

Resumo

Os incentivos recentes à produção de biodiesel conduzirão brevemente à saturação do mercado com glicerol, que é um sub-produto do respectivo processo de fabrico. A oxidação catalítica em fase líquida é uma forma de valorizar este composto, desde que o catalisador utilizado seja suficientemente activo e, sobretudo, selectivo para a formação de compostos tais como o ácido glicérico e/ou a dihidroxiacetona, potenciais intermediários nas indústrias de química fina, nomeadamente na farmacêutica.

Nesta tese estudou-se a oxidação do glicerol utilizando catalisadores metálicos suportados em carvão activado NORIT ROX 0.8 (AC0). Foram preparados catalisadores de irídio, ouro, paládio, platina e ródio tendo sido testados na reacção de oxidação a 60 °C e 3 bar de pressão de oxigénio. Dos diferentes sistemas catalíticos testados, os metais ouro e ródio mostraram possuir uma maior actividade.

Foi possível conseguir melhores actividades aumentando o conteúdo de ródio de 1% para 2% sem alterar as selectividades.

Foram preparados catalisadores de ouro suportado em carvão activado (1% Au) pelo método de impregnação incipiente e pelo método sol-gel. Observou-se uma dependência entre a actividade catalítica para a oxidação do glicerol e o tamanho das cristalites de ouro. O catalisador de ouro preparado pelo método de impregnação incipiente apresentou cristalites de dimensões elevadas e revelou-se inactivo, ao contrário do preparado pelo método sol-gel.

Neste trabalho, estudou-se ainda a influência da química superficial do carvão activado, modificando-se as propriedades do suporte AC0 mediante tratamentos químicos e térmicos. O suporte ácido origina catalisadores de ródio e de ouro praticamente inactivos. Os catalisadores de ródio e ouro preparados no suporte mais básico, inicialmente tão ou mais activos do que os preparados no suporte original, desactivam ao fim de algum tempo. A selectividade não foi significativamente alterada. Os melhores resultados foram obtidos com o suporte AC0.

Os catalisadores de ouro e ródio são geralmente mais selectivos em dihidroxiacetona do que em ácido glicérico. Com estes catalisadores, obteve-se uma conversão superior a 50% após 5 h de reacção e uma selectividade para os produtos desejados próxima

dos 75%. Os catalisadores de ródio, além de mais activos, são também mais selectivos do que os catalisadores de ouro preparados.

Os resultados aqui descritos, obtidos com o catalisador de ródio, não têm precedentes na literatura.

Palavras chave: glicerol, oxidação, catálise, dihidroxiacetona, ácido glicérico

Abstract

The recent incentives for the production of biodiesel will soon lead to market saturation with glycerol, which is a by-product of the production process. The liquid phase catalytic oxidation is a way to enhance the valorisation of this compound; providing that the catalyst used is sufficiently active, and especially selective for the formation of compounds such as acid glyceric and /or dihydroxyacetone, potentially useful as chemical intermediates in the fine chemicals industry, particularly in pharmaceuticals.

In this work, glycerol oxidation was studied using metal catalysts supported on the activated carbon NORIT ROX 0.8 (AC0). Iridium, gold, palladium, platinum and rhodium catalysts were prepared and tested in glycerol oxidation at 60 °C and 3 bar of oxygen pressure. Among the different catalytic systems tested, the gold and rhodium based catalysts were the most active.

It was possible to achieve better activities by increasing the loading of rhodium from 1% to 2% without changing selectivity.

Carbon supported gold catalysts (1% Au) were prepared by the incipient wetness impregnation method and sol-gel method. A dependence of activity on the gold particle size was observed for the glycerol oxidation. The gold catalyst prepared by the incipient wetness impregnation method was characterised by large particle size and was inactive, contrary to the catalysts prepared by sol-gel method.

In order to study the influence of surface properties on the distribution of the products and on the activity of catalysts, the surface chemistry of activated carbon AC0 was modified by different chemical and thermal treatments. The rhodium and gold catalysts

prepared on the acid support are practically inactive. Rhodium and gold catalysts prepared in the basic support, initially equally or more active than catalysts prepared in the original support, deactivates after some time. The selectivity was not significantly changed. The best results were obtained with support AC0.

In general, gold and rhodium catalysts were found to be more selective to dihydroxyacetone than to glyceric acid. With this catalyst, a more than 50% glycerol conversion was attained after 5 h of reaction with a selectivity to the desired products near 75%. Rhodium catalysts were found to be more active and more selective than the gold catalysts prepared.

The results obtained in this work with the rhodium catalyst found no precedent in the literature.

Keywords: glycerol, oxidation, catalysis, dihydroxyacetone, glyceric acid