides, v.4, p. 250-252, 1997.

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

CONSTANTINOU, L., GANI, R. **New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds.** In: AICHE Jornal, v.40, n.10, p. 1697-1710, 1994.

CORMA, A. et al. **Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts - The role of acid-base pairs.** In: Journal of Catalysis, v.269, p. 140-149, 2010.

DA SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L., MOTA, C. J. **Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol**. In: Green Chemistry, v.11, p. 38-41, 2009.

DA SILVA, C. X. A., MOTA, C. J. A. **The influence of impurities on the acid-catalysed reaction of glycerol with acetone.** In: Biomass & Energy, p. 3547-3551, 2011.

DAVID, M, A., HENRY, G. S. **Glycerol: A Jack of all Trades.** 1996. Disponível em: http://www.chem.yorku.ca/hall_of_fame/essays96/glycerol.htm#litharge.

DASARI, M. et al. **Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol.** In: Applied Catalysis A: General, v.281, p. 225-231, 2005.

DELPORTE, P. et al. **Physical characterization of molybdenum oxycarbide catalyst: TEM, XRD and XPS.** In: Catalylis Today, v.23, p. 251-67, 1995.

DELEPLANQUE, J. et al. **Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts.** In: Catalysis Today, v. 157, p. 351-358, 2010.

DERAKHSHI, P. et al. **Optimization of molybdenum adsorption from aqueous solution using granular activated carbon.** In: World Applied Sciences Journal, v.7, p. 230-238, 2009.

DOMINIC, A., TRENARY, E., TRENARY, M. **Surface chemistry of propanal, 2-propenol, and 1-propanol on Ru(001)**. In: Physical Chemistry Chemistry Physics.

ESPINOSA-GARCÍA, J., DOBÉ, SÁNDOR. **Theoretical enthalpies of formation for atmospheric hydroxycarbonyls.** In: Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, v.713, n. 1-3, p. 119-125, 2005.

FUJIYAMA, Y. et al. **Chapter 1 Development of high-severity FCC process: an overview.** In: OCELLI, M. L. (Ed.). Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, v.166, p.1-12, 2007.

FURUYAMA, S. et al. **Thermochemistry of the gas phase equilibria i-C3H7I = C3H6 + HI, n-C3H7I = i-C3H7I, and C3H6 + 2HI = C3H8 + I2.** In: Journal of Chemical Thermodynamics, n.1, p. 363-375, 1969.

GANDARIAS, I. et al. **Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol.** In: Catalysis Today, v.195, p. 22-31, 2012.

GANDARIAS, I. et al. **Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism.** In: Applied Catalysis B: Environmental, v.97, p. 248-256, 2010.

GARCIA, E. et al. **Chemoselective catalytic-oxidation of glycerol with air on platinum metals.** In: Applied Catalysis A, v.127, p.165-176, 1995.

GONÇALVES, V. L. C. et al. **Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids.** In: Catalysis Today, v.133-135, 2008.

GONÇALVES, V. L. C. **Nova rota para obtenção de propeno a partir da glicerina via catalisadores bifuncionais.** Tese de Doutorado em Química. Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Química, 2012.

GUNSTONE, F. **The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses.** Blackwell Publishing, Oxford, 2004.

HAAS, M. J. **Improving the economics of biodiesel production through the use low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock.** In: Fuel Processing Technology, v.86, n.10, p. 1087-1096, 2005.

HILLEROVA, E. et al. **Formation of monolayer of molybdena over alumina by unconventional slurry impregnation or solvent assisted spreading method.** In: Applied Catalysis A: General, v.156, p. 1-17, 1997.

HILLEROVA, E., ZDRAZIL, M. **Effect of loading on hydrodesulfurization activity of Mo/Al2O3 and Mo/C sulfide catalysts prepared by slurry impregnation with molybdic acid.** In: Applied Catalysis A: General, v.138, p. 13-26, 1996.

HO, S. C., CHOU, T. C. **The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra.** In: Industrial Chemical Research, v. 34, p. 2279-84, 1995.

ISRAEL, A. U., OBOT, I. B., ASUQUO, J. E. **Recovery of glycerol from spent soap lyebyproduct of soap manufacture.** In: E-Journal of Chemistry, v.5, p.940–945, Uyo, 2008.

JOBACK, K.G., REID, R.C. **Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions.** In: Chemical Engineering Community, n.57, p. 233–243, 1987.

KALUZA, L., ZDRAZIL, M. **Carbon-supported Mo catalysts prepared by a new impregnation method using a MoO3/water slurry: saturated loading, hydrodesulfurization activity and promotion by Co**. In: Carbon, v.39, p. 2023-2034, 2001.

KAMPE, P. et al. **Heterogeneously catalysed partial oxidation of acrolein to acrylic acid - structure, function and dynamics of the V-Mo-W mixed oxides.** In: Physical Chemistry Chemical Physics, v.9, p. 3577-3589, 2007

KARINEN, R. S., KRAUSE, A. O. I. **New biocomponents from glycerol.** In: Applied Catalysis A: General, v.306, p. 128-133, 2006.

KATRYNIOK, B. et al. **Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol.** In: Green Chemistry, v.12, p. 2079–2098, 2010.

KLOUBEK, J. **Investigation of impregnant deposition in active carbon.** In: Carbon, v.19, p. 303-308, 1981.

KNAUTH, P., SABBAH, R. **Energetics of intra- and intermolecular bonds in o-alkanediols. 111. Thermochemical study of 1,6-hexanediol, 1,7-heptanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 11 and 1,lO-decanediol at 298.15 K.** In: Canadian Journal of Chemistry, n.68, 1990.

KUGLER, E. L. et al. **Effect of Ni on K-doped molybdenum-on-carbon catalysts: temperature-programmed reduction and reactivity to higher-alcohol formation.** In: Studies in Surface Science and Catalysis, v.130, p. 299-304, 2000.

LAHR, D. G., SHANKS, B. H. **Kinetic analysis of the hydrogenolysis of lower polyhydric alcohols: Glycerol to glycols.** In: Industrial Engineering Chemistry Research, v.42, p. 5467–5472, 2003.

LEFFINGEWELL, G., LESSER, M. **Glycerin: Its Industrial and Commercial Applications.** Chemical Publishing, New York, 1945.

LUDWING, S. **Preparation of 1,2 –Propanodiol.** USPI 5616817, 01 de Abril, 1997.

MA, W. et al. **Mo-Fe Catalysts Supported on Activated Carbon for Synthesis of Liquid Fuels by the Fischer-Tropsch Process: Effect of Mo Addition on Reducibility, Activity, and Hydrocarbon Selectivity.** In: Energy Fuels, v.20, p. 2299-2307, 2006.

MANOSAK, R., LIMPATTAYANATE, S., HUNSOM, M. **Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption.** In: Fuel Processing Technology, v. 92, p. 92-99, 2011.

MARTIN, R. **Oligomerization of glycerol – a critical review.** In: European Journal of Lipid Science and Technology, v.113, e.1, p. 100–117, 2011.

MARTINHO, M. C., VIEIRA, R. **Análise do processo de produção de biodiesel a partir da linhaça e proposta de projeto industrial.** Projeto de Graduação de Engenharia Química. Rio de Janeiro, RJ: Pontifica Universidade Católica, Centro Técnico Científico, Departamento de Química e de Materiais, 2015.

MCCOY, M. **Glycerin gambit.** In: Chemical & Engineering News, v. 87, p. 16-17, 2009.

MEDRANO, M. F. **Avaliação da sustentabilidade do biodiesel de soja no Brasil.** Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento Sustentável. Brasília, DF: Universidade de Brasília, Centro de Desenvolvimento Sustentável, 2007.

MELLIZO, J. E., ROJAS, J. A. **Obtención de biodiesel a partir de aceite de palma e higuerilla con etanol anhidro empleando hidróxido de sodio como catalizador**. Tese de

Mestrado em Engenharia. Cali, Colômbia: Universidad del Valle, Escola de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, 2006.

MENDES, S. **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento.** In: Revista Liberato, Editora Novo Hamburgo, v. 13, n. 20, 2012.

MIYAZAWA, T. et al. **Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism.** In: Journal of Catalysis, v.240, p. 213–221, 2006.

MORRISON, L. R. **Glycerol, in encyclopedia of chemical technology.** New York, p. 921–932, 2000.

MOTA, C. J., GONÇALVES, V. L. **Processo de Obtenção de Acetais da Glicerina.** BRPI 0702282-4, 10 de Maio, 2007.

NARESH, B. **Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities.** In: 2006 ASABE Annual International Meeting, Portland, American Society of Agricultural and Biological Engineers, Oregon, Estados Unidos, 09 a 12 de Julho, 2006.

OECD SIDS. **Forewords Introduction: Glycerol Cas. No: 56-81-5.** 2002. Disponível em: http://www.inchem.org/documents/sids/sids/56815.pdf.

OLIVEIRA, F. C. C., SUAREZ, P. A. Z., DOS SANTOS, W. L. P. **Biodiesel: Possibilidades e Desafios**. In: Química Nova na Escola, v.28, 2008.

ÖNER, C., ALTUN, S. **Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine**. In: Applied Energy, v.86, n.10, p. 2114-2120, 2009.

OUYANG, K. **Thermodynamic analysis of liquid phase in situ hydrogenation of glycerol for 1,3-propanediol synthesis**. In: Frontiers of Chemical Science and Engineering, v.5, n.1, p. 67–73, 2011.

PAGLIARIO, M. et al. **From glycerol to value-added products.** In: Angewandte Chemie International, v.46, p. 4434–4440, Roma, 2007.

PESTANA, C. F. M. **Desidratação do glicerol sob catalisadores ácidos heterogêneos: formação de acroleínas e ácido acrílico.** Dissertação de Mestrado em Química. Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Química, 2010.

PINTO, A. C. et al. **Biodiesel: An Overview.** In: Journal of Brazilian Chemical Society, v.16, p. 1313, 2005.

POSADA, J. A. **Validation of Glycerin Refining Obtained as a by-Product of Biodiesel Production.** In: Ingeniería y Universidad, Bogotá, Colômbia, v. 14, e.1, p. 9-27, Janeiro/Junho, 2010.

POSADA, J. A.; CARDONA, C. A., CETINA, D. M. **Bioglicerol como materia prima para la obtención de productos de valor agregado.** In: CARDONA, C. A. Avances investigativos en la producción de biocombustibles. Manizales, Editora Artes Graficas Tizán, p. 103-127, 2009.

POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F., SUAREZ, P. A. Z. **History and policy of biodiesel in Brazil.** In: Energy Policy, v.35, p.5393–5398, 2007.

PRAMANIK, T., TRIPATHI, S. **Biodiesel-clean fuel of the future.** In: Hydrocarbon Processing, v. 84, n. 2, p. 49-54, 2005.

PUELLO-POLO, E., BRITO, J. L. **Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides.** In: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 281, p. 85-92, 2008.

QUISPE, A. G., CORONADO, J. R., CARVALHO, J. R. **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion**. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.27, p. 475-493, 2013.

RAHMAT, N., ABDULLAH, A. Z., MOHAMED, A. R. **Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review.** In: Renewable and Sustainable Energy Review, v. 14, p. 987-1000, 2010.

RIVALDI, J D., SARROUH, B. F., FIORILO, R., DA SILVA, S. S. **Glicerol de Biodiesel.** In: Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v.37, p.44–51, São Paulo, 2008.

RODRIGUES, E. G. et al. **Selective Oxidation of Glycerol Catalyzed by Rh/Activated Carbon: Importance of Support Surface Chemistry.** In: Catalysis Letters, v. 141, p. 420-431, 2011.

RYNEVELD, E. et al. **A catalytic route to lower alcohols from glycerol using Ni-supported catalysts**. In: Green Chemistry, v. 13, p. 1819-1827, 2011.

RYWINSKA, A., RYMOWICZ, W., MARCINKIEWICZ, M. **Valorization of raw glycerol for citric acid production by Yarrowia lipolytica yeast.** In: Electronic Journal of Biotechnology, v. 13, 2010.

SCHUSTER, L., EGGERSDORFER, M. **Preparation of 1,2-propanediol.** USPI 5616817, 01 de Abril, 1997.

SHANKS, B. H. **Conversion of Biorenewable Feedstocks: New Challenges in Heterogeneous Catalysis.** In: Industrial Engineering Chemistry Research, v. 49, p. 10212-10217, 2010.

SERRANO-RUIZ, J. C., WEST, R. M., DURNESIC, J. A. **Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals.** In: PRAUSNITZ, J. M. D. M. F. S. M. A. (Ed.). Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, v.1, p.79-100, 2010.

SILVA, S. N. R. L., FARIAS, C. B. B., RUFINO, R. D., LUNA, J. M., SARUBBO, L.A. **Glycerol as substrate for the production of biosurfactant by Pseudomonas aeruginosa UCP0992**. In: Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 79, p. 174–183, 2010.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodinamics**. McGraw-Hill, ed.5, New York, 1996.

SOARES, T. A. **Aditivos Antioxidantes Derivados de Glicerina para Mistura em Biodiesel.** Dissertação de Mestrado em Química. Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Química, 2011.

STULL, D. R., WESTRUM, E. F., SINKE, G. C. **The Chemical Thermodynamics of Organics Compounds.** Weley, New York, 1969

TANG, Y. et al. **Efficient preparation of biodiesel from rapeseed oil over modified CaO.** In: Applied Energy, v.88, p. 2735–2739, Beijing, 2011.

TANIKELLA, M. **Hydrogenolysis of polyols to ethylene glycol in nonaqueous solvents**. USPI 4404411, 13 de Setembro, 1983.

TEN DAM, J., HANEFELD, U. **Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols.** In: ChemSusChem, v.4, p. 1017-1034, 2011.

THINH, T. P. et. al. **Estimation of Ideal Gas Heat-Capacities of Hidrocarbons from Group-Contribution Thechniques.** In: Industrial Engineering Chemical Process Design Development, v. 10, n. 4, p. 576, 1971.

THOMPSON, J. C., HE, B.B. **Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks.** In: Applied Engineering in Agriculture, v. 5, p.222-261, 2006.

TORRES, A. et al. **Kinetic Modeling of Aqueous-Phase Glycerol Hydrogenolysis in a Batch Slurry Reactor**. In: Industrial Engineering Chemical Research, v. 49, p. 10826-10835, 2010.

ULGEN, A., HOELDERICH, W. **Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO3/TiO2 catalysts.** In: Applied Catalysis A, v.400, p. 34-38, 2011.

VELÁSQUEZ, J., ALEAN, M., CANO, G. **Obtención de bio-metanol por hidrogenólisis de glicerina co-producto generado en la producción de biodiesel.** In: Revista Investigaciones Aplicadas, Universidade Pontificia Bolivariana, [2006].

WANG, Y. et al. **Refining of biodiesel by ceramic membrane separation.** In: Fuel Processing Technology, v. 90, p. 422–427, Beijing, 2009.

WANG, S., LIU, H. **Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts.** In: Catalysis Letters, v. 117, p. 62-67, 2007.

WERPY, T. et al. **Top value added chemicals from biomass.** In: Volume 1 - Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, 76p, 2004.

WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N. **Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.** In: Plant Bioresource Technology, v.99, n.14, p. 6587-601, 2008.

WIBERG, K. B. et al. **Thermochemical studies of carbonyl compounds.** In: Journal of American Chemical Society, n.113, p. 3447-3450, 1991.

YAMBIN, L., CHONG, M. J. K., LIANGHUI, J. **Bioconversion of crude glycerol to glycolipids in Ustilago maydis.** In: Bioresource Technology, v.102, n.4, p.3927-3933, Singapore, 2011.

YU, L. et al. **Propylene from Renewable Resources: Catalytic Conversion of Glycerol into Propylene.** In: ChemSusChem, v. 7, p. 743-747, 2014.

YUAN, Z. et. al. **Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts.** In: Bioresource Technology, v.101, n.18, p. 7088-7092, 2010.

ZAKARIA, Z. Y., SAIDINA, A. N. A., LINNEKOSKI, J. **Perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins**. In: Biomass and Bioenergy, v. 55, p. 370-385, 2013.

ZAKARIA, Z. Y., SAIDINA, A. N. A., LINNEKOSKI, J. **Thermodynamic analysis of glycerol conversion to olefins.** In: Energy Procedia, n. 61, p. 2489-2492, 2014.

ZACHAROPOULOU, V., VASILIADOR, E. S., LEMONIDOU, A. A. **One-step propylene formation from bio-glycerol over molybdena-based catalysts.** In: Green Chemistry, v.2, n.17, p. 903-912, 2015.

ZDRAZIL, M. **Preparation of molybdenum-based catalysts by new slurry impregnation method: active carbon supported molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalyst**. In: Applied Catlysis A, v. 115, p. 285-93, 1994.

ZHENG, Y. G., HU, Z. C., SHEN, Y. C. **Use of glycerol for producing 1,3-dihydroxyacetone by Gluconobacter oxydans in an airlift bioreactor.** In: Bioresource Technology, v.102, p. 7177-7182, 2011.

ZHOU, C. H. C. et al. **Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals.** In: Chemical Society Review, v.37, p. 527-549, 2008.

ANEXO 1. Código de Programa de Scilab

```
//Código de Scilab 5.5.2 que ajuda determinar calor de reação e constantes de equilibrio
das reações presentes na hidrogenólise do glicerol a propeno

mode(-1)

//Parámetros para calcular calor de formación e energía livre de Gibbs de vários compostos
a 298K
CH3_1s=[-76.45, -43.96, 1.95e1, -8.08e-3, 1.53e-4 -9.67e-8, 0]
CH2_2s=[-20.64, 8.42, -9.09e-1, 9.50e-2, -5.44e-5, 1.19e-8, 0]
CH_3s=[29.89, 58.36, -2.30e1, 2.04e-1, -2.65e-4, 1.20e-7, 0]
CH2_1d=[-9.63, 3.77, 2.36e1, -3.81e-2, 1.72e-4, -1.03e-7, 0]
CH_1d_1s=[37.97, 48.53, -8.00, 1.05e-1, -9.63e-5, 3.56e-8, 0]
OH_1s=[-208.04, -189.20, 2.57e1, -6.91e-2, 1.77e-4, -9.88e-8, 0]
CO_2s=[-133.22, -120.50, 6.45, 6.70e-2, -3.57e-5, 2.86e-9, 0]
CHO_1s=[-162.03, -143.48, 3.09e1, -3.36e-2, 1.60e-4, -9.88e-8, 0]

//Metodo Constantinou
CCH3_1s=[-45.947, -8.030]
CCH2_2s=[-20.763, 8.231]
CCH_3s=[-3.766, 19.848]
CCH2_CH_1s=[53.712, 84.926]
COH_1s=[-181.422, -158.589]
CCH3CO_1s=[-182.329, -131.366]
CCH2CO_2s=[-164.410, -132.097]
CCHO_1s=[-129.158, -107.858]

CCHOH_2d=[-3.887, -6.770]
CCHmOHCHnOH_ns=[0.366, 3.805]
CCH3COCH2_1s=[0.975, 0.075]
CCH3CHm_CHn_1s=[0.474, 0.950]
CCH2CHm_CHn_1s=[4.504, 1.013]

//Cálculo de calor de formação para difrentes compostos a 298K
// KJ/mol
//
//DHf_Glic=68.29+2*CH2_2s(1)+CH_3s(1)+3*OH_1s(1)
//DHf_1OHAc=68.29+CH3_1s(1)+CO_2s(1)+CH2_2s(1)+OH_1s(1)
//DHf_3OHPal=68.29+2*CH2_2s(1)+CHO_1s(1)+OH_1s(1)
//DHf_12P=68.29+CH3_1s(1)+CH_3s(1)+CH2_2s(1)+2*OH_1s(1)
//DHf_13P=68.29+3*CH2_2s(1)+2*OH_1s(1)
//DHf_Ac=68.29+2*CH3_1s(1)+CO_2s(1)
//DHf_2P=68.29+2*CH3_1s(1)+CH_3s(1)+OH_1s(1)
//DHf_1P=68.29+CH3_1s(1)+2*CH2_2s(1)+OH_1s(1)
//DHf_Pal=68.29+CH3_1s(1)+CH2_2s(1)+CHO_1s(1)
//DHf_Pe=68.29+CH3_1s(1)+CH_1d_1s(1)+CH2_1d(1)
//DHf_Pa=68.29+2*CH3_1s(1)+CH2_2s(1)
//DHf_PeOH=68.29+CH2_2s(1)+CH2_1d(1)+CH_1d_1s(1)+OH_1s(1)
//DHf_Etdol=68.29+2*CH2_2s(1)+2*OH_1s(1)
//DHf_Etol=68.29+CH3_1s(1)+CH2_2s(1)+OH_1s(1)
//DHf_Et=-84.68
```

```
//DHf_Metol=-200.66
//DHf_Met=-74.81
//DHf_H2O= -241.82
//

DHf_Glic= 10.835+2*CCH2_2s(1)+CCH_3s(1)+3*COH_1s(1)+2*CCHmOHCHnOH_ns(1)
DHf_1OHAc= 10.835+CCH2_2s(1)+CCH3CO_1s(1)+COH_1s(1)+CCH3COCH2_1s(1)
DHf_3OHPal= 10.835+2*CCH2_2s(1)+CCHO_1s(1)+COH_1s(1)
DHf_12P= 10.835+CCH3_1s(1)+CCH_3s(1)+CCH2_2s(1)+2*COH_1s(1)+CCHmOHCHnOH_ns(1)
DHf_13P= 10.835+3*CCH2_2s(1)+2*COH_1s(1)
DHf_Ac= 10.835+CCH3_1s(1)+CCH3CO_1s(1)
DHf_2P= 10.835+2*CCH3_1s(1)+CCH_3s(1)+COH_1s(1)+CCHOH_2d(1)
DHf_1P= 10.835+CCH3_1s(1)+2*CCH2_2s(1)+COH_1s(1)
DHf_Pal= 10.835+CCH3_1s(1)+CCH2_2s(1)+CCHO_1s(1)
DHf_Pe= 10.835+CCH3_1s(1)+CCH2_CH_1s(1)+CCH3CHm_CHn_1s(1)
DHf_Pa= 10.835+2*CCH3_1s(1)+CCH2_2s(1)
DHf_PeOH= 10.835+CCH2_2s(1)+CCH2_CH_1s(1)+COH_1s(1)+CCH2CHm_CHn_1s(1)
DHf_Etdol=10.835+2*CCH2_2s(1)+2*COH_1s(1)+CCHmOHCHnOH_ns(1)
DHf_Etol=10.835+CCH3_1s(1)+CCH2_2s(1)+COH_1s(1)
DHf_Et=-84.68
DHf_Metol=-200.66
DHf_Met=-74.81
DHf_H2O= -241.82

//Cálculo de Calor de reação a 298K a partir dos calores de formação para as reações
químicas
// KJ/mol

DH_RGral=DHf_Pe+3*DHf_H2O-DHf_Glic
DH_RGral2=DHf_Pa+3*DHf_H2O-DHf_Glic

DH_R1=DHf_1OHAc+DHf_H2O-DHf_Glic
DH_R2=DHf_3OHPal+DHf_H2O-DHf_Glic

DH_R3=DHf_12P-DHf_1OHAc
DH_R3r=-DH_R3
DH_R4=DHf_13P-DHf_3OHPal

DH_R5=DHf_Ac+DHf_H2O-DHf_12P
DH_R6=DHf_Pal+DHf_H2O-DHf_12P
DH_R7=DHf_Pal+DHf_H2O-DHf_13P
DH_R7m=DHf_PeOH+DHf_H2O-DHf_13P

DH_R8=DHf_2P-DHf_Ac
DH_R8r=-DH_R8
DH_R9=DHf_1P-DHf_Pal
DH_R9r=-DH_R9

DH_R10=DHf_Pe+DHf_H2O-DHf_2P
DH_R11=DHf_Pe+DHf_H2O-DHf_1P
DH_R11m=DHf_Pa+DHf_H2O-DHf_1P

DH_R12=DHf_Etdol+DHf_Metol-DHf_Glic
```

```
DH_R13=DHf_Etol+DHf_H2O-DHf_Etdol

DH_R14=DHf_Met+DHf_Et+3*DHf_H2O-DHf_Glic

DH_R15=DHf_Et+DHf_H2O-DHf_Etol
DH_R16=DHf_Met+DHf_H2O-DHf_Metol

DH_R17=DHf_Pa+3*DHf_H2O-DHf_Glic

DH_R18=DHf_12P+DHf_H2O-DHf_Glic
DH_R19=DHf_13P+DHf_H2O-DHf_Glic
DH_R20=DHf_2P+DHf_H2O-DHf_12P
DH_R21=DHf_1P+DHf_H2O-DHf_12P
DH_R22=DHf_1P+DHf_H2O-DHf_13P

//Cálculo de energía livre de Gibbs de formação para diferentes compostos a 298K
// KJ/mol
//
//DGf_Glic=53.88+2*CH2_2s(2)+CH_3s(2)+3*OH_1s(2)
//DGf_1OHAc=53.88+CH3_1s(2)+CO_2s(2)+CH2_2s(2)+OH_1s(2)
//DGf_3OHPal=53.88+2*CH2_2s(2)+CHO_1s(2)+OH_1s(2)
//DGf_12P=53.88+CH3_1s(2)+CH_3s(2)+CH2_2s(2)+2*OH_1s(2)
//DGf_13P=53.88+3*CH2_2s(2)+2*OH_1s(2)
//DGf_Ac=53.88+2*CH3_1s(2)+CO_2s(2)
//DGf_2P=53.88+2*CH3_1s(2)+CH_3s(2)+OH_1s(2)
//DGf_1P=53.88+CH3_1s(2)+2*CH2_2s(2)+OH_1s(2)
//DGf_Pal=53.88+CH3_1s(2)+CH2_2s(2)+CHO_1s(2)
//DGf_Pe=53.88+CH3_1s(2)+CH_1d_1s(2)+CH2_1d(2)
//DGf_Pa=53.88+2*CH3_1s(2)+CH2_2s(2)
//DGf_PeOH=53.88+CH2_2s(2)+CH2_1d(2)+CH_1d_1s(2)+OH_1s(2)
//DGf_Etdol=53.88+2*CH2_2s(2)+2*OH_1s(2)
//DGf_Etol=53.88+CH3_1s(2)+CH2_2s(2)+OH_1s(2)
//DGf_Et=-32.84
//DGf_Metol=-161.96
//DGf_Met=-50.72
//DGf_H2O=-228.60

DGf_Glic= -14.828+2*CCH2_2s(2)+CCH_3s(2)+3*COH_1s(2)+2*CCHmOHCHnOH_ns(2)
DGf_1OHAc= -14.828+CCH2_2s(2)+CCH3CO_1s(2)+COH_1s(2)+CCH3COCH2_1s(2)
DGf_3OHPal= -14.828+2*CCH2_2s(2)+CCHO_1s(2)+COH_1s(2)
DGf_12P= -14.828+CCH3_1s(2)+CCH_3s(2)+CCH2_2s(2)+2*COH_1s(2)+CCHmOHCHnOH_ns(2)
DGf_13P= -14.828+3*CCH2_2s(2)+2*COH_1s(2)
DGf_Ac= -14.828+CCH3_1s(2)+CCH3CO_1s(2)
DGf_2P= -14.828+2*CCH3_1s(2)+CCH_3s(2)+COH_1s(2)+CCHOH_2d(2)
DGf_1P= -14.828+CCH3_1s(2)+2*CCH2_2s(2)+COH_1s(2)
DGf_Pal= -14.828+CCH3_1s(2)+CCH2_2s(2)+CCHO_1s(2)
DGf_Pe= -14.828+CCH3_1s(2)+CCH2_CH_1s(2)+CCH3CHm_CHn_1s(2)
DGf_Pa= -14.828+2*CCH3_1s(2)+CCH2_2s(2)
DGf_PeOH= -14.828+CCH2_2s(2)+CCH2_CH_1s(2)+COH_1s(2)+CCH2CHm_CHn_1s(2)
DGf_Etdol=-14.828+2*CCH2_2s(2)+2*COH_1s(2)+CCHmOHCHnOH_ns(2)
DGf_Etol= -14.828+CCH3_1s(2)+CCH2_2s(2)+COH_1s(2)
DGf_Et=-32.84
DGf_Metol=-161.96
```

```
DGf_Met=-50.72
DGf_H2O=-228.60

//Cálculo de diferença de energía livre de Gibbs a 298K a partir dos calores de formação
// KJ/mol

DG_RGral=DGf_Pe+3*DGf_H2O-DGf_Glic
DG_RGral2=DGf_Pa+3*DGf_H2O-DGf_Glic

DG_R1=DGf_1OHAc+DGf_H2O-DGf_Glic
DG_R2=DGf_3OHPal+DGf_H2O-DGf_Glic

DG_R3=DGf_12P-DGf_1OHAc
DG_R3r=-DG_R3
DG_R4=DGf_13P-DGf_3OHPal

DG_R5=DGf_Ac+DGf_H2O-DGf_12P
DG_R6=DGf_Pal+DGf_H2O-DGf_12P
DG_R7=DGf_Pal+DGf_H2O-DGf_13P
DG_R7m=DGf_PeOH+DGf_H2O-DGf_13P

DG_R8=DGf_2P-DGf_Ac
DG_R8r=-DG_R8
DG_R9=DGf_1P-DGf_Pal
DG_R9r=-DG_R9

DG_R10=DGf_Pe+DGf_H2O-DGf_2P
DG_R11=DGf_Pe+DGf_H2O-DGf_1P
DG_R11m=DGf_Pa+DGf_H2O-DGf_1P

DG_R12=DGf_Etdol+DGf_Metol-DGf_Glic
DG_R13=DGf_Etol+DGf_H2O-DGf_Etdol

DG_R14=DGf_Met+DGf_Et+3*DGf_H2O-DGf_Glic

DG_R15=DGf_Et+DGf_H2O-DGf_Etol
DG_R16=DGf_Met+DGf_H2O-DGf_Metol

DG_R17=DGf_Pa+3*DGf_H2O-DGf_Glic

DG_R18=DGf_12P+DGf_H2O-DGf_Glic
DG_R19=DGf_13P+DGf_H2O-DGf_Glic
DG_R20=DGf_2P+DGf_H2O-DGf_12P
DG_R21=DGf_1P+DGf_H2O-DGf_12P
DG_R22=DGf_1P+DGf_H2O-DGf_13P

// Cálculo de constantes para capacidad calorífica de diferentes compostos

//T=[300,400,500,600,800,1000,1500]'
//a1=[4.86,0.864,-1.85,-4.61,-7.49,-8.53,-7.37]'
//a2=[9.04,  12.06,15.5,17.5,20.1,21.6,23.9]'
//a3=[5.69,7.37,8.89,10.5,13.1,15.2,17.9]'
//a4=[11.4,13.9,15.7,17.5,19.4,20.4,20.6]'
```

```
//
//
////Metodologia para determinação de parámetros para la regresão dos dados em um polinômio
grado
//function[a,yf]=polyfit(x,y,n)
//  xx=[]
//  for i=1:n+1
//      xx=[xx, x.^(i-1)]
//  end
//  X=xx'*xx
//  b=xx'*y
//  a=inv(X)*b
//  yf=xx*a
//endfunction
//
//Pa1=[polyfit(T,a1,3);0]
//Pa2=[polyfit(T,a2,3);0]//C
//Pa3=[polyfit(T,a3,3);0]//H
//Pa4=[polyfit(T,a4,3);0]//O

//CPc_H2=Pa1+2*Pa3
//CPc_H2O=Pa1+2*Pa3+Pa4

B=[-37.93 0.210 -3.91e-4 2.06e-7 0]

CPc_Glic=[2 1 3]*[CH2_2s(3:7);CH_3s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_1OHAc=[1 1 1 1]*[CH3_1s(3:7);CO_2s(3:7);CH2_2s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_3OHPal=[2 1 1]*[CH2_2s(3:7);CHO_1s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_12P=[1 1 1 2]*[CH3_1s(3:7);CH_3s(3:7);CH2_2s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_13P=[3 2]*[CH2_2s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_Ac=[2 1]*[CH3_1s(3:7);CO_2s(3:7)]+B
CPc_2P=[2 1 1]*[CH3_1s(3:7);CH_3s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_1P=[1 2 1]*[CH3_1s(3:7);CH2_2s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_Pe=[1 1 1]*[CH3_1s(3:7);CH_1d_1s(3:7);CH2_1d(3:7)]+B
CPc_Pa=[2 1]*[CH3_1s(3:7);CH2_2s(3:7)]+B
CPc_Pal=[1 1 1]*[CH3_1s(3:7);CH2_2s(3:7);CHO_1s(3:7)]+B
CPc_PeOH=[1 1 1 1]*[CH2_2s(3:7);CH2_1d(3:7);CH_1d_1s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_Etdol=[2 2]*[CH2_2s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_Etol=[1 1 1]*[CH3_1s(3:7);CH2_2s(3:7);OH_1s(3:7)]+B
CPc_Et=2*CH2_2s(3:7)+B
CPc_Metol=[2.211 0.012216 -3.45e-6 0 0]*8.3145
CPc_Met=[1.702 0.009081 -2.164e-6 0 0]*8.3145
CPc_H2O=[3.47 0.00145 0 0 12100]*8.3145
CPc_H2=[3.249 0.000422 0 0 8300]*8.3145

//CPc_Pe=Pa1+3*Pa2+6*Pa3
//CPc_Pa=Pa1+3*Pa2+8*Pa3
//CPc_1P=Pa1+3*Pa2+8*Pa3+Pa4
//CPc_2P=Pa1+3*Pa2+8*Pa3+Pa4
//CPc_Pal=Pa1+3*Pa2+6*Pa3+Pa4
//CPc_Ac=Pa1+3*Pa2+6*Pa3+Pa4
//CPc_12P=Pa1+3*Pa2+8*Pa3+2*Pa4
//CPc_13P=Pa1+3*Pa2+8*Pa3+2*Pa4
```

```
//CPc_1OHAc=Pa1+3*Pa2+6*Pa3+2*Pa4
//CPc_3OHPal=Pa1+3*Pa2+6*Pa3+2*Pa4
//CPc_Glic=Pa1+3*Pa2+8*Pa3+3*Pa4
//CPc_PeOH=Pa1+3*Pa2+6*Pa3+Pa4
//CPc_Etdol=Pa1+2*Pa2+6*Pa3+2*Pa4
//CPc_Etol=Pa1+2*Pa2+6*Pa3+Pa4
//CPc_Et=Pa1+2*Pa2+6*Pa3
//CPc_Metol=Pa1+Pa2+4*Pa3+Pa4
//CPc_Met=Pa1+Pa2+4*Pa3
//CPc_H2O=[3.47;0.00145;0;0;12100]*8.3145
//CPc_H2=[3.249;0.000422;0;0;8300]*8.3145

DCPc_RGral=CPc_Pe+3*CPc_H2O-CPc_Glic-2*CPc_H2
DCPc_RGral2=CPc_Pa+3*CPc_H2O-CPc_Glic-3*CPc_H2

DCPc_R1=CPc_1OHAc+CPc_H2O-CPc_Glic
DCPc_R2=CPc_3OHPal+CPc_H2O-CPc_Glic

DCPc_R3=CPc_12P-CPc_1OHAc-CPc_H2
//DCPc_R3r=-CPc_R3
DCPc_R4=CPc_13P-CPc_3OHPal-CPc_H2

DCPc_R5=CPc_Ac+CPc_H2O-CPc_12P
DCPc_R6=CPc_Pal+CPc_H2O-CPc_12P
DCPc_R7=CPc_Pal+CPc_H2O-CPc_13P
DCPc_R7m=CPc_PeOH+CPc_H2O-CPc_13P

DCPc_R8=CPc_2P-CPc_Ac-CPc_H2
//DCPc_R8r=-CPc_R8
DCPc_R9=CPc_1P-CPc_Pal-CPc_H2
//DCPc_R9r=-CPc_R9

DCPc_R10=CPc_Pe+CPc_H2O-CPc_2P
DCPc_R11=CPc_Pe+CPc_H2O-CPc_1P
DCPc_R11m=CPc_Pa+CPc_H2O-CPc_1P-CPc_H2

DCPc_R12=CPc_Etdol+CPc_Metol-CPc_Glic-CPc_H2
DCPc_R13=CPc_Etol+CPc_H2O-CPc_Etdol-CPc_H2

DCPc_R14=CPc_Met+CPc_Et+3*CPc_H2O-CPc_Glic-4*CPc_H2

DCPc_R15=CPc_Et+CPc_H2O-CPc_Etol-CPc_H2
DCPc_R16=CPc_Met+CPc_H2O-CPc_Metol-CPc_H2

DCPc_R17=CPc_Pa+3*CPc_H2O-CPc_Glic-3*CPc_H2

DCPc_R18=CPc_12P+CPc_H2O-CPc_Glic
DCPc_R19=CPc_13P+CPc_H2O-CPc_Glic
DCPc_R20=CPc_2P+CPc_H2O-CPc_12P
DCPc_R21=CPc_1P+CPc_H2O-CPc_12P
DCPc_R22=CPc_1P+CPc_H2O-CPc_13P

function [DHRT]=DH(DHRe, DCP, T)
```

```
    function [CPT]=CPTx(T)
    CPT=(DCP(1)+DCP(2)*T+DCP(3)*T^2+DCP(4)*T^3+DCP(5)*T^(-2))/1000
    endfunction

    INTDCP=intg(298,T,CPTx)
    DHRT=DHRe+INTDCP

endfunction

//int 298-T    a+bT+cT2+dT3
//             a*T
//

function [CPT]=CPTxx(DCP, T)
    CPT=(DCP(1)+DCP(2)*T+DCP(3)*T^2+DCP(4)*T^3+DCP(5)*T^(-2))/1000
endfunction

//DH

function [lnKp]=Equil(DG, DHRe, DCP, T)
      R=8.3145/1000

    function [TERM]=INTERM(T)
        TERM=DH(DHRe,DCP,T)/(R*T^2)
    endfunction

    INT=intg(298,T,INTERM)

//     disp(-DG/(298.15*R))
//     disp(INT)
    lnKp=-DG/(298.15*R)+INT
endfunction

function [MDH]=MDHR(DHR, DCPR)
  MDH=[]
  for T=298:10:598
    MDH=[MDH; DH(DHR,DCPR,T)],
  end
  MDH=[MDH; DH(DHR,DCPR,573)]
endfunction

function [MKp]=KPR(DGR, DHR, DCPR)
  MKp=[]
  for T=298:10:598
    MKp=[MKp; Equil(DGR,DHR,DCPR,T)],
  end
  MKp=[MKp; Equil(DGR,DHR,DCPR,573)]
endfunction

MT=[298:10:598,573]'

MKP=KPR(DG_RGral,DH_RGral,DCPc_RGral)
```

```
MKPm=KPR(DG_RGral2,DH_RGral2,DCPc_RGral2)
MKP1=KPR(DG_R1,DH_R1,DCPc_R1)
MKP2=KPR(DG_R2,DH_R2,DCPc_R2)
MKP3=KPR(DG_R3,DH_R3,DCPc_R3)
MKP4=KPR(DG_R4,DH_R4,DCPc_R4)
MKP5=KPR(DG_R5,DH_R5,DCPc_R5)
MKP6=KPR(DG_R6,DH_R6,DCPc_R6)
MKP7=KPR(DG_R7,DH_R7,DCPc_R7)
MKP7m=KPR(DG_R7m,DH_R7m,DCPc_R7m)
MKP8=KPR(DG_R8,DH_R8,DCPc_R8)
MKP9=KPR(DG_R9,DH_R9,DCPc_R9)
MKP10=KPR(DG_R10,DH_R10,DCPc_R10)
MKP11=KPR(DG_R11,DH_R11,DCPc_R11)
MKP11m=KPR(DG_R11m,DH_R11m,DCPc_R11m)
MKP12=KPR(DG_R12,DH_R12,DCPc_R12)
MKP13=KPR(DG_R13,DH_R13,DCPc_R13)
MKP14=KPR(DG_R14,DH_R14,DCPc_R14)
MKP15=KPR(DG_R15,DH_R15,DCPc_R15)
MKP16=KPR(DG_R16,DH_R16,DCPc_R16)
MKP17=KPR(DG_R17,DH_R17,DCPc_R17)
MKP18=KPR(DG_R18,DH_R18,DCPc_R18)
MKP19=KPR(DG_R19,DH_R19,DCPc_R19)
MKP20=KPR(DG_R20,DH_R20,DCPc_R20)
MKP21=KPR(DG_R21,DH_R21,DCPc_R21)
MKP22=KPR(DG_R22,DH_R22,DCPc_R22)

MDH=MDHR(DH_RGral,DCPc_RGral)
MDHm=MDHR(DH_RGral2,DCPc_RGral2)
MDH1=MDHR(DH_R1,DCPc_R1)
MDH2=MDHR(DH_R2,DCPc_R2)
MDH3=MDHR(DH_R3,DCPc_R3)
MDH4=MDHR(DH_R4,DCPc_R4)
MDH5=MDHR(DH_R5,DCPc_R5)
MDH6=MDHR(DH_R6,DCPc_R6)
MDH7=MDHR(DH_R7,DCPc_R7)
MDH7m=MDHR(DH_R7m,DCPc_R7m)
MDH8=MDHR(DH_R8,DCPc_R8)
MDH9=MDHR(DH_R9,DCPc_R9)
MDH10=MDHR(DH_R10,DCPc_R10)
MDH11=MDHR(DH_R11,DCPc_R11)
MDH11m=MDHR(DH_R11m,DCPc_R11m)
MDH12=MDHR(DH_R12,DCPc_R12)
MDH13=MDHR(DH_R13,DCPc_R13)
MDH14=MDHR(DH_R14,DCPc_R14)
MDH15=MDHR(DH_R15,DCPc_R15)
MDH16=MDHR(DH_R16,DCPc_R16)
MDH17=MDHR(DH_R17,DCPc_R17)
MDH18=MDHR(DH_R18,DCPc_R18)
MDH19=MDHR(DH_R19,DCPc_R19)
MDH20=MDHR(DH_R20,DCPc_R20)
MDH21=MDHR(DH_R21,DCPc_R21)
MDH22=MDHR(DH_R22,DCPc_R22)
```

```
R=8.3145/1000
MDS=(MDHR(DH_RGral,DCPc_RGral)+R*MT.*KPR(DG_RGral,DH_RGral,DCPc_RGral))./MT
MDSm=(MDHR(DH_RGral2,DCPc_RGral2)+R*MT.*KPR(DG_RGral2,DH_RGral2,DCPc_RGral2))./MT
MDS1=(MDHR(DH_R1,DCPc_R1)+R*MT.*KPR(DG_R1,DH_R1,DCPc_R1))./MT
MDS2=(MDHR(DH_R2,DCPc_R2)+R*MT.*KPR(DG_R2,DH_R2,DCPc_R2))./MT
MDS3=(MDHR(DH_R3,DCPc_R3)+R*MT.*KPR(DG_R3,DH_R3,DCPc_R3))./MT
MDS4=(MDHR(DH_R4,DCPc_R4)+R*MT.*KPR(DG_R4,DH_R4,DCPc_R4))./MT
MDS5=(MDHR(DH_R5,DCPc_R5)+R*MT.*KPR(DG_R5,DH_R5,DCPc_R5))./MT
MDS6=(MDHR(DH_R6,DCPc_R6)+R*MT.*KPR(DG_R6,DH_R6,DCPc_R6))./MT
MDS7=(MDHR(DH_R7,DCPc_R7)+R*MT.*KPR(DG_R7,DH_R7,DCPc_R7))./MT
MDS7m=(MDHR(DH_R7m,DCPc_R7m)+R*MT.*KPR(DG_R7m,DH_R7m,DCPc_R7m))./MT
MDS8=(MDHR(DH_R8,DCPc_R8)+R*MT.*KPR(DG_R8,DH_R8,DCPc_R8))./MT
MDS9=(MDHR(DH_R9,DCPc_R9)+R*MT.*KPR(DG_R9,DH_R9,DCPc_R9))./MT
MDS10=(MDHR(DH_R10,DCPc_R10)+R*MT.*KPR(DG_R10,DH_R10,DCPc_R10))./MT
MDS11=(MDHR(DH_R11,DCPc_R11)+R*MT.*KPR(DG_R11,DH_R11,DCPc_R11))./MT
MDS11m=(MDHR(DH_R11m,DCPc_R11m)+R*MT.*KPR(DG_R11m,DH_R11m,DCPc_R11m))./MT
MDS12=(MDHR(DH_R12,DCPc_R12)+R*MT.*KPR(DG_R12,DH_R12,DCPc_R12))./MT
MDS13=(MDHR(DH_R13,DCPc_R13)+R*MT.*KPR(DG_R13,DH_R13,DCPc_R13))./MT
MDS14=(MDHR(DH_R14,DCPc_R14)+R*MT.*KPR(DG_R14,DH_R14,DCPc_R14))./MT
MDS15=(MDHR(DH_R15,DCPc_R15)+R*MT.*KPR(DG_R15,DH_R15,DCPc_R15))./MT
MDS16=(MDHR(DH_R16,DCPc_R16)+R*MT.*KPR(DG_R16,DH_R16,DCPc_R16))./MT
MDS17=(MDHR(DH_R17,DCPc_R17)+R*MT.*KPR(DG_R17,DH_R17,DCPc_R17))./MT
MDS18=(MDHR(DH_R18,DCPc_R18)+R*MT.*KPR(DG_R18,DH_R18,DCPc_R18))./MT
MDS19=(MDHR(DH_R19,DCPc_R19)+R*MT.*KPR(DG_R19,DH_R19,DCPc_R19))./MT
MDS20=(MDHR(DH_R20,DCPc_R20)+R*MT.*KPR(DG_R20,DH_R20,DCPc_R20))./MT
MDS21=(MDHR(DH_R21,DCPc_R21)+R*MT.*KPR(DG_R21,DH_R21,DCPc_R21))./MT
MDS22=(MDHR(DH_R22,DCPc_R22)+R*MT.*KPR(DG_R22,DH_R22,DCPc_R22))./MT
```