



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AMILÁCEOS POR
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA.
MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO**

TATIANA ALMEIDA DE OLIVEIRA

RECIFE-PE
MARÇO, 2004

TATIANA ALMEIDA DE OLIVEIRA

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AMILÁCEOS POR
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA.
MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Prof^a. Dr^a. Lâisse C. Albuquerque

Maranhão

RECIFE-PE
MARÇO, 2004

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 30 de Março de 2004 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Orientador

Profa. Dra. Lâisse Carvalho de Albuquerque Maranhão
Co-orientadora

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Examinador interno

Prof. Dr. Sebastião José de Melo
Examinador interno

Prof. Dr. João Fernandes de Sousa
Examinador externo

Há que tornar a ungir os cavalos guerreiros e levar a luta até ao fim; porque quem nunca descansa, quem com o coração e o sangue pensa em conseguir o impossível, esse triunfa.

(I Ching)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me permitido chegar até aqui, e cumprir com êxito mais essa etapa de minha vida.

Aos meus pais José Cláudio e Maria Dasdores pelo apoio e incentivo.

Aos meus irmãos Sérgio e Ricardo, pelas palavras de afeto e conforto nos momentos difíceis.

Ao meu querido Joseilton, pela sua compreensão, apoio, carinho e dedicação durante toda essa jornada.

Em especial aos meus orientadores:

Nelson Medeiros de Lima Filho pelo seu profissionalismo, pela confiança depositada em mim, por todo apoio e incentivo dedicados durante toda a elaboração deste trabalho. A quem presto também minha profunda admiração e respeito.

Láisse C. A. Maranhão pelo constante apoio e assistência durante todas as etapas deste trabalho, pelo respeito e pela valorização dada ao meu trabalho. Minha profunda gratidão e reconhecimento.

Profissionais, são pessoas que encaram qualquer tipo de circunstância com convicção e seriedade. Planejam objetivamente, preparam religiosamente, procedem positivamente, perseguem persistentemente seus objetivos. Vocês são exemplos para mim, muito obrigada por tudo.

Às minhas amigas, Paula Tereza, Maria do Carmo, Anna Carolina e Magda Rosângela pela amizade e pelas preciosas palavras de incentivo e ânimo nos momentos difíceis. Amigos são como jóias raras nos fazem sorrir e nos encorajam para alcançar o

sucesso, para todas as amizades verdadeiras o tempo nunca passa, as distâncias nunca existem, sempre me lembrarei de vocês.

À professora Sandra Sarmento pela bela amizade construída, pelos momentos de alegria e descontração. Quem tem um amigo, mesmo que um só, não importa onde se encontre, jamais sofrerá de solidão; poderá morrer de saudades, mas não estará só (Amir Klink). Sentirei saudades.

À professora Eleonora pela ajuda em algumas análises.

À minha colega Geíza Azeredo pela solidariedade e amizade demonstradas apesar do pouco tempo de convívio.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE pela oportunidade de ingressar no curso de mestrado.

A todos os professores do programa de pós-graduação.

Aos Laboratórios de apoio na caracterização dos catalisadores:

Ao Laboratório de carvão ativado da Universidade Federal da Paraíba, na pessoa do professor Emerson Jaguaribe. Pela realização das análises de BET.

A Universidade Estadual de Campinas, pelas análises de TPO e termogravimétrica.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pela realização das análises de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

A Capes pela concessão da bolsa.

RESUMO

Objetivando a otimização da reação de hidrogenólise direta da biomassa amilácea, com obtenção de sacarídeos (maltose, glicose) e de polióis (sorbitol, arabitol, xilitol), de forma seletiva com minimização do tempo de reação e com aumento de rendimento em produtos de altos valores agregados, buscou-se um novo sistema catalítico capaz de operar em condições de baixo pH (em torno de 3), sem prejuízo da fase ativa (níquel e/ou rutênio) suportada em carvão ativado. Estudos aprofundados da hidrogenólise direta da suspensão de amido em meio ácido, abordam mecanismos cinéticos relativos às etapas de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise destas reações conduzindo a um modelo cinético de 1^a ordem em relação aos reagentes e produtos intermediários, utilizando catalisadores suportados em carvão ativado e níquel ou rutênio como fase ativa. Neste trabalho, foi utilizado um reator tipo tanque mecanicamente agitado (reator de leito de lama) com catalisador em suspensão, com volume de solução aquosa de ácido acético de 500 mL, em presença de 50g de amido e 6g de catalisador, em três temperaturas distintas 473K, 453K e 433K. O hidrogênio, operando em sistema semi-aberto, é introduzido através de um distribuidor de abertura 2 μ , com pressão total dentro do reator mantida constante, em torno de 5,03MPa, controlada através de um regulador de pressão. Os catalisadores preparados e caracterizados, foram avaliados procurando-se justificar a melhoria obtida no processo. Os resultados experimentais obtidos para os diferentes sistemas estudados, foram comparados no intuito de definir o sistema ótimo para o processo. O sistema bicatalítico (ácido acético e Ni (10%)-Ru (2%)/C) apresentou conversão ótima em 15 minutos de reação, alcançando neste tempo produção de sorbitol superior a 91%. Os resultados experimentais obtidos para esse sistema considera um modelo fenomenológico simplificado, para a avaliação cinética do processo. As reações de hidrólise e hidrogenação competem com a reação de hidrogenólise, sendo este efeito evidenciado pelo aumento da temperatura. Por outro lado, tem-se uma maior seletividade a temperaturas mais baixas, devido à ausência do ácido (catalisador homogêneo) na superfície do catalisador suportado. Os efeitos da temperatura foram avaliados, no intuito de minimizar as reações de degradações dos sacarídeos oriundos da etapa de hidrólise do amido, obtendo uma maior seletividade, com rendimento em torno de 91% em sorbitol.

Palavras-chave: modelagem cinética, biomassa amilácea, hidrogenólise, carvão ativado, rutênio-níquel, poliól.

ABSTRACT

The optimization of the process of hydrogenolysis of amylaceous biomass to obtain polyols (sorbitol, arabitol, xylitol) via direct reaction, seeking for increasing the selectivity and the minimisation of the reaction time and the maximisation of the sorbitol yield, was carried out in this work. For this, it was used a new catalytic system (nickel and/or ruthenium, nickel-ruthenium supported in activated carbon) which allowed the process operates at low pH (around 3) without affecting the catalyst active phase. Previous kinetic studies of the direct hydrogenolysis of acid starch suspension, using ruthenium supported in activated carbon as catalyst, elucidated that this reaction follows a first order kinetics in relation to the reagents and the intermediate products. A batch slurry reactor with semi-batch gaseous phase (pure hydrogen) was used in this work. The amylaceous biomass suspension was prepared with 500 mL of acetic acid aqueous solution and 50 g of starch. The hydrogen distributor was porous tube with 2 μ . The experimental runs were done at three distinct temperatures, i.e., 473K, 453K and 433K, and pressure of 5,03MPa. Catalysts were prepared, characterised and tested objectifying to optimising the starch hydrogenolysis process. The experimental results obtained for the distinct catalytic system tested, were compared aiming to obtain the catalytic system which allowed the optimisation of the process. This catalyst was "acetic acid and Ni (10%)-Ru(2%)/C" and the optimum sorbitol yield that on which was achieved in 15 min of reaction was 91%. A phenomenological model for the sorbitol production rate was developed to the optimum catalytic system. The reactions of hydrolysis and hydrogenation of the saccharides compete with that of hydrogenolysis. This effect increased with the temperature. On the other hand, high selectivity is observed when the temperature is lowered due to the absence of acetic acid on the catalyst surface. The temperature effect on the process was observed aiming to minimise the saccharide degradation reaction inherent from the starch hydrolysis step, then achieving higher selectivity and sorbitol yield up to 91%.

Keywords: Kinetic modeling, amylaceous biomass, hydrogenolysis, activated carbon, ruthenium-nickel, polyol.