



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0709156-7 B1

(22) Data do Depósito: 23/03/2007

(45) Data de Concessão: 02/08/2016



(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAR HIDROCARBONETOS E HIDROCARBONETOS
OXIGENADOS, HIDROCARBONETOS LINEARES OU RAMIFICADOS DE C2 A C36

(51) Int.Cl.: C10G 2/00; C01B 3/32; C07C 1/20

(30) Prioridade Unionista: 24/03/2006 US 60/785,471

(73) Titular(es): WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION. VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.

(72) Inventor(es): RANDY D. CORTRIGHT, JAMES A. DUMESIC

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA FABRICAR HIDROCARBONETOS E HIDROCARBONETOS OXIGENADOS, HIDROCARBONETOS LINEARES OU RAMIFICADOS DE C₂ A C₃₆".**

5 Declaração de Financiamento Federal

Esta invenção foi feita com o apoio do governo dos Estados Unidos da América do Norte outorgado pelas seguintes entidades: DOE DE-FG02-84ER13183. Os Estados Unidos da América do Norte têm certos direitos nesta invenção.

10 Referência Cruzada a Pedidos de Patente Relacionados

Reivindica-se aqui prioridade para o pedido de patente nº de série 60/785.471, depositado em 24 de março de 2006, que é aqui incorporado como referência.

Antecedentes da Invenção

15 Na presente época de diminuição das reservas de petróleo e instabilidade política em países ricos em petróleo, a sociedade industrial deve desenvolver maneiras para utilizar os recursos de biomassa abundantes e renováveis do mundo para disponibilizar novas fontes de energia e intermediários químicos (1). Por exemplo, o setor de transportes requer combustíveis que podem ser convertidos eficientemente em energia e que possuem
20 altas densidades de energia. A indústria química requer moléculas funcionais tais como olefinas (por exemplo, etileno e propileno) e aldeídos (por exemplo, formaldeído) que podem ser usados para fabricar materiais poliméricos. Uma característica que torna os carboidratos derivados de biomassa
25 uma classe particularmente promissora de compostos para suplementar (ou em alguns casos substituir) petróleo nas áreas supramencionadas é que o bloco de construção estequiométrica nestes compostos tem uma composição atômica de H:C:O igual a 2:1:1. Assim sendo, os carboidratos são candidatos para serem convertidos em mistura de gases H₂/CO. Estes tipos de
30 gases são comumente denominados "gás de síntese" ou simplesmente "syngas". O gás de síntese pode ser convertido por síntese de Fischer-Tropsch sobre catalisadores baseados em Fe e Co (2), para produzir alca-

nos lineares com cadeia longa, para uso como óleo diesel. O gás de síntese pode ser convertido também sobre catalisadores baseados em Cu (3), para produzir metanol para uso como uma matéria-prima para produzir olefinas, formaldeído e gasolina.

5 Embora produzir gás de síntese a partir de biomassa tenha sido reconhecido há anos como uma plataforma promissora a partir da qual uma série de produtos valiosos pode ser fabricada, as vias convencionais para produzir gás de síntese a partir de biomassa não são terrivelmente eficientes por causa das altas temperaturas necessárias. Por exemplo, a gaseificação catalítica direta de biomassa requer uma temperatura de 800 K e mais alta
10 (4). A gaseificação em dois estágios de biomassa requer similarmente altas temperaturas: uma pirólise rápida de biomassa (a cerca de 773 K), em em seguida, reforma a vapor d'água do bio-óleo resultante (a cerca de 1000 K) (5, 6). Além disso, a gaseificação de biomassa leva tipicamente a um conjun-
15 to complexo de subprodutos, incluindo alcatrão (orgânicos voláteis), carvão (materiais carbonáceos sólidos), e hidrocarbonetos leves, bem como compostos de NO_x e SO_x produzidos durante os processos de combustão em altas temperaturas (1, 4-6).

 Um uso relativamente recente, e rapidamente crescente de bio-
20 massa é na produção de óleo diesel combustível por intermédio da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais (1, 7, 8). A reação de transesterificação produz uma corrente de rejeitos de baixo valor de glicerina, que freqüentemente contém concentrações de glicerina em água entre 50 e 80% (8). O resíduo resultante fez com que o preço da glicerina nos Estados
25 Unidos despencasse de aproximadamente US\$ 2.100 por tonelada métrica em 1995, para menos do que US\$ 1.000 por tonelada métrica em 2003 (para glicerina grau USP a 97%, preços fornecidos por Procter & Gamble). A produção atual (2006) de biodiesel nos Estados Unidos e na Europa é 1×10^8 e 2×10^9 litros por ano, respectivamente. Devido aos créditos fiscais e outros
30 incentivos econômicos fornecidos pelos governos nacionais, espera-se que estas quantidades dobrem no futuro muito próximo (8, 9). Quanto aos créditos de impostos sobre o biodiesel nos Estados Unidos, vide a Publicação da

Receita Federal dos Estados Unidos (IRS) n° 378, e as seções 6426(c), 6427(e), e 40A do Código da Secretaria da Receita Federal dos Estados Unidos (IRS).

5 A glicerina pode ser produzida fermentando açúcares tais como glicose (10). Diferentemente de fermentar glicose para produzir etanol, que produz etanol em concentrações de apenas cerca de 5% em peso em água, fermentar glicose para produzir glicerina pode produzir glicerina em concentrações perto de 25% em peso (10). Esta concentração mais alta de glicerina em comparação com etanol diminui os custos de energia necessários para
10 remover água dos hidrocarbonetos combustíveis oxigenados. Na realidade, uma das etapas mais intensivas em energia na produção de etanol grau combustível a partir de glicose é a etapa de destilação (11, 12). Outra rota para a produção de glicerina a partir de glicose e outros açúcares é através da hidrogenação de glicose para sorbitol (13, 14), e em seguida, por hidrogenólise de sorbitol para polióis que têm pesos moleculares mais baixos (15,
15 16).

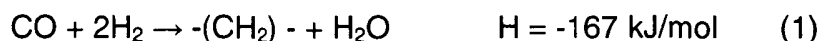
Em um trabalho anterior de co-autoria de alguns dos presentes inventores (17-19), foi demonstrado que soluções de polióis em água (por exemplo, etilenoglicol, glicerina, sorbitol) poderiam ser convertidas por re-
20 forma em fase aquosa para misturas de gases H_2/CO_2 contendo baixos níveis de CO (por exemplo, 500 ppm) sobre catalisadores de Pt sobre suporte em temperaturas perto de 500 K. Este processo de reforma em fase aquosa gera razões baixas de $CO:CO_2$ na corrente de gás efluente porque a reação de deslocamento água/gás (WGS) é altamente favorecida nas altas pres-
25 sões parciais de água geradas sob estas condições de reação (por exemplo, 2,5 MPa (25 bar)). Assim sendo, as condições da reação de reforma em fase aquosa não são favoráveis para produzir produzir gás de síntese, onde altas razões de $CO:CO_2$ são necesssárias. Outros pesquisadores estudaram a reforma em fase vapor de glicerina. Czernik *et al.* (20) relataram alta seletivi-
30 dade para produzir H_2 por reforma a vapor d'água de glicerina em altas temperaturas (1.023 K) sobre um catalisador de reforma de nafta baseado em Ni. Suzuki *et al.* (21) também observaram alta seletividade para a produção

de H₂ por reforma a vapor d'água de glicerina em altas temperaturas (873 K) sobre um catalisador de 3% de Ru/Y₂O₃, mas eles empregaram uma alta velocidade espacial de gás de varredura nos experimentos. Portanto, um melhor sistema catalítico para a conversão em fase vapor de glicerina em

5 baixas temperaturas ainda está a ser desenvolvido.

A síntese de Fischer-Tropsch (F-T) para produzir hidrocarbonetos sintéticos a partir de gás de síntese é bem conhecida. Ela foi implementada pela primeira vez pelos alemães em larga escala durante a Segunda Guerra Mundial, para fabricar combustíveis líquidos a partir de carvão. A reação de F-T genérica é a seguinte:

10



em que -(CH₂)_n representa o bloco básico de construção dos produtos hidrocarbônicos. A síntese de FT é altamente exotérmica, o que leva a transmissão de calor a ser um fator significativo no projeto de um reator de F-T.

15 Um grande volume de pesquisas foi feito para maximizar as possibilidades sintéticas da reação de F-T. Vide, por exemplo, Patente n° US 6.696.501, que descreve um método para converter gás natural ou outros combustíveis fósseis em hidrocarbonetos superiores. Neste caso, o método usa uma combinação de reforma a vapor d'água de combustíveis fósseis

20 para produzir gás de síntese, e em seguida, uma síntese de F-T e uma segunda reforma a vapor d'água do gás de cauda. O gás de cauda reformado é então alimentado de volta para dentro do reator de F-T.

Vide também Patente n° US 6.976.362, que descreve um método para integrar a geração de gás de síntese, uma reação de F-T, e uma

25 reação de deslocamento de água/gás, para produzir CO₂, hidrocarbonetos alifáticos, e hidrogênio, e depois queimar o hidrogênio em um combustor de turbina a gás, para gerar eletricidade.

Como assinalado resumidamente acima, um parâmetro importante para determinar o rendimento teórico máximo de hidrocarbonetos sintéticos em uma reação de F-T é o índice estequiométrico SN, definido como:

30

$$\text{SN} = (\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2) \quad (2)$$

Teoricamente, o rendimento de hidrocarbonetos sintéticos está no seu valor

mais alto quando $SN=2,0$ e CO não reage ainda mais para formar CO_2 por intermédio da reação de deslocamento água/gás. Neste caso, a razão de H_2/CO será igual ao SN, isto é, 2,0, que teoricamente dá o rendimento mais alto de hidrocarbonetos sintéticos.

5 A biomassa compreende principalmente carboidratos (por exemplo, amido e celulose). Um método para converter estes compostos em combustíveis líquidos é por fermentação para produzir álcoois líquidos, tais como etanol e butanol. A tecnologia para converter amidos derivados de grãos em etanol por intermédio de hidrólise, fermentação, e destilação está bem estabelecida, e avanços estão sendo feitos na conversão econômica de lignocelulósicos em etanol (por exemplo, através do desenvolvimento de novas enzimas para hidrólise de celulose). As vantagens de etanol como um combustível para transporte são que ele tem uma alta octanagem (uma octanagem de pesquisa de 130). Entretanto, o etanol tem várias desvantagens

10 inherentes perceptíveis como um combustível em comparação com alcanos de cadeias longas: (i) o etanol tem uma densidade de energia mais baixa em comparação com petróleo (isto é, aproximadamente 20×10^3 BTU/litro para etanol versus 30×10^3 BTU/litro para petróleo); (ii) o etanol é completamente miscível com água, levando a uma absorção significativa de água para dentro do combustível; e (iii) ele tem um ponto de ebulição relativamente baixo ($73^\circ C$), levando a uma evaporação excessiva em temperaturas elevadas. Mais significativamente, entretanto, o processo de fermentação usado para produzir bioetanol a partir de carboidratos leva a uma solução aquosa que contém apenas cerca de 5 a 10% em peso de etanol. Uma quantidade significativa de energia é necessária para destilar o etanol da água, para produzir

15 etanol grau combustível. Na realidade, o balanço energético global para a produção de bioetanol não é muito favorável, e foi estimado que a quantidade de energia necessária para produzir bioetanol é aproximadamente igual (ou maior do que) ao teor energético do etanol produzido (11, 12, 36).

25 Os alcanos com cadeia longa compreendem a vasta maioria de componentes em combustíveis para transporte a partir de petróleo (alcanos ramificados na gasolina, alcanos lineares no diesel). Converter os recursos

30

renováveis de biomassa em alcanos líquidos é, portanto, uma opção de processamento atraente. Mais notavelmente, os alcanos líquidos produzidos a partir de biomassa (i) podem ser distribuídos usando a infra-estrutura já empregada para produtos derivados do petróleo; (ii) podem ser adicionados aos pólos petrolíferos existentes para processamento adicional (por exemplo, combustíveis misturados); e (iii) podem ser queimados em motores de combustão interna existentes, sem alterar o motor de combustão ou o combustível.

Sumário da Invenção

10 A invenção é um método para fabricar hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados, de preferência hidrocarbonetos de C_2 a C_{36} e/ou hidrocarbonetos oxigenados. Na versão preferida da invenção, os alcanos líquidos (isto é, de C_5 e mais longos, lineares, ramificados ou cíclicos) podem ser produzidos diretamente a partir de compostos derivados de biomassa, incluindo polissacarídeos, monossacarídeos e polióis (por exemplo, glicerina) por intermédio de um processo integrado que envolve a conversão catalítica de misturas de gases H_2/CO (gás de síntese) e síntese de Fischer-Tropsch (ou outras reações formadoras de ligações carbono-carbono). A etapa da síntese de Fischer-Tropsch pode ser conduzida subsequente-

15 sa, incluindo polissacarídeos, monossacarídeos e polióis (por exemplo, glicerina) por intermédio de um processo integrado que envolve a conversão catalítica de misturas de gases H_2/CO (gás de síntese) e síntese de Fischer-Tropsch (ou outras reações formadoras de ligações carbono-carbono). A etapa da síntese de Fischer-Tropsch pode ser conduzida subsequente-

20 à etapa de conversão de glicerina, ou de forma importante, ambas reações podem ser acopladas integrando os sítios ativos para cada reação dentro de um único leito de catalisador. Assim sendo, em uma versão da invenção, a conversão catalítica de glicerina e as sínteses de Fischer-Tropsch são acopladas em um sistema de reator com dois leitos. No protocolo preferido, a

25 conversão da matéria-prima reagente para gás de síntese é realizada usando um catalisador que compreende Pt-Re sobre um suporte de carvão. A reação formadora de ligações carbono-carbono é então realizada usando um catalisador que compreende Ru/TiO₂.

Em outra versão da invenção, a conversão de glicerina e a síntese de Fischer-Tropsch são acopladas em um único reator, de preferência usando um único leito de catalisador, compreendendo uma mistura física de Pt-Re/C e Ru/TiO₂. Alternativamente, como descrito na Descrição Detalhada

abaixo, o método pode ser conduzido em um único reator, mas usando um, dois, ou mais leitos de catalisador distintos, cada leito contendo um ou mais catalisadores distintos. Por exemplo, o método pode ser conduzido usando um único leito de catalisador, contendo um catalisador homogêneo com função dupla, ou o método pode ser conduzido usando um único leito de catalisador, contendo dois ou mais catalisadores fisicamente misturados entre si, ou o método pode ser conduzido usando dois ou mais leitos de catalisador em uma configuração empilhada ou em estágios. Todas estas versões da invenção produzem alcanos líquidos com S_{C5+} entre cerca de 46% e cerca de 64%, com entre cerca de 15% e cerca de 50% do carbono nos produtos contidos na fase líquida orgânica (vide exemplos abaixo). O efluente líquido aquoso do processo integrado contém entre cerca de 5% e cerca de 15% em peso de metanol, etanol, e acetona, que podem ser separados da água por intermédio de destilação e usados na indústria química ou reciclados para conversão em produtos gasosos. Este processo integrado melhora significativamente a economia da síntese de Fischer-Tropsch "verde", reduzindo os custos de capital e aumentando a eficiência térmica das reações. Assim sendo, uma vantagem notável da presente invenção é que ela permite que reatores de Fischer-Tropsch de escalas menores sejam incorporados como um componente de uma biorrefinaria. A presente invenção pode ser usada também para processar glicerina do rejeito de fábricas de biodiesel para dar combustíveis líquidos. Além disso, a junção de (a) converter biomassa em gás de síntese, e (b) síntese de Fischer-Tropsch, leva a sinergias nas operações destes processos. Integrar estas duas reações em um único reator evita as etapas altamente endotérmicas e exotérmicas que resultam de rodar as reações separadamente.

Uma vantagem notável da presente invenção é que integrando a reação de gaseificação e a reação formadora de ligações carbono-carbono em um "único vaso" elimina o efeito inibidor da pressão parcial de CO sobre a velocidade da reação de gaseificação consumindo o CO no mesmo reator (na reação formadora de ligações carbono-carbono).

Assim sendo, a invenção é um método para fabricar hidrocarbo-

netos (preferidos), hidrocarbonetos oxigenados, e outros compostos orgânicos. O método compreende realizar duas reações, uma exotérmica e a outra endotérmica, e integrar o calor da reação exotérmica para suprir (pelo menos em parte) a energia necessária para impulsionar a reação endotérmica.

- 5 Assim sendo, o método compreende realizar uma reação de gaseificação endotérmica com um reagente de biomassa, em uma temperatura menor ou igual a cerca de 750 K, para produzir gás de síntese. O método compreende ainda realizar uma reação exotérmica formadora de ligações carbono-carbono (ou mais genericamente, qualquer reação exotérmica de utilização
- 10 de gás de síntese), tal como a síntese de metanol ou a síntese de dimetiléter) com o gás de síntese produzido na reação endotérmica. A reação exotérmica é realizada em uma temperatura maior ou igual à temperatura da reação de gaseificação realizada na etapa (a). Na modalidade preferida, a reação exotérmica produz hidrocarbonetos (bem como calor). O calor gerado
- 15 a partir da utilização de gás de síntese exotérmica ou reação formadora de ligações carbono-carbono é reciclado (isto é, integrado) para fornecer (pelo menos em parte) a energia necessária para impulsionar a reação de gaseificação endotérmica.

- Mais especificamente, a invenção refere-se a um método para
- 20 fabricar hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados. Uma primeira versão da invenção compreende realizar uma reação de gaseificação endotérmica com um reagente de biomassa (de preferência um polissacarídeo, um monossacarídeo e/ou um poliol) em uma temperatura menor ou igual a cerca de 750 K, para produzir gás de síntese. Uma reação de utilização de gás de
- 25 síntese exotérmica ou reação formadora de ligações carbono-carbono é então realizada usando o gás de síntese formado na primeira etapa em uma temperatura maior ou igual à temperatura da reação de gaseificação inicial. A reação exotérmica produz hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados, e calor. O calor gerado pela reação de utilização de gás de síntese ou
- 30 reação formadora de ligações carbono-carbono é então integrado com a gaseificação endotérmica. Assim sendo, o calor gerado na reação exotérmica é usado para impulsionar (pelo menos em parte) a reação de gaseificação en-

dotérmica.

Prefere-se que a reação de gaseificação endotérmica seja conduzida em uma temperatura menor ou igual a cerca de 750 K (e mais preferivelmente, $\leq$ cerca de 625 K, mais preferivelmente ainda, $\leq$ cerca de 575 K, e mais preferivelmente ainda, $\leq$ cerca de 550 K). Como asinalado anteriormente, as reações podem ser realizadas em dois vasos separados, ou em um único vaso com um, dois, ou mais leitos de catalisador separados, e usando um, dois ou mais catalisadores.

Outra versão da invenção é um método para fabricar hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados de C_2 a C_{36} lineares ou ramificados. O método compreende realizar uma reação de gaseificação endotérmica com uma corrente de reagentes que compreende biomassa, em uma temperatura menor ou igual a cerca de 750 K (e mais preferivelmente, $\leq$ cerca de 625 K, mais preferivelmente ainda, $\leq$ cerca de 575 K, e ainda mais preferielmente, $\leq$ cerca de 550 K), para produzir gás de síntese. Uma reação de Fischer-Tropsch exotérmica é realizada com o gás de síntese assim formado em uma temperatura maior ou igual à temperatura da reação de gaseificação, onde a reação produz hidrocarbonetos e/ou hidrocarbonetos oxigenados de C_2 a C_{36} , e calor. O calor gerado a partir da reação de Fischer-Tropsch é integrado com a reação de gaseificação endotérmica, tornando assim o processo inteiro muito eficiente em energia.

Prefere-se muito mais que a reação de gaseificação endotérmica seja operada em uma temperatura que é otimizada para a reação de utilização de gás de síntese ou reação formadora de ligações carbono-carbono. Esta condição resulta em uma reação integrada global que é mais eficiente em termos de equivaler o calor gerado pela reação exotérmica com o calor necessário para a reação endotérmica. Assim sendo, quando a reação exotérmica é uma reação de Fischer-Tropsch, prefere-se que a reação de Fischer-Tropsch e também a reação de gaseificação sejam operadas em uma temperatura otimizad para a reação de Fischer-Tropsch.

Na versão preferida da invenção, a reação de gaseificação endotérmica e também a reação exotérmica de utilização de gás de síntese ou

reação formadora de ligações carbono-carbono sejam realizadas simultaneamente em um único vaso reator. Alternativamente, as duas reações podem ser operadas em vasos de reação separados, sendo o calor gerado na reação exotérmica reciclado para suprir calor para a reação de gaseificação endotérmica. O reator pode ser de qualquer projeto agora conhecido ou a ser desenvolvido no futuro, desde que o projeto do reator permita que o calor da reação exotérmica seja integrado com a reação endotérmica. Sabe-se muito bem nessas técnicas como projetar sistemas de reatores para maximizar a integração de calor entre duas ou mais reações e isto será discutido mais detalhadamente neste relatório descritivo. Vide, por exemplo, referências (33) e (34).

A matéria-prima preferida para a reação de gaseificação endotérmica compreende biomassa ou compostos derivados de biomassa, incluindo, porém sem limitações, celulósicos, lignocelulósicos, polissacarídeos, monossacarídeos, polióis, e similares. A matéria-prima preferida compreende monossacarídeos e/ou glicerina. Como aqui utilizado, o termo "biomassa" refere-se aos materiais orgânicos produzidos por plantas, tais como folhas, raízes, sementes, e talos, bem como refugos metabólicos microbianos e animais (por exemplo, esterco), sem limitações. As fontes comuns de biomassa incluem (sem limitações): (1) refugos agrícolas, tais como sabugos de milho, palha, cascas de sementes, sobras de cana-de-açúcar, bagaço, cascas de nozes, e estrume de gado bovino, aves e orcos; (2) materiais de madeira, tais como lenha ou casca de árvore, serragem, lascas de toras, sobras de moinhos; (3) lixo municipal, tais como aparas de papel aparas de jardins; e (4) culturas energéticas, tais como álamo, salgueiro, capim *Panicum virgatum*, alfafa, capim *prairie bluestem*, milho, soja, similares. O termo "reagente derivado de biomassa" refere-se a qualquer reagente que pode ser fabricado a partir de biomassa por qualquer meio agora conhecido ou a ser desenvolvido no futuro, incluindo, sem limitações, polissacarídeos, monossacarídeos, polióis, hidrocarbonetos oxigenados, açúcares, amidos, e similares, como por exemplo, etanodiol, etanodiona, glicerina, gliceraldeído, aldotetroses, aldopentoses, aldo-hexonas, cetotetroses, cetopentoses, ceto-hexonas, e

alditóis.

A reação exotérmica, formadora de ligações carbono-carbono, preferida, é uma reação de Fischer-Tropsch. A reação de gaseificação pode ser realizada usando um ou mais catalisadores que compreendem um metal do Grupo VIIIB (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, and Pt) ou qualquer um dos catalisadores listados na Descrição Detalhada abaixo. Os catalisadores podem não ter suporte ou podem estar sobre qualquer suporte apropriado (vide a Descrição Detalhada abaixo para obter uma lista de suportes exemplificativos).

Na versão preferida da invenção, a reação de gaseificação endotérmica é realizada usando uma matéria-prima reagente que compreende glicerina, e a reação exotérmica de utilização de gás de síntese ou reação formadora de ligações carbono-carbono é uma reação de Fischer-Tropsch. Outras reações exotérmicas (tais como a síntese de metanol ou a síntese de dimetil-éter) também podem ser utilizadas.

Para equivaler as temperaturas das duas reações mais proximalmente, prefere-se que a reação de gaseificação seja realizada usando pelo menos um catalisador que compreende um metal do Grupo VIIIB ou uma combinação de metais do Grupo VIIIB, e mais preferivelmente ainda, pelo menos um catalisador que compreende platina, rutênio, rênio (um metal do Grupo VIIIB) ou uma combinação deles. O catalisador pode estar opcionalmente disposto sobre um suporte, o que é geralmente preferido porque estes catalisadores sobre suporte tendem a ser mais estáveis no decorrer do tempo (vide a Descrição Detalhada abaixo). Qualquer suporte apropriado pode ser usado. Os suportes preferidos incluem, sem limitações, carvão, bem como óxidos de alumínio, cério, zircônio, e magnésio, e combinações de quaisquer deles. A versão mais preferida da invenção utiliza um ou mais catalisadores que compreendem platina, rutênio, uma combinação de platina e rutênio, ou uma combinação de platina e rênio, e o catalisador fica disposto sobre um suporte selecionado no grupo que consiste em carvão, Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , MgO , ZrO , e combinações deles.

Assim sendo, na presente invenção, os reagentes derivados de

biomassa são convertidos em misturas de gases H_2 e CO (isto é, gás de síntese ou "*syngas*"); o gás de síntese é usado para produzir combustíveis e produtos químicos pela reação de Fischer-Tropsch, sínteses de metanol, ou outras reações formadoras de ligações carbono-carbono. Na versão preferida, o gás de síntese é produzido a partir de glicerina sobre um catalisador ou catalisadores que compreendem platina. Como demonstrado nos exemplos aqui fornecidos, o presente método produziu gás de síntese com altas taxas e altas seletividades, em temperaturas que são significativamente mais baixas em comparação com gaseificação convencional de biomassa. Na presente invenção, pelo menos uma parte do calor endotérmico para a etapa de geração de gás de síntese é suprida a partir do calor exotérmico da reação formadora de ligações carbono-carbono. Na presente invenção, as faixas de temperatura para estes processos catalíticos são forçadas a uma sobreposição ou quase sobreposição, uma característica inovadora na campo de fabricação de compostos orgânicos usando uma matéria-prima de gás de síntese. Assim sendo, a presente invenção fornece uma via eficiente em energia para produzir combustíveis e produtos químicos a partir de recursos renováveis de biomassa em geral, e a partir de glicerina em particular.

A produção de gás de síntese a partir de biomassa foi reconhecida há anos como uma plataforma promissora a partir da qual uma série de produtos valiosos pode ser produzida. Entretanto, a produção convencional de *syngas* a partir de biomassa requer temperaturas muito altas, o que limita a eficiência do processo global. Como aqui demonstrado, a produção catalítica de gás de síntese a partir de biomassa (glicerina em particular) pode ser forçada a ocorrer em temperaturas (cerca de 550 K até menos do que 750 K, e de preferência, menos do que cerca de 620 K) que são significativamente mais baixas do que aquelas empregadas usando gaseificação catalítica direta convencional de biomassa (a 800 K) (4) ou usando gaseificação de biomassa convencional em dois estágios, que envolve uma pirólise rápida de biomassa (a 773 K) (5, 6), e em seguida, reforma a vapor d'água do bioóleo resultante (a 1000 K).

Importantemente, na presente invenção as baixas temperaturas

da etapa de gaseificação se sobrepõem ou quase se sobrepõem às temperaturas empregadas para as sínteses de Fischer-Tropsch e de metanol (reações de utilização de gás de síntese em geral). Como resultado, pelo menos uma parte (e potencialmente, a totalidade) do calor necessário para a etapa

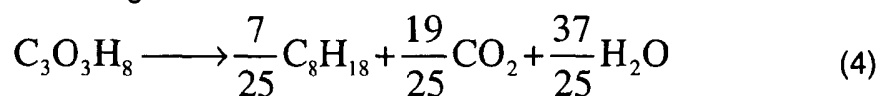
5 de gaseificação endotérmica pode ser suprida a partir do calor gerado pelas reações altamente exotérmicas de utilização de gás de síntese ou reação formadora de ligações carbono-carbono. Particularmente, a gaseificação da glicerina (o reagente preferido) para produzir CO e H₂ ocorre pela seguinte reação estequiométrica:



10 O calor endotérmico desta reação corresponde a cerca de 24% do valor de aquecimento da glicerina. O calor exotérmico gerado convertendo o CO e H₂ a partir de glicerina, para produzir alcanos líquidos (por exemplo, octano) a partir da síntese de Fischer-Tropsch corresponde a cerca de 28% do valor de aquecimento da glicerina (este número inclui a pequena

15 quantidade de calor liberada durante o deslocamento água-gás (CO + H₂O → CO₂ + H₂) para ajustar a razão dos gases H₂:CO de acordo com a estequiometria da reação global). Integrando a reação de gaseificação e as etapas de síntese de Fischer-Tropsch leva, portanto, ao seguinte processo ligeiramente exotérmico, com um calor que é apenas cerca de 4% do valor de aquecimento da glicerina:

20



Assim sendo, uma vantagem muito notável da presente invenção é que a reação de gaseificação funcionará usando uma matéria-prima que tem uma alta concentração de glicerina (25% em peso e mais alta). Assim sendo, a presente invenção é comercialmente atraente para criar com-

25 postos orgânicos com valor agregado a partir de grandes (e crescentes) quantidades de glicerina que são criadas como um subproduto da produção de biodiesel. Particularmente, o gás de síntese produzido a partir de glicerina pode ser usado para produzir metanol, um reagente importante no processo de transesterificação, diminuindo desta forma o custo de produção de biodi-

esel utilizando o subproduto glicerina.

Como detalhado abaixo, prefere-se genericamente usar condições de reação de fases conseguidas vaporizando soluções aquosas concentradas de glicerina (por exemplo, 25 - 50% em peso), levando a baixas pressões parciais de água.

Breve Descrição das Figuras

As Figuras 1A, 1B, 1C, e 1D são gráficos que representam a variação da conversão em produtos de fase gasosa (Figura 1A), frequência de reposição de H_2 (Figura 1B), razão molar CO/CO_2 (Figura 1C), e razão de C_2 para $H_2 \times 100$ (Figura 1D) para catalisadores de Pt sobre suporte de Al_2O_3 (■), CeO_2/ZrO_2 (▲), C (▼), ZrO_2 (◆), e MgO/ZrO (○). A conversão em fase gasosa é calculada como (átomos de carbono na corrente de produtos da fase gasosa ÷ átomos totais de carbono dentro do reator como alimentação) x 100. As reações foram realizadas a 1 bar e 623 K com $0,32 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de solução de alimentação de água/glicerina a 30% em peso sobre 1,0 g de catalisadores de Pt sobre suporte de óxido ou 0,060 g de catalisador Pt/C. ▼* indica o ponto depois de 72 horas de tempo na corrente.

As Figuras 2A, 2B, 2C, e 2D são gráficos que representam a variação da conversão de glicerina em produtos de fase gasosa (Figura 2A) e razões molares para reforma em fase gasosa de glicerina a 30% em peso (Figura 2B) a 0,1 MPa (1 bar) (■), 50% em peso de glicerina a 1 bar (▲), e 30% em peso de glicerina a 20 bar (●) sobre 0,090 g de Pt/C a 623 K. A variação da conversão de glicerina em produtos de fase gasosa (Figura 2C) e razões molares (CO/CO_2 = símbolos cheios; H_2/CO = símbolos vazados) para a reforma em fase gasosa de glicerina a 30% em peso (Figura 2D) a 0,1 MPa (1 bar) sobre Pt:Ru/C a 548 K (triângulos: 0,435 g de catalisador) e 573 K (quadrados: 0,513 g de catalisador) e sobre Pt:Re/C a 498 K (triângulos invertidos: 0,535 g de catalisador) e 523 K (círculos: 0,535 g de catalisador). Vazão de alimentação de líquido de $0,16 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para Figuras 2A e 2B, e $0,08 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para Figuras 2C e 2D.

A Figura 3 é um diagrama esquemático de um aparelho de cinética de reação exemplificativo que pode ser usado para avaliar a presente

invenção (o fluxo de H_2 é usado apenas durante a redução do catalisador).

As Figuras 3A, 3B, e 3C são representações esquemáticas de arranjos de reator e leito de catalisador que podem ser usados na presente invenção. A Figura 3A representa um arranjo com um único reator e um único leito. A Figura 3B representa um arranjo com um único reator e múltiplos leitos; a Figura 3C representa um arranjo com dois reatores.

As Figuras 4A e 4B são gráficos que representam a variação da conversão de glicerina em produtos de fase gasosa (Figura 4A) e as razões molares para reforma em fase gasosa de $0,16 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de glicerina 30% em peso (Figura 4B) a 1 bar e 623 K para um sistema de leito único (0,090 g Pt/C: símbolos vazados) e um sistema de leito duplo (0,090 g de Pt/C, 1,0 g de Pt/CeO₂/ZrO₂: símbolos cheios).

A Figura 5 é um gráfico que representa as distribuições de pesos moleculares para co-alimentações de gás de síntese (■), e água (♦), acetona (●), etanol (▲), e acetol (▼). As condições experimentais foram como listadas na Tabela 2. A linha de ASF foi plotada com $\alpha = 0,83$.

A Figura 6 é um gráfico que representa a conversão em produtos de fase gasosa (♦), razão molar CO/CO₂ (●), e razão molar H₂/CO (■) para processamento em fase gasosa de alimentação aquosa de glicerina a 30% em peso a 548 K e 0,83 MPa (8,3 bar). A conversão em fase gasosa foi calculada como (átomos de C atoms na corrente de produtos da fase gasosa/C total dentro do reator como alimentação) x 100. As reações foram conduzidas usando $0,08 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de solução de alimentação sobre 520 mg de catalisador.

A Figura 7 é um gráfico que representa as distribuições de pesos moleculares para experimentos de conversão de glicerina combinada com síntese de Fischer-Tropsch, usando 1,0 g de Pt-Re/C com 1,7 g de Ru/TiO₂ (■) e 3,0 g de Ru/TiO₂ (●). A linha de ASF foi plotada com $\alpha = 0,8$.

Descrição Detalhada da Invenção

O cerne da presente invenção é um protocolo de reações que equipara a temperatura de uma reação de gaseificação endotérmica com a temperatura ideal para uma reação exotérmica formadora de ligações carbono-carbono (por exemplo, Fischer-Tropsch) ou mais genericamente, a re-

ação de utilização de gás de síntese (por exemplo, síntese de metanol ou síntese de dimetil-éter). Selecionando criteriosamente as condições das reações e os catalisadores para cada reação, as duas reações podem ser levadas a se realizarem em níveis ideais em uma temperatura quase igual (ou em temperaturas relativamente próximas). O calor da reação exotérmica formadora de ligações carbono-carbono é, então, usado para impulsionar a reação de gaseificação endotérmica.

Assim sendo, a Figura 1 ilustra os resultados dos desempenhos de vários catalisadores de Pt sobre suporte para reformar fases gasosas a 623 K e à pressão atmosférica, usando uma solução de alimentação que compreende glicerina a 30% em peso em água. Os catalisadores que compreendem Pt com suporte sobre Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, e MgO/ZrO_2 apresentaram desativação rápida durante o tempo em corrente. Assim sendo, embora estes catalisadores possam ser usados na presente invenção, eles não são preferidos. O catalisador de Pt/C apresentou conversão estável de glicerina em gás de síntese por pelo menos 72 h. Vide Figura 1A. O catalisador com o maior suporte ácido aqui relatado, Pt/ Al_2O_3 , apresentou um período de atividade catalítica estável durante as primeiras 30 horas, e em seguida, um período de desativação rápida do catalisador. Este comportamento é característico de uma frente de desativação que se move a partir da entrada do reator até a saída, e o início da desativação rápida ocorre quando a frente atinge a saída do reator. O suporte de catalisador mais básico aqui testado, MgO/ZrO_2 , apresentou rápida desativação para todos os tempos em corrente. O catalisador sobre suporte de óxido mais estável testado parece ser Pt sobre $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Entretanto, o desempenho deste catalisador ainda é menos preferido do que Pt sobre suporte de carvão.

A Figura 1B ilustra as taxas de produção de H_2 sobre vários catalisadores, expressas como frequências de reposição (TOF), onde as taxas foram normalizadas pelo número de átomos de Pt superficiais, determinado pela absorção na saturação de CO a 298 K. As frequências de reposição para a produção de hidrogênio, determinadas desta maneira são mais altas (por exemplo, em um fator de pelo menos 10) do que os valores para

geração de hidrogênio por reforma em fase aquosa a 500 K com um catalisador de Pt sobre suporte de alumina (vide, por exemplo, 19). A taxa de produção de H_2 a partir de glicerina com catalisador de Pt/C corresponde a aproximadamente 160 watts de geração de energia por grama de catalisador (usando o valor de aquecimento mais baixo de H_2). Devido ao fato de que este catalisador está produzindo gás com uma razão de $H_2:CO$ de aproximadamente 1,3, o teor de energia do gás efluente corresponde a aproximadamente 300 watts por grama de catalisador.

Os diferentes perfis de desativação apresentados nas Figuras 1A e 1B para os vários catalisadores testados sugerem que o suporte desempenha um papel importante no processo de desativação. A razão $H_2:CO$ para a corrente de produto a partir do catalisador de Pt/C é igual a aproximadamente 1,3 (vide Tabela 1), o que está em concordância com a estequiometria da reação 3. Em contraste, as razões $H_2:CO$ obtidas com os outros catalisadores foram maiores do que 1,5, indicando a contribuição de outras reações, tais como o deslocamento água/gás (WGS). Este comportamento é demonstrado mais claramente pela razão $CO:CO_2$, como ilustrado na Figura 1C. A razão inicial de $CO:CO_2$ para Pt/C é 12, enquanto que ela é menor do que 3 para o outro catalisador. Assim sendo, parece que a reação WGS é facilitada pela presença do suporte de óxido, como relatado em outros estudos da reação WGS com catalisadores metálicos sobre suporte (22-24). Parece também a partir da Figura 1C que a taxa de WGS com o catalisador de Pt/ ZrO_2 diminui com o tempo em corrente.

A Figura 1D ilustra a taxa de formação de hidrocarbonetos de C_2 (etano e etileno) normalizada pela taxa de produção de H_2 para os vários catalisadores de Pt sobre suporte (onde esta razão é multiplicada por 100). Apenas pequenas quantidades de hidrocarbonetos de C_2 foram formadas com o catalisador de Pt/Ct. Em contraste, os catalisadores que compreendem Pt sobre suporte de vários óxidos formaram quantidades significativas de hidrocarbonetos de C_2 , e a razão $(C_2\text{-TOF}):(H_2\text{-TOF})$ parece aumentar com o tempo em corrente. Este comportamento sugere que um dos modos de desativação de catalisadores é causado por processos de desidratação que

ocorrem sobre suportes de óxidos para catalisadores. Embora não sendo ligado a qualquer mecanismo subjacente específico, isto presumivelmente leva à formação de espécies hidrocarbônicas insaturadas que formam depósitos carbonáceos sobre a superfície da Pt, diminuindo desta forma a taxa de produção de H_2 e aumentando a razão $(C_2\text{-TOF})/(H_2\text{-TOF})$.

A Tabela 1 indica o desempenho do catalisador Pt/C sob várias condições de reação. As condições que levam a baixar as conversões de glicerina (isto é, vazões mais altas da alimentação de glicerina e concentrações mais altas de glicerina em vazão constante de alimentação) levam a razões mais altas de $CO:CO_2$. Este comportamento sugere que a principal reação na conversão de glicerina, usando este sistema catalítico, é a formação de CO e H_2 , e a produção de CO_2 por WGS é uma reação secundária. A taxa de formação de metano permaneceu baixa para todas as condições na Tabela 1.

Tabela 1: Dados Experimentais para a Conversão Catalítica de Glicerina sob Várias Condições

Condições do Processo		Conversão em fase gasosa (%)	H_2 TOF (min^{-1})	H_2/CO	CO/CO_2	CH_4/H_2
Vazão de Alimentação ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$) ^a	0,08	68	111	1.6	5.7	0,038
	0,16	71	241	1.4	8.8	0,036
	0,32	64	373	1.3	12	0,045
	0,64	39	449	1.3	17	0,038
Concentração de Glicerina (% em peso) ^b	20	64	265	1.4	8.7	0,025
	30 ^c	50	285	1.3	14	0,032
	50	26	267	1.2	37	0,050
Temperatura (K) ^d	573	17	104	1,31	90	0,037
	623	54	335	1,31	17	0,027
	673	100	600	1,33	11	0,027
	673 ^e	72	450	1,38	-	-
	723	61	419	1,68	4.6	0,019
	723 ^e	43	300	1,83	-	-

Para os estudos de cinética da reação na Tabela 1, usou-se 0,060 g de 5% em peso de Pt/C.

^a Concentração da alimentação de glicerina de 30% em peso, 623 K, e 0,1 MPa (1 bar).

5 ^b Vazão de alimentação de 0,32 cm³ min⁻¹, 623 K, e 0,1 MPa (1 bar).

^c Ponto tomado depois de 2 h e tempo em corrente.

^d Concentração de alimentação de glicerina de 30% em peso a 0,32 cm³ min⁻¹ e 0,1 MPa (1 bar).

^e Ponto tomado depois de 3 h de tempo em corrente.

10 Os resultados na Tabela 1 indicam que a taxa de produção de H₂ passa através de um máximo com relação à temperatura da reação em condições de alimentação constantes. A taxa aumenta com a temperatura crescente a partir de 573 a 623 K, consistente com uma barreira de energia
15 de hidrogênio aumenta ainda mais quando a temperatura é inicialmente aumentada para 673 K, o catalisador de Pt/C começa a sofrer desativação versus tempo em corrente nesta temperatura mais alta. Presume-se que os processos de desidratação são rápidos demais em comparação com as reações de formação de H₂ em temperaturas mais altas, levando à desativação
20 do catalisador.

As Figuras 2A e 2B ilustram o desempenho do catalisador de Pt/C em pressão aumentada [de 0,1 para 2 MPa (de 1 para 20 bar)] para a alimentação de glicerina a 30% em peso, e para contração da alimentação de glicerina aumentada (de 30 para 50% em peso) em uma pressão de (1
25 bar). O catalisador apresentou boa estabilidade por pelo menos 48 h de tempo em corrente para concentração mais alta da alimentação de glicerina (50% em peso) e também pressão mais alta da reação (20 bar). É crítico assinalar que o catalisador de Pt/C apresenta estabilidade excelente para converter uma alimentação de glicerina a 30% em peso, para produzir gás
30 de síntese a 20 bar com uma razão de H₂:CO (igual a aproximadamente 2) que é apropriada para a reação de Fischer-Tropsch (2) ou síntese de metanol (3) subsequente.

Para conseguir uma transmissão de calor eficiente a partir das etapas exotérmicas de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol (ou a etapa de utilização de gás de síntese em geral) para a etapa de gaseificação endotérmica, é benéfico operar a etapa de gaseificação na temperatura mais baixa possível. Portanto, os estudos da gaseificação de glicerina descritos nos exemplos foram conduzidos a 548 e 573 K, temperaturas nas quais a taxa é baixa por causa do envenenamento superficial por CO fortemente adsorvido. Para atingir altas conversões de glicerina nestas baixas temperaturas, um catalisador bimetalico que compreende Pt:Ru foi escolhido (com uma razão atômica de Pt:Ru de 1:1), junto com um catalisador bimetalico que compreende Pt:Re (com uma razão atômica de Pt:Re de 1:1), porque a presença de Ru e Re diminui a intensidade da adsorção de CO (25). As Figuras 2C e 2D ilustram que a conversão de glicerina, bem como as razões CO:CO₂ e H₂/CO, permanecem constantes por pelo menos 72 h de tempo em corrente nessas baixas temperaturas sobre os catalisadores de Pt:Ru/C e Pt:Re/C. Os balanços globais de carbono para estas corridas fecharam dentro de 5%, e a espécie orgânica condensável principal na corrente de efluente era glicerina não-convertida (73 mol% e 35 mol% a 548 K e 573 K, respectivamente), com quantidades menores de metanol (4 mol% e 15 mol% a 548 K e 573 K, respectivamente) e ácido acético (20 mol% e 40 mol% a 548 K e 573 K, respectivamente).

Assim sendo, na presente invenção, o calor liberado a partir de uma reação formadora de ligações carbono-carbono ou uma reação exotérmica de utilização de gás de síntese em geral (e, de preferência, uma reação de F-T) é reciclado para proporcionar (pelo menos em parte) a energia necessária para uma reação de gaseificação de biomassa em geral (e, de preferência, uma reação de gaseificação de glicerina). Uma vantagem específica é que as duas reações podem ser realizadas em um único reator, tais como aqueles ilustrados na Figura 3A e Figura 3B.

Estes resultados demonstram que a gaseificação de biomassa em geral, e glicerina em particular, pode, de fato, ser operada em temperaturas bem dentro das faixas de temperatura entregadas para as sínteses de

Fischer-Tropsch e metanol (2, 3, 26), permitindo uma integração de calor eficiente entre estes processos. Além disso, a razão de H_2/CO pode ser ajustada adicionando um Segundo leito de catalisador que é eficaz para o WGS, como está ilustrado nos exemplos. Nota-se que a taxa de produção de H_2 a 573 K sobre Pt:Ru/C (Figuras 2C e 2D) é mais baixa do que a taxa sobre Pt/C (Tabela 1) porque conversões mais altas de glicerina e pressão parciais mais altas de CO foram atingidas sobre o catalisador de Pt:Ru/C.

A invenção é, assim, um processo catalítico em baixa temperatura para gaseificação de glicerina, a fim de produzir misturas de gases $H_2:CO$ que são apropriadas para sínteses de Fischer-Tropsch e de metanol subsequentes (ou etapas exotérmicas de utilização de gás de síntese em geral). Os produtos da reação de gaseificação podem ser utilizados diretamente na reação formadora de ligações carbono-carbono, sem qualquer tratamento interveniente (evidentemente, isto é, necessariamente caso quando as duas reações são conduzidas em um único vaso reator, em vez de em dois reatores separados). A invenção abre novas oportunidades para integração de calor entre as etapas de gaseificação e de utilização de gás de síntese. Este sistema atinge uma operação estável durante períodos de tempo longos e fornece uma nova orientação para produzir combustíveis e produtos químicos a partir de recursos renováveis.

Para demonstrar o desempenho de um catalisador de Pt-Re sobre suporte de carvão em alta pressão, uma solução de alimentação que contém glicerina a 30% em peso, em água, foi convertida em gás de síntese a 548 K e 0,83 MPa (8,3 bar) sobre 10% em peso de Pt-Re (razão atômica 1:1)/C. Depois de um período de 60 h, durante o qual a conversão de glicerina em produtos de fase gasosa diminuiu de 68% para 57%, o catalisador apresentou excelente estabilidade por mais 60 h de tempo em corrente (vide os exemplos e a Figura 6). O efluente da fase gasosa compreende gás de síntese com uma razão $H_2:CO$ igual a 1,6, que pode ser ajustada por intermédio da reação de deslocamento água/gás para atingir a razão 2:1 apropriada para a síntese de Fischer-Tropsch (37). O balanço dos produtos gaso-

sos compreende CO_2 (razão molar de $\text{CO}:\text{CO}_2$ de cerca de 6) e alcanos leves ($\text{C}_1\text{-C}_3$, com uma razão de carbonos de $\text{CO}:\text{alcanos}$ de cerca de 10). A 548 K e 0,5 MPa (5 bar), a distribuição de produtos da fase gasosa e a estabilidade catalítica foram similares, e a conversão em produtos de fase gasosa foi de aproximadamente 80%. A glicerina remanescente foi convertida em produtos líquidos, tais como metanol, etanol, n-propanol, etilenoglicol, 1,2 propanodiol, acetona, e acetol, todos os quais podendo ser convertidos em misturas de gases H_2/CO contendo pequenas quantidades de alcanos (17). O balanço de carbono fechou dentro de cerca de 10%. Vide os exemplos para obter uma descrição da distribuição de produtos na fase líquida.

Para acoplar a conversão de glicerina em gás de síntese com uma síntese de Fischer-Tropsch em um reator com dois leitos, requer a exposição do catalisador Fischer-Tropsch a jusante ao vapor d'água da alimentação aquosa de glicerina. Os experimentos iniciais, usando uma alimentação de glicerina a 30% com um sistema de dois leitos, compreendendo um catalisador de Pt-Re/C, e em seguida, um catalisador de Fischer-Tropsch baseado em Co, apresentaram uma atividade relativamente baixa para a formação de alcanos líquidos. Iglesia, *et al.* relatam que pequenas quantidades de água podem melhorar o desempenho de catalisadores de Fischer-Tropsch baseados em Co (38). Entretanto, a pressão parcial de água mais alta no estudo de Iglesia *et al.* ($P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{CO}} = 3$) foi mais baixa do que aquela que resulta da conversão de uma alimentação de glicerina a 30% em peso ($P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{CO}} = 8$). Além disso, os estudos de Iglesia *et al.* (38) foram conduzidos em pressão total mais alta (20 bar). Portanto, na presente invenção, é vantajoso diminuir a razão de água para CO. Assim sendo, o catalisador de Pt-Re/C foi testado em soluções de glicerina a 50% e 80% em peso entre 0,1-1,1 MPa (1-11 bar). A Tabela 2 indica a conversão em produtos de fase gasosa, bem como as razões molares $\text{H}_2:\text{CO}$ e $\text{CO}:\text{CO}_2$.

Tabela 2: Desempenho de Pt-Re/C para a conversão de soluções concentradas de glicerina em água a soluções em gás de síntese em várias pressões. A conversão em produtos de fase gasosa foi calculada como (átomos de C na corrente de produtos da fase gasosa/C total C dentro

do reator como alimentação) x 100. A reação foi conduzida usando uma vazão de $\sim 0,04 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de alimentação sobre 1,0 g de catalisador a 548 K.

Concentração da Alimentação (% em peso)	Pressão (bar)	H ₂ :CO	CO:CO ₂	Conversão em Produtos de Fase Gasosa (%)
80	1	1,4	23	86
50	1	1,6	11	96
80	5	1,2	13	56
50	5	1,5	7,8	76
80	11	1,0	5,0	44
50	11	1,4	2,7	55

A conversão em produtos de fase gasosa aumenta com concentração decrescente de glicerina na alimentação em pressão constante e diminui com pressão crescente em concentração constante da alimentação. A atividade de deslocamento de água/gás aumenta em pressões mais altas e/ou concentrações mais baixa da alimentação por causa da maior pressão parcial de H₂O, como evidenciado pelo decréscimo na razão CO:CO₂. Estes experimentos foram conduzidos a 548 K e pressões acima do ponto de orvalho para soluções de glicerina da alimentação de 50% em peso e 80% em peso. Entretanto, cada condição testada apresentou uma operação estável por aproximadamente 20 h de tempo em corrente, e houve uma perda de apenas 6% na atividade depois da operação a 1,1 MPa (11 bar) com alimentação de glicerina a 80% em peso. A fase líquida continha produtos hidrocarbônicos oxigenados similares àqueles para a conversão de uma alimentação de glicerina a 30% em peso. A distribuição de produtos líquidos para cada condição na Tabela 2 está indicada nos exemplos.

As distribuições dos produtos para a conversão de soluções aquosas de glicerina em várias pressões são consistentes com o esquema de reações proposto por Cortright, et al. (17) para a reforma de polióis em fase aquosa. O esquema de reações compreende adsorção/desidrogenação de glicerina, clivagem das ligações C-C, e dessorção de CO e H₂. O deslocamento água-gás do CO adsorvido leva à produção de CO₂, e a clivagem de

ligações C-O ao invés de ligações C-C resulta na formação de alcanos e álcoois (17). Os produtos da fase líquida podem ser condensados a partir do gás de síntese e depois reciclados para conversão adicional em produtos gasosos.

5 Para conseguir a integração de energia entre a conversão endotérmica de glicerina em gás de síntese e a conversão exotérmica de gás de síntese em alcanos líquidos, a temperatura para a etapa da síntese de Fischer-Tropsch deve ser comparável a (ou mais alta do que) aquela empregada na etapa de conversão de glicerina. Além disso, as pressões nas quais
10 ambas reações são conduzidas devem ser similares para minimizar os custos de compressão (isto é, as reações podem ser realizadas em pressões diferentes, mas a energia necessária para comprimir os gases para a reação de pressão mais alta diminuirá a eficiência energética do processo global). Além disso, quando o gás de síntese da etapa de conversão de glicerina é
15 alimentado diretamente para o catalisador Fischer-Tropsch, o catalisador ficará exposto à água e subprodutos hidrocarbônicos oxigenados. Portanto, vários experimentos de síntese Fischer-Tropsch foram conduzidos a 548 K e 0,5 MPa (5 bar) sobre 4 g de 2,9% de catalisador Ru/TiO₂ com 150 cm³ min⁻¹ de gás de síntese seco (H₂:CO = 2) e com co-alimentações de água ou solu-
20 ções aquosas de acetol, etanol, ou acetona (os produtos da fase líquida mais abundantes a partir da conversão de glicerina), para simular as condições de um sistema de reator com dois leitos que processa uma alimentação de glicerina a 80% em peso a 0,5 MPa (5 bar). Um catalisador de Fischer-Tropsch baseado em Ru foi usado porque um catalisador baseado em Co
25 apresentou baixa atividade durante os experimentos iniciais. A Tabela 3 lista a conversão de CO e as seletividades para CH₄, CO₂, e hidrocarbonetos de C₅₊ para estes experimentos de síntese de Fischer-Tropsch.

 A conversão de CO é cerca de 50% para síntese de Fischer-Tropsch com gás de síntese seco. Adicionar água à alimentação de gás de
30 síntese aumenta a seletividade para CO₂, muito possivelmente por um aumento na taxa de deslocamento água/gás; entretanto, a conversão de CO e a atividade (definida pelo rendimento de tempo sítio) permanecem similares

ao experimento de gás de síntese seco. A conversão e a atividade diminuem ligeiramente com a adição de hidrocarbonetos oxigenados para o gás de síntese. É possível que as espécies adsorvidas a partir destas moléculas inibem a reação de Fischer-Tropsch bloqueando os sítios de Ru para a adsorção de CO e H₂. Este decréscimo na atividade poderia ser a razão das seletividades mais baixas de CO₂ com co-alimentações de hidrocarbonetos oxigenados em comparação com a co-alimentação de água. A seletividade para hidrocarbonetos de C₅₊ aumenta ligeiramente com a adição de moléculas oxigenadas da alimentação em comparação com a alimentação de gás de síntese seco, enquanto que as seletividades para metano e CO₂ ficam inalteradas. A única exceção é que a seletividade para metano diminui em mais do que um fator de dois (2) com a adição de acetol. O acetol reagiu prontamente depois da adição ao reator Fischer-Tropsch. A totalidade da alimentação do reagente acetol produziu produtos, sendo 30% convertidos em acetona, metanol, e etanol na fase aquosa de produtos e 20% sendo convertidos em espécies oxigenadas na fase orgânica de produtos (principalmente hexanonas). Outros 10% da alimentação de acetol foram convertidos em acetone gasosa. Portanto, cerca de 40% da alimentação de carbono para o reator como acetol entraram no crescimento da cadeia de Fischer-Tropsch e foram convertidos em hidrocarbonetos líquidos. Estes resultados indicam que a água e os hidrocarbonetos oxigenados no gás de síntese produzido na conversão de glicerina têm pouco efeito sobre a seletividade do catalisador Fischer-Tropsch. No caso de acetol, este hidrocarboneto oxigenado parece ter um efeito sinérgico por se adicionar ao crescimento das cadeias de hidrocarbonetos. Portanto, o trabalho aqui descrito demonstra a

Tabela 3: Resultados da síntese de Fischer-Tropsch sobre 4 g de 2,9% em peso de Ru/TiO₂ a 548 K.

A reação foi conduzida usando ~150 cm³ min⁻¹ de gás de síntese (H₂:CO=2).

Molécula de alimentação oxigenada	P _{CO} [MPa (bar)]	P _{H₂} [MPa (bar)]	P _{H₂O} [MPa (bar)]	P de oxige- nado [MPa (bar)]	P Total [MPa (bar)]	GHSV (h ⁻¹) ^a	X _{CO} (%) ^b	Rendimento de tempo no sitio			
								Sc ₅₊	^d Sc _{H₄}	Sc _{CH₄}	Sc _{CO₂}
..	0,17 (1,7)	0,33 (3,3)	..	..	0,5 (5)	410	53	2,7	0,29	0,35	0,09
Água	0,17 (1,7)	0,35 (3,5)	0,29 (2,9)	..	0,81 (8,1)	630	55	2,8	0,23	0,32	0,23
Acetol/Água	0,18 (1,8)	0,35 (3,5)	0,26 (2,6)	0,02 (0,2)	0,81 (8,1)	630	30	1,5	0,38	0,15	0,05
Etanol/Água	0,19 (1,9)	0,37 (3,7)	0,22 (2,2)	0,03 (0,3)	0,81 (8,1)	590	32	1,7	0,34	0,35	0,10
Acetone/Água	0,19 (1,9)	0,38 (3,8)	0,21 (2,1)	0,03 (0,3)	0,81 (8,1)	570	26	1,4	0,32	0,35	0,11

^aVelocidade espacial horária do gás (GHSV), calculada como a taxa de fluxo volumétrico total no reator dividida pelo volume do leito de catalisador (39)

^bA conversão do CO é calculada como $[(F_{CO})_e - (F_{CO})_s] / (F_{CO})_e \times 100$, em que F é a taxa de fluxo molar

^cTal como definido na referência 39.

^dAs seletividades são calculadas como $Sc_{CH_4} / nF_{produtos}$ C_{total}, em que n é o número de carbonos no produto de alcano e F é a taxa de fluxo molar total de C nos produtos.

Integração de (1) conversão de hidrocarbonetos oxigenados em gás de síntese com (2) síntese de Fischer-Tropsch em um sistema de reator com dois leitos. As reações produzirão os produtos F-T desejados sem a necessidade de condensar a água e os subprodutos líquidos entre os dois leitos de catalisador (e, como assinalado acima, ambas reações podem ser realizadas sobre um único leito misto de catalisadores). Os produtos da reação de conversão de hidrocarbonetos oxigenados em gás de síntese podem ser alimentados diretamente para dentro de uma reação de Fischer-Tropsch sem quaisquer etapas de tratamento interveniente (uma descrição detalhada da distribuição de carbono para reações de Fischer-Tropsch está indicada nos exemplos).

A atividade e a seletividade de catalisadores Fischer-Tropsch podem ser afetadas por limitações de transporte dentro dos péletes de catalisador (2, 38, 39). Um aumento na densidade de sítios de Ru ou no raio dos péletes leva a uma maior seletividade por C_{5+} causada por maior difusão e readsorção de α -olefinas, o que inibe a terminação de cadeias (2). Entretanto, estas limitações de difusão podem se tornar tão graves que elas inibem a difusão de CO dentro do pélete, resultando em um decréscimo na seletividade por C_{5+} (2). Iglesias, et al. (2) relatam um parâmetro estrutural (χ), dependente do raio do pélete de catalisador, distribuição do tamanho dos poros, e densidade volumétrica de átomos de Ru superficiais, o que indica o grau destas restrições de difusão dentro de um catalisador (2). Para o catalisador de 2,9% em peso de Ru/TiO₂ usado nestes experimentos, χ foi de $50 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$. Este valor está em concordância com os valores determinados por Iglesias, et al. para catalisadores de Ru sobre suporte de TiO₂ (39) e fica na faixa intermediária, sugerindo que as limitações de transporte promovem a readsorção de α -olefinas, mas não retardam a difusão de reagentes para dentro dos péletes de catalisador. Na realidade, os catalisadores com valores intermediários de χ levam a uma seletividade ideal por C_{5+} .

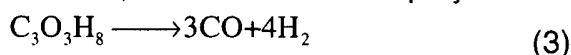
Além disso, este fenômeno de readsorção leva a um desvio da cinética de crescimento de cadeias de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Como uma cadeia de hidrocarboneto aumenta de comprimento, a difusão através dos poros do catalisador torna-se mais difícil e a possibilidade de readsorção aumenta. Este efeito aumenta a probabilidade de crescimento de cadeias

para cadeias de hidrocarbonetos mais longas e resulta na curvatura na plotagem semilogarítmica da distribuição dos pesos moleculares. A Figura 5 ilustra essas plotagens para as cinco corridas de Fischer-Tropsch na Tabela 3, e estas distribuições se desviam da cinética de ASF, em concordância com os estudos de Iglesia, et al. (2, 38, 39). As razões de olefinas para parafinas foram relativamente baixas, o que é consistente com tempos de residência longos no leito do catalisador (6-9 s).

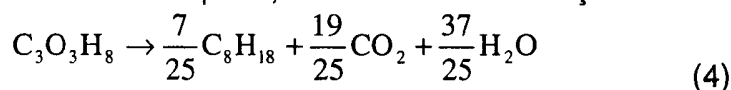
Para demonstrar a formação de combustíveis líquidos a partir da integração da conversão de glicerina com a síntese de Fischer-Tropsch, foi testado um sistema de catalisadores em dois leitos, usando 1,0 g de 10% em peso de Pt-Re (1:1)/C e 1,7-3,0 g de 1,0% em peso de Ru/TiO₂, com uma alimentação de glicerina a 80 em peso a 548 K e pressão total de 0,5 MPa (5 bar). A Tabela 4 indica as seletividades para hidrocarbonetos de C₅₊, CO, CO₂, e CH₄, junto com as taxas de efluente de carbono no gás, fases líquida aquosa e líquida orgânica. Baseado na produção de CO a partir de alimentação de glicerina a 80% em peso a 548 K e 0,5 MPa (5 bar), a conversão de CO através do leito de Ru/TiO₂ foi de aproximadamente 30% para a corrida de 1,7 g e 40% para a corrida de 3,0 g, com rendimentos de tempo em sítios de 1,3 e 1,1 min⁻¹, respectivamente. A alta seletividade por CO resulta do fato de que toda a glicerina foi convertida sobre o catalisador de Pt-Re/C, enquanto que 30-40% do CO reagiram sobre catalisador de Fischer-Tropsch. O importante é que este sistema produziu uma alta seletividade para hidrocarbonetos de C₅₊ em comparação com CH₄ (S_{C5+}:S_{CH4} > 1). O valor de χ para o catalisador de 1,0% em peso de Ru/TiO₂ foi de $36 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$, em concordância com os resultados de Iglesia et al. (39), e as distribuições de pesos moleculares dos hidrocarbonetos apresentaram desvio da cinética de ASF (vide exemplos e Figura 7 para obter dados adicionais), indicando os efeitos de readsorção de α -olefinas. O importante é que estes experimentos demonstram que os alcanos líquidos podem ser convertidos diretamente a partir de hidrocarbonetos oxigenados em um sistema de reator com dois leitos usando um processo integrado, sem qualquer tratamento entre a conversão em gás de síntese e a reação de F-T. Uma descrição detalhada das distribuições de carbon pode ser encontrada nos exemplos.

A produção de gás de síntese a partir de hidrocarbonetos oxigenados tais como glicerina, acoplada com a conversão do gás de síntese para produzir combustíveis líquidos por síntese de Fischer-Tropsch é um processo energético líquido com um calor que é cerca de 4% do valor de aquecimento mais baixo de glicerina (37). Os dados aqui apresentados demonstram que pela primeira vez ambas estas etapas podem ser conduzidas eficazmente nas mesmas condições e em um sistema de reator com dois leitos, permitindo o acoplamento entre a conversão de hidrocarbonetos oxigenados e a síntese de Fischer-Tropsch a ser usado para a produção de combustíveis líquidos a partir de soluções aquosas da matéria-prima hidrocarbonetos halogenados.

Como assinalado anteriormente, a glicerina pode ser convertida em gás de síntese com altas taxas e seletividades em temperaturas menores do que cerca de 625 K, de acordo com a Equação 3:



Esta glicerina pode ser derivada a partir da fermentação de glicose, a partir da hidrogenólise de sorbitol, ou como um produto de rejeito a partir da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. Na presente invenção, esta reação é operada em baixas temperaturas para proporcionar a oportunidade de acoplar a reação endotérmica de conversão da glicerina com uma síntese de Fischer-Tropsch exotérmica, para produzir combustíveis líquidos para uso em transporte, de acordo com a reação 4:



Este processo integrado melhora a economia da síntese de Fischer-Tropsch "verde", reduzindo os custos associados à produção de gás de síntese. Especificamente, usando a presente invenção, reduz-se os custos de capital eliminando a necessidade de um auto-reformador térmico soprado com O_2 ou um gaseificador de biomassa. Além disso, a presente invenção permite reduzir o tamanho do reator da síntese de Fischer-Tropsch, produzindo uma corrente de gás de síntese não-diluída e eliminando as etapas de limpeza subseqüentes necessárias para o gás de síntese produzido a partir da gaseificação de biomassa. Assim sendo, a presente invenção permite

que unidades de síntese de Fischer-Tropsch de menor escala sejam incorporadas e uma fábrica de biorrefinaria, ou para processor rejeito de glicerina em uma instalação de biodiesel. Além disso, como assinalado acima, a baixa temperatura do processo de conversão permite o acoplamento térmico com a reação de síntese de Fischer-Tropsch, aumentando desta forma a eficiência térmica.

Além disso, o acoplamento entre estas reações produz sinergias químicas relacionadas à presença de espécies químicas de ambas reações no mesmo reator. Por exemplo, os intermediários produzidos a partir da conversão de (por exemplo, acetol) podem entrar na cadeia em crescimento de hidrocarbonetos nos sítios do catalisador de Fischer-Tropsch, e o efeito inibidor da pressão parcial de CO sobre a taxa de conversão da glicerina pode ser diminuído consumindo o CO nos sítios de Fischer-Tropsch.

Para demonstrar como a invenção pode ser conduzida em um único vaso reator, usando um único leito de catalisador, estudos de conversão de glicerina foram conduzidos usando um catalisador de Pt-Re/C que foi preparado por impregnação de umidade incipiente de negro-de-fumo (Vulcan XC-72) com uma solução aquosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e HReO_4 (Strem Chemicals) para produzir um catalisador com cargas de 5,1% em peso de Pt e 4,9% em peso de Re (razão atômica de Pt:Re de 1:1). O suporte secado ao ar por 12 h a 373 K antes da impregnação, e usou-se 1,7 g de solução por grama de suporte. O catalisador foi secado a 403 K por 12 h ao ar antes da ativação. Um catalisador de síntese fischer-Tropsch de 1,0% em peso de Ru/TiO₂ foi preparado de acordo com os métodos descritos por Iglesias, et al. (40).

Antes das medições da cinética de reação ou da adsorção de gases (isto é, quimiossorção de CO e O₂), o catalisador de Pt-Re/C foi reduzido a 723 K (taxa de ascensão de 0,5 K min⁻¹) por 2 h em corrente de H₂ (140 cm³(NTP) min⁻¹). Os catalisadores de Ru/TiO₂ foram reduzidos *in-situ* antes dos estudos da cinética da reação e das medições da adsorção de gases. A velocidade espacial horária ponderal (WHSV) foi calculada para experimentos de conversão de glicerina, usando a vazão ponderal de glice-

rina dentro do reator e da massa total de catalisador. A captação irreversível de CO de Pt-Re/C a 300 K foi tomada como sendo o número de sítios catalíticos ($150 \mu\text{mol g}^{-1}$) e foi medida usando um aparelho-padrão de absorção de gás. Este número de sítios corresponde a uma dispersão (razão molar CO:metal total) de 29%. A dispersão (CO:Ru) do catalisador de Ru/TiO₂ foi determinada como sendo 0,55 por quimiossorção de O₂ a 195 K em um sistema de quimiossorção estático (41).

O aparelho usado para conduzir os experimentos de conversão de glicerina combinada com síntese de Fischer-Tropsch está ilustrado na Figura 3. Catalisador fresco foi carregado dentro de um reator de aço inoxidável tubular com diâmetro externo de 12,7 mm (0,5 pol.) com uma espessura de parede de 0,71 mm (0,028 pol.). O leito de catalisador continha entre tampão de extremidade de lã de quartzo (Alltech) e grânulos de SiO₂ fundida (-4+16 mesh; Sigma-Aldrich) que auxiliam na vaporização da alimentação líquida. Para os experimentos que combinaram conversão de glicerina com síntese de Fischer-Tropsch em um sistema de um único reator com dois leitos, um leito de 1,0% em peso de Ru/TiO₂ foi misturado com um volume igual de grânulos de SiO₂ esmagados, e este leito foi carregado a jusante de um leito de 10% em peso de Pt-Re(1:1)/C misturado com grânulos de SiO₂ fundida. Para os experimentos que combinaram conversão de glicerina com síntese de Fischer-Tropsch em um sistema com um único leito, o leito de catalisador foi preparado misturando parcialmente o Pt-Re/C com Ru/TiO₂, isto é, 0,8 g de 10% em peso de Pt-Re (1:1)/C foi misturado com 1,7 g de 1,0% em peso de Ru/TiO₂ e carregado embaixo de 0,2 g de catalisador de Pt-Re/C. O reator foi aquecido com um forno que consiste em um bloco de alumínio de encaixe firme aquecido externamente por um forno bem isolado (1450 W/115 V, Applied Test Systems série 3210). Termopares Tipo K (Omega) foram afixados ao lado externo do reator para medir a temperatura do reator, que foi controlada com um controlador de temperatura do tipo da série 16A (Dwyer Instruments). O catalisador fresco foi reduzido em uma corrente de H₂, como descrito anteriormente. Controladores de vazão ponderal (5850 Brooks Instruments) foram usados para controlar a vazão de H₂. Uma

bomba HPLC (Modelo 301, Alltech) foi usada para introduzir a solução aquosa de alimentação para dentro de uma agulha de 6 com um bico do tipo estilete 5 (Hamilton) soldado dentro de uma seção de 3,2 mm (0,125 pol.) de diâmetro externo, tubos de aço inoxidável, e esta agulha foi posicionada a montante do leito de catalisador. O efluente líquido foi condensado em um separador de gás/líquido e drenado periodicamente para análise com cromatógrafo a gás (GC) (Agilent 6890 com um detector de ionização de chama (FID) e coluna HP-Innowax ou Shimadzu GC-2010 com um detector de FID e coluna Rtx) e análise de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-V CSH). Cada efluente foi testado quanto à presença de glicerina e outros subprodutos líquidos. As linhas do sistema a jusante de forno foram aquecidas até 373 K para impedir que os alcanos mais pesados solidifiquem antes do separador.

A corrente de gás efluente atravessou um regulador de contra-pressão (GO Regulator, Modelo BP-60) que controlava a pressão do sistema. O gás efluente foi analisado por cromatografia a gás: H_2 com Carle GC (série 8700), usando um detector de condutividade térmica (TCD), CO e CH_4 usando um GC HP 5890 GC com TCD e uma coluna de peneira molecular lavada 5A 80/100 (Alltech), e o CO_2 e os alcanos leves (C_2 - C_3) usando um GC HP 5890 com TCD e uma coluna Porapak QS 100/120 (Alltech). Os alcanos gasosos (C_1 - C_{10}) foram medidos usando um GC/MS Varian Saturn 3 com um detector FID e coluna capilar GS-Q (J&W Scientific). Todas soluções de alimentação foram preparadas misturando glicerina (99,5%, reagente ACS, Sigma-Aldrich) com água desmineralizada.

Assim sendo, a presente invenção pode ser conduzida em um arranjo de um reator, um leito (como representado na Figura 3A) ou um arranjo de um reator e múltiplos leitos (como representado na Figura 3B), ou em um arranjo de dois reatores (como representado na Figura 3C). E cada uma das Figuras 3A, 3B, e 3C, o reator 14 tem uma entrada 10 para introduzir reagentes, e uma saída 12 para retirar produtos. Dentro de cada reator há um ou mais leitos de catalisador 16.

Estes experimentos empregaram um sistema de dois leitos, u-

sando 1,0 g de 10% em peso de Pt-Re (1:1)/C, e em seguida, 1,7 g de 1,0% em peso de Ru/TiO₂, ou um único leito que consiste em uma mistura parcial de dois catalisadores (como descrito anteriormente), com uma alimentação de glicerina a 80% em peso, a 548 K e pressões totais entre 5 e 17 bar. A Tabela 5A indica as seletividades para alcanos de C₅₊, CH₄, e alcanos de C₂-C₄ para cada um dos experimentos combinados, baseado unicamente nos produtos alcanos (isto é, C₁-C₅₊). A seletividade para a produção de alcanos C₅₊ por síntese de Fischer-Tropsch aumenta tipicamente em pressões mais altas, e os resultados para o sistema de dois reatores seguem esta tendência. Um aumento na pressão de 0,5 MPa para 1,1 MPa (5 bar para 11 bar) resulta em um aumento na seletividade para hidrocarbonetos de C₅₊ de 0,46 para 0,59; entretanto, um aumento adicional na pressão para 1,7 MPa (17 bar) produz apenas um ligeiro decréscimo na S_{C₅₊} para 0,57. O importante é que a seletividade para hidrocarbonetos de C₅₊ é quase três vezes a seletividade para CH₄ a 1,1 MPa e 1,7 MPa (11 bar e 17 bar) em comparação com 0,5 MPa (5 bar). A Tabela 5B indica as seletividades totais, baseado na quantidade total de carbono em todos os produtos.

A 0,5 MPa (5 bar), o principal produto foi CO a partir da conversão de glicerina com apenas 32% do carbono indo para alcanos. Entretanto, aumentando a pressão para 1,1 MPa e 1,7 MPa (11 bar e 17 bar), desloca a distribuição de carbono na direção de alcanos de C₁-C₅₊ (isto é, S_{Alcanos} aumenta para 42% e 51% a 1,1 MPa e 1,7 MPa (11 bar e 17 bar), respectivamente). Além disso, a quantidade de carbono oxigenados no efluente líquido orgânico (cetonas de C₃-C₇) aumenta em mais do que um fator de 5 com a pressão crescente. A porcentagem de carbono nos produtos líquidos orgânicos (oxigenados de C₅₊ e orgânicos) foi 43% a 1,7 MPa (17 bar), 35% a 1,1 MPa (11 bar), e 15% a 0,5 MPa (5 bar), sendo que a porcentagem de carbono em produtos gasosos (CO, CO₂, e alcanos de C₁-C₁₀) diminui de 71% a 0,5 MPa (5 bar) para aproximadamente 50% a 1,1 e 1,7 MPa (11 e 17 bar). A 0,5 MPa e 11 MPa (5 bar e 11 bar), 14% do carbono ficam contidos como espécies oxigenadas no efluente aquoso, e a 1,7 MPa (17 bar), este valor diminui ligeiramente para 10%. Estes efluentes líquidos aquosos contêm en-

tre 5% em peso e 15% em peso de metanol, etanol, e acetona e são apropriados para destilação adicional.

A 1,7 MPa (17 bar), a quantidade de carbono que deixa o reator como CO diminui em mais do que uma ordem de grandeza, e a seletividade para alcanos aumenta em comparação com a operação das reações a 11 bar. Entretanto, a seletividade para alcanos de C_{5+} diminui ligeiramente. Este comportamento resulta da atividade aumentada do deslocamento água/gás (indicada por S_{CO_2} mais alta), bem como de um aumento na velocidade da síntese de Fischer-Tropsch em pressões mais altas. A síntese de Fischer-Tropsch mais alta faz com que a temperatura do leito de Ru/TiO₂ aumente, resultando na formação de alcanos mais leves (isto é, C_1 - C_4). Portanto, a distribuição de carbono é deslocada na direção de produtos alcanos mais leves (isto é, aumento na $S_{Alcanos}$ sem um aumento correspondente na $S_{C_{5+}}$).

A Tabela 6 indica a porcentagem de carbono contida em cada fase de produtos para experimentos de conversão de glicerina combinada com síntese de Fischer-Tropsch nas Tabelas 5A e 5B. É evidente que a porcentagem do carbono do efluente contido na corrente de líquido orgânico aumenta progressivamente de 15% para 42,7% à medida que a pressão para o sistema de catalisador de dois leitos aumenta de 0,5 para 1,7 MPa (5 para 17 bar). O importante é que a porcentagem do carbono do efluente na corrente líquida orgânica aumenta para 50,7% quando os catalisadores de PtRe/C e Ru/TiO₂ são misturados parcialmente a 1,7 MPa (17 bar). Estes são resultados criticamente importantes porque os resultados para as reações com leito misto indicam que a presente invenção podem ser usadas para produzir combustíveis líquidos a partir de biomassa com rendimentos de carbono muito altos.

Como assinalado anteriormente, a conversão de glicerina em gás de síntese é inibida por CO. Inversamente, a produção de alcanos por hidrogenação de CO sobre Ru é positiva com relação a altas pressões parciais de CO (isto é, >0,15 MPa (>1,5 bar)). Além disso, como afirmado anteriormente, o calor produzido pela síntese de Fischer-Tropsch pode ser consumido pela reação de conversão de glicerina. Portanto, quando os sítios

- ativos de catalisadores para as duas reações são trazidos para estreita proximidade, então o catalisador de Ru aumenta a atividade do catalisador de Pt-Re em pressões altas consumindo o CO produzido sobre Pt-Re a partir de glicerina. Adicionalmente, a reação de gaseificação de glicerina consome
- 5 o calor produzido pela hidrogenação de CO na reação de Fischer-Tropsch, mantendo a temperatura no leito de catalisador em condições favoráveis para o crescimento de cadeias longas (isto é, temperatura mais baixa no leito de catalisador).

- Tabelas 5A e 5B: Resultados de experimentos da conversão de glicerina combinada com síntese de Fischer-Tropsch. A) Seletividades para C₅₊, CH₄, e C₂-C₄ em produtos alcanos. Seletividades calculadas como $S_{C_nH_x} = nF_{C_nH_x} / F_{total}$, onde n é o número de carbonos no produto alcano C_nH_x, F_{C_nH_x} é a vazão molar do produto C_nH_x, e F_{total} é a razão molar total molar de carbonos nos produtos alcanos. B) Seletividades de carbono total. Seletividades calculadas como $S_i = F_i / F_{total} \times 100$, onde F_i é a vazão total de carbono no produto i e F_{total} é a vazão total de carbono em todos os produtos. Reações conduzidas a 548 K, usando ~0,04 cm³ min⁻¹ de alimentação de glicerina a 80% em peso (WHSV de glicerina ≈ 0,86 h⁻¹).
- 10
- 15

5A

P _{tot} MPa (bar)	S _{C5+}	S _{CH4}	S _{C2-C4}
0,5 (5)	0,46	0,28	0,26
1,1 (11)	0,59	0,22	0,19
1,7 (17)	0,57	0,20	0,23
1,7 (17) ^a	0,64	0,15	0,21

5B

P _{tot} (bar)	S _{Alkanes} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	S _{org-oxy} ^b (%)	S _{aqu-oxy} ^c (%)
0,5 (5)	31,6	15,1	37,0	2,5	13,8
1,1 (11)	41,6	15,5	16,4	12,7	13,8
1,7 (17)	51,2	21,5	1,2	15,7	10,4
1,7 (17) ^a	55,3	19,7	0,7	17,5	6,7

^aLeito parcialmente misturado.

^bEspécies oxigenadas na fase orgânica.

^cEspécies oxigenadas na fase aquosa.

Tabela 6: Porcentagem de carbono contida em cada fase de produtos para em experimentos da conversão de glicerina combinada com síntese de Fischer-Tropsch nas Tabelas 5A e 5B.

P _{tot} [MPa(bar)]	Gasosos ^a	Líquido Orgânico ^b	Líquido Aquoso ^c
0,5 (5)	71,0	15,3	13,8
1,1 (11)	51,2	35,0	13,8
1,7 (17)	46,9	42,7	10,4
1,7 (17) ^d	42,5	50,7	6,7

^aCO, CO₂, e alcanos de C₁-C₉.

^bCetonas de C₃-C₇.

^cMetanol, etanol, acetona, e n-propanol.

^dLeito parcialmente misturado.

- Os dados nas Tabelas 5A, 5B, e 6 indicam que a configuração de leito misturado (usando um catalisador homogêneo ou um catalisador misturado) é melhor em rendimento de alcanos líquidos para a configuração que compreende leitos segregados (embora ambas configurações estejam englobadas nas presentes reivindicações). Misturar os leitos aumenta a seletividade para alcanos em mais do que 10% embora consumindo a maior parte do CO produzido a partir de glicerina. A alta conversão de CO resultou em um decréscimo na seletividade por C₅₊ para o sistema de leitos segregados; entretanto, o experimento que usou leito misturado produziu produtos alcanos com uma S_{C₅₊} mais alta (0,64) em comparação com os experimentos combinados. Além disso, a quantidade de carbono nos produtos líquidos orgânicos aumenta de 35% para o sistema com dois leitos a 1,1 MPa (11 bar) para 50% para o leito misturado a 1,7 MPa (17 bar). A quantidade de carbono nos produtos gasosos diminuiu de 50% para 43%, embora a quantidade de carbono na fase aquosa diminua em um fator de 2 (14% para 7%).
- A seletividade de C₅₊, a seletividade para cetonas de C₃-C₇ no líquido orgânico, e a conversão de CO para a conversão de glicerina combinada com a síntese de Fischer-Tropsch a 1,1 MPa e 1,7 MPa (11 bar e 17

bar) são ambas mais altas do que aquelas a 0,5 MPa (5 bar), apesar do fato de que a atividade do catalisador de Pt-Re/C seja diminuída nestas pressões elevadas. Estes resultados indicam que as condições de Fischer-Tropsch mais favoráveis (isto é, pressão mais alta) são mais essenciais para o processo integrado do que a taxa de produção de gás de síntese. Além disso, o catalisador de Ru/TiO₂ é exposto a quantidades crescentes de subprodutos hidrocarbonetos oxigenados a 1,1 MPa e 1,7 MPa (11 bar e 17 bar). Entretanto, a seletividade para oxigenados no efluente líquido aquoso nessas pressões é similar ou menor do que aquela do efluente aquoso a 0,5 MPa (5 bar). Este resultado indica que os subprodutos hidrocarbonetos oxigenados a partir de glicerina reagem sobre o leito de Ru/TiO₂, mais possivelmente entrando no crescimento de cadeias Fischer-Tropsch. Devido ao fato de que a distribuição de produtos aquosos contém uma ampla série de espécies oxigenadas, é possível que outros subprodutos (por exemplo, polióis, álcoois secundários, e hidroxil-cetonas) tenham um efeito sinérgico similar sobre a síntese de Fischer-Tropsch. O importante é que estes experimentos demonstram que os alcanos líquidos podem ser produzidos diretamente a partir de glicerina, usando um processo integrado.

A conversão de glicerina e a síntese de Fischer-Tropsch podem ser conduzidas eficazmente (e talvez de forma sinérgica) nas mesmas condições em um sistema com dois leitos que consiste em catalisadores separados para conversão de glicerina e para a síntese de Fischer-Tropsch ou em um sistema de leito único misturado, permitindo o acoplamento entre a conversão de glicerina e a síntese de Fischer-Tropsch a serem usadas para a produção de combustíveis líquidos a partir de soluções aquosas de glicerina. Ambas abordagens estão englobadas na presente invenção. Este processo "verde" representa uma alternativa eficiente em energia ao invés de produzir combustíveis líquidos para o setor de transportes a partir de petróleo. Além disso, ele apresenta a oportunidade para melhorar a viabilidade econômica da síntese de Fischer-Tropsch "verde" reduzindo os custos associados à produção de gás de síntese e melhorando a eficiência térmica de processos Fischer-Tropsch.

Particularmente, a baixa temperatura do presente processo de conversão de glicerina permite o acoplamento térmico com a reação de síntese de Fischer-Tropsch, aumentando desta forma a eficiência térmica. Além disso, o acoplamento entre estes processos produz sinergias químicas relacionadas à presença no mesmo reator de espécies químicas de ambas reações, por exemplo, os intermediários produzidos a partir da conversão de glicerina podem entrar na cadeia de hidrocarbonetos em crescimento nos sítios de catalisadores Fischer-Tropsch, e inibir o efeito da pressão parcial de CO sobre a taxa da conversão de glicerina pode ser diminuído consumindo o CO nos sítios Fischer-Tropsch.

Nota-se que os catalisadores preferidos para uso na invenção estão assinalados acima e nos exemplos. Os catalisadores que podem ser usados na presente invenção compreendem metais primários selecionados no grupo que consiste em Ru, Co, Fe (FeC, Fe₂O₃, Fe₃O₄), Ni, Rh, Pt, Pd, Ir, e combinações deles. Estão incluídos também como catalisadores que podem ser usados na os óxidos dos metais listados, qualquer combinação bimetálica dos metais acima ou seus óxidos, bem como pós sem suporte dos metais acima.

Quando os catalisadores estão sobre um suporte, o carvão é geralmente preferido. Outros suportes de catalisadores também podem ser usados na presente invenção, tais como zeólitas, suportes poliméricos, etc. Os suportes de catalisadores que podem ser usados na presente invenção incluem, sem limitações, TiO₂ (de preferência 25%-100% anatase), SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, Zr_xTi_yO₂, ThO₂, diatomita, La₂O₃, MgCr₂O₄, Ti_xSi_yO₂, Ti_xZr_yO₂, ZnO, Cr₂O₃, MnO, Nb₂O₅, CeO₂, zeólita Y, zeólita USY, zeólita ZSM-5, zeólita MCM-41, zeólita MCM-22, zeólita HZSM-5, zeólita H-BEA, zeólita HY, zeólita LTL substituída com Fe, ITQ-6, zeólita deslaminada, zeólita deslaminada ITQ-2, peneiras moleculares HMS, montmorillonita, estireno-divinil-benzeno macroporoso, 4-vinil-piridino-divinil-benzeno, antraceno, quinolina carbonizada, e combinações deles (incluindo óxidos mistos, aerogéis, e formas mesoporosas dos óxidos assinalados acima).

Os promotores que podem ser usados na presente invenção in-

cluem, sem limitações (estando os promotores preferidos de cada elemento específico entre parênteses), Cu (CuO), K (K_2CO_3 , K_2O), Mn (MnO), La (La_2O_3), Ru, Re, Zn (ZnO), Si, Ag, Pt, Ce (CeO_2), Gd_2O_3 , ThO_2 , MnO, ZrO_2 , Pd, Ti, Co, Cr, V, Li, Na, Rb, Cs, Mo, Au, B, Cl, e combinações deles.

- 5 As reações podem ser conduzidas sob uma série bem grande de condições. Entretanto, as condições críticas do processo caem dentro geralmente dentro das seguintes faixas:

Temperatura: $\leq$ cerca de 750 K, sendo cerca de 473 K a 625 K mais preferida.

- 10 Faixa de pressão total: 0,1-3 MPa (1-30 bar).

Razão do "syngas" H_2/CO : 1-10.

As condições do "syngas" incluem (sem limitações): água, olefinas, álcoois, outras moléculas de hidrocarbonetos oxigenados, e parafinas.

Exemplos

- 15 Os exemplos que se seguem são incluídos unicamente para fornecer uma descrição mais completa da invenção aqui descrita e reivindicada. Os exemplos são não-limitativos.

Exemplo 1 - Preparação e Caracterização de Catalisadores:

- Os catalisadores de Pt sobre suporte foram preparados por im-
 20 pregação de umidade incipiente de Al_2O_3 (marca Catapal B, da Sasol, Johannesburg, África do Sul e Houston, Texas), CeO_2/ZrO_2 , MgO/ZrO_2 , e ZrO_2 , ácido cloro-platínico sing hexaidratado (Strem Chemicals, Newburyport, MA) para ZrO_2 e CeO_2/ZrO_2 , e usando nitrato de platina (II) tetramina (II) (Strem Chemicals) para Al_2O_3 e MgO/ZrO_2 . Depois da impregnação, os catali-
 25 sadores de Pt/ZrO_2 e $Pt/CeO_2/ZrO_2$ foram secados ao ar a 393 K por 15 h e calcinados a 773 K por 4 h em um forno de mufla. Durante a calcinação, a temperatura foi aumentada da temperatura ambiente para 373 K e mantida por 1 hora, e depois aumentada em incrementos de 100 K até 773 K, man-
 tendo em cada incremento por 1 hora. Os catalisadores de Pt sobre suporte
 30 de MgO/ZrO_2 e Al_2O_3 foram secados ao ar por 15 h a 393 K, e depois calcinados em misturas de gases O_2/He (20% para $Pt/MgO/ZrO_2$ e 10% para Pt/Al_2O_3 , usando uma vazão de 300 cm^3 (NTP) por minuto) até 533 K (a 1,3

K por minuto) para Pt/Al₂O₃ e 723 K (a 3,6 K por minuto) para Pt/MgO/ZrO₂ e mantida nestas temperaturas por 2 horas. O catalisador de Pt sobre suporte de carvão o catalisador de liga de Pt:Ru (razão atômica de 1:1) foram adquiridos da E-TEK (uma divisão da PEMEAS Fuel Cell Technologies, Somerset, New Jersey). O catalisador de Pt:Re sobre suporte de carvão (razão atômica de 1:1) foi preparado por intermédio de impregnação de umidade incipiente de Pt/C (ETEK), usando ácido perrênico (Strem Chemicals, Newburyport, MA). Antes das medições da cinética da reação e adsorção de gás (isto é, quimiossorção de CO, área superficial de Brunauer- Emmett-Teller ["BET"]), cada catalisador foi reduzido sob corrente de H₂ (180 cm³ (NTP) por minuto) em temperaturas de 533 K (catalisadores sobre suporte de Al₂O₃, MgO/ZrO₂, e carvão; gradiente de elevação de 0,5 K por minuto e mantida por 2 horas) ou 773 K (catalisadores sobre suporte de CeO₂/ZrO₂- e ZrO₂; gradiente de elevação de 0,5 K por minuto e mantida por 1 hora). O catalisador de Pt:Ru/C foi reduzido sob corrente de H₂ (140 cm³ (NTP) por minuto) na temperatura da reação (548 K ou 573 K; com gradiente de elevação de 0,5 K por minuto), enquanto que Pt:Re/C foi reduzido a 723 K (gradiente de elevação de 0,5 K por minuto) por 2 horas em corrente de H₂ (140 cm³(NTP) por minuto). A Tabela 7 indica as características de cada catalisador. As adsorções irreversíveis de CO e as áreas superficiais BET foram medidas em um aparelho de adsorção de gás padrão descrito alhures (28).

A preparação dos suportes de ZrO₂ e CeZrO₂ está descrita detalhadamente alhures (29). Resumidamente, estes suportes de óxidos foram preparados por co-precipitação, partindo de uma solução aquosa que contém 0,12 M de nitrato de zirconila (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) e também nitrato de amônio e cério (Sigma-Aldrich) e usando um excesso ($\text{Me}^{4+}:\text{OH}^- = 8$) de hidróxido de amônio (28-30% em peso de NH₃, Sigma-Aldrich) como o agente de precipitação. Os precipitados foram lavados em água desmineralizada e calcinados ao ar a 773 K em um forno de muflas. Um procedimento similar para a preparação de MgO/ZrO₂ está descrita alhures (30). O suporte de MgO/ZrO₂ foi preparado usando uma solução aquosa que contém 0,2 M de nitrato de magnésio (Sigma-Aldrich) e 0,02 M de nitrato de zirconila (Sig-

ma-Aldrich). A solução foi agitada à temperatura ambiente, enquanto a solução de NaOH (25% em peso) era adicionada até que um pH de 10 fosse atingido e o gel correspondente tivesse sido formado. O gel foi envelhecido por 72 horas e filtrado a vácuo. O precipitado formado foi lavado com água desmineralizada até que a concentração de Na no filtrado fosse abaixo de 10 ppm, medida análise de plasma acoplado de forma indutiva (ICP). A amostra foi então secada ao ar a 393 K por 16-24 h. O suporte de MgO/ZrO₂ foi calcinado sob corrente de O₂ (100 cm³ (NTP) por minuto) até 873 K (3,2 K por minuto) e depois mantido nesta temperatura por 3 horas.

A Tabela 7 apresenta as propriedades dos vários catalisadores metálicos sobre suporte:

Tabela 7: Propriedades de catalisadores metálicos sobre suporte

Catalisador	% em peso de Pt ^a	Adsorção Irreversível de CO (μmol g ⁻¹)	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	Razão atômica CO/Metal
Pt/Al ₂ O ₃	3,0	92	218	0,60
Pt/MgO/ZrO ₂	1,5	22	182	0,29
Pt/ZrO ₂	1,0	26	112	0,51
Pt/CeO ₂ /ZrO ₂	1,0	5,5	73,7	0,11
Pt/C-Vulcan XC-72	5,0	110	--	0,42
Pt:Ru/C-Vulcan XC-72	5,0	120	--	0,23
Pt:Re/C-Vulcan XC-72	5,0	110	--	0,20

^aCarga nominal

Exemplo 2 - Medições da Cinética de Reação:

A Figura 3 ilustra um esquema do aparelho usado para conduzir as medições da cinética das reações. "A" indicado na figura, o aparelho compreende um reator tubular disposto dentro de um forno. Grânulos de sílica fundida e lã de quartzo foram usados para manter firmes um o mais leitos de catalisador dentro do reator. O efluente do reator tubular é passado através de uma coluna de resfriamento, e os produtos gasosos são separados dos produtos líquidos. Os produtos gasosos e os líquidos são ambos então

removidos do aparelho ilustrado na Figura 3 para análise posterior. Mais especificamente, catalisador fresco foi carregado dentro de um reator tubular de aço inoxidável com diâmetro externo de 0,635 cm (0,25 pol.). Para os experimentos em condições de baixas temperaturas (isto é, 548 e 573 K sobre Pt:Ru/C e Pt:Re/C), foi usado um reator tubular de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,27 cm (0,5 pol.). Para os tipos tubulares de reator, o leito de catalisador ficava contido entre um tampão de lã de quartzo na extremidade (Alltech, Nicholasville, Kentucky) e grânulos de SiO₂ fundida (-4+16 mesh; Sigma-Aldrich) que auxiliaram na vaporização da alimentação líquida. Os pós de catalisadores de Pt/C, Pt:Ru/C, e Pt:Re/C foram misturados com volumes iguais de grânulos de SiO₂ esmagados antes de carregar no reator para reduzir a queda de pressão através do leito de catalisador. Termopares do tipo K (Omega Engineering, Stamford, Connecticut) foram afixados sobre o lado de fora do reator para medir a temperatura do reator, que foi controlada com um controlador de temperatura do tipo série 16A (Dwyer Instruments, Michigan City, Indiana). O catalisador fresco foi reduzido sob uma corrente de H₂, como delineado acima. Medidores de vazão ponderal (Modelo 5850, Brooks Instrument, uma divisão da Emerson Process Management, Hatfield, Pennsylvania) foram usados para controlar a vazão de H₂. Uma bomba HPLC (Modelo 301, Alltech) foi usada para introduzir a solução aquosa de alimentação para dentro da unidade de injeção de líquido acima do reator. A unidade compreende uma agulha de 15,24 cm (6 pol.) com um bico de ponta tipo 5 (Hamilton Company, Reno, Nevada) soldada em uma seção de tubo de aço inoxidável de 0,3175 cm (0,125 pol.). A agulha se estende para dentro do reator logo acima dos grânulos de SiO₂ fundida. O efluente do reator foi resfriado com água em um trocador de calor com tubulação dupla. O líquido efluente foi drenado periodicamente para análise por GC (Agilent Modelo 6890 com um detector de ionização de chama ("FID") e coluna HP-Innowax ou Shimadzu GC-20 10 com um detector FID e coluna DB 5) e a análise de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-V CSH). Cada efluente foi testado quanto à presença de glicerina e outros subprodutos líquidos.

A corrente de gás efluente atravessou um regulador de contra-pressão (GO Regulator, [Spartanburg, South Carolina], Modelo BP-60) que controlava a pressão do sistema. O gás efluente foi analisado com três cromatógrafos a gás diferentes: (1) o H_2 foi analisado com um Carle GC (série 8700) usando um detector de condutividade térmica ("TCD"); (2) o CO, CH_4 , e hidrocarbonetos de C_2 foram analisados usando um HP-5890 GC com um TCD e coluna de peneira molecular lavada 5A 80/100 (Alltech); e (3) o CO_2 foi analisado usando um Shimadzu GC-8A com TCD e uma coluna Haysep DB 100/120 (Alltech).

Todas soluções de alimentação foram preparadas misturando glicerina (99,5%, ACS grau reagente, Sigma-Aldrich) com água desmineralizada.

Exemplo 3 - Variação da Razão $H_2:CO$ Usando um Sistema Catalítico com Dois Leitos:

Um sistema catalítico para produzir gás de síntese com razões variadas de $H_2:CO$ foi adaptado usando dois leitos de catalisador, o primeiro dos quais foi um leito de Pt/C para atingir uma conversão de 100% de glicerina para produzir uma mistura de gases H_2/CO , e em seguida, um Segundo catalisador que era eficaz para deslocamento de água-gás, tal como 1,0% de Pt/CeO₂/ZrO₂ contendo sítios de oxirredução para promover o deslocamento água-gás (31, 32). Como ilustrado nas Figuras 4A e 4B, este sistema catalítico com dois leitos atingiu uma conversão de 100% de glicerina, e as razões de $H_2:CO$ e $CO:CO_2$ permaneceram apropriadas por pelo menos 48 horas de tempo em corrente. Os valores de 1,33 e 14 para as razões de $H_2:CO$ e $CO:CO_2$, respectivamente, para o catalisador de Pt/C indicam uma contribuição desprezível da reação de deslocamento água-gás; entretanto, o aumento significativo na razão $H_2:CO$ e o correspondente decréscimo na razão $CO:CO_2$ para o sistema catalítico com dois leitos indicam que o catalisador de Pt/CeO₂/ZrO₂ atingiu uma conversão eficaz com o deslocamento de água-gás.

Exemplo 4 - Gaseificação e Fischer-Tropsch Combinadas em um Único Reator:

Um catalisador de platina e rênio sobre suporte de carvão foi preparado para conter 5% em peso de platina e uma razão atômica de Pt/Re de 1:2.5. Este catalisador foi preparado por intermédio de umectação incipiente de uma solução aquosa de hexacloro-platinato (IV) diácido hexaidratado (39,85% de Pt) (Alfa Aesar, uma subsidiária totalmente pertencente à Johnson Matthey Company, Ward Hill, Massachusetts) e ácido perrênico sobre um carvão UU de 60 x 120 mesh funcionalizados com peróxido de hidrogênio e secado a 100°C sob vácuo.

Uma quantidade (9,64 gramas) deste catalisador foi carregada em um reator de aço inoxidável de 0,127 cm ($\frac{1}{2}$ pol.) e reutilizado em corrente de hidrogênio antes da reação. O reator de aço inoxidável foi aquecido usando um aquecedor de bloco de alumínio, para manter condições isotérmicas.

Uma solução de glicerina em água a 70% em peso foi alimentada sobre o catalisador a 260°C e 4.290 kPa (600 psig) a um WHSV de 2m4 baseado na glicerina (2,4 gramas de glicerina por grama de catalisador por hora). Nestas condições de reação, a alimentação permaneceu na forma condensada sobre o leito de catalisador.

Sob as condições de reação assinaladas, 100% da glicerina foram convertidos. Noventa por cento (93%) do carbono foram coletados em produtos da fase gasosa. Um por cento (1%) do carbono foi coletado como uma camada orgânica que foi analisada por intermédio de GCMS. A análise desta camada orgânica indicou a presença de hidrocarbonetos de C_9 até C_{20} . Vide Tabela 7.

Embora os rendimentos sejam baixo, este exemplo demonstra claramente que a reação produz hidrocarbonetos de cadeia longa. A presença destes hidrocarbonetos com cadeia longa indica que a reação de Fischer-Tropsch está ocorrendo dentro do sistema com um único reator.

Tabela 8: Rendimento de Hidrocarbonetos de Cadeia Longa

<u>Composto</u>	<u>% em Peso de Carbono na Fase Orgânica</u>
NONANO	1,1506
DECANO	0,6107
UNDECANO	0,5268

DODECANO	0,3329
PENTADECANO	0,2194
HEXADECANO	0,1499
HEPTADECANO	0,5248
OCTADECANO	0,1241
EICOSANO	0,0555

Exemplo 5 - Preparação e Caracterização de Catalisadores:

O catalisador de Pt-Re/C foi preparado por impregnação de umidade incipiente de negro-de-fumo (Vulcan XC-72) com uma solução aquosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e HReO_4 (Strem Chemicals) para produzir um catalisador com cargas nominais de 5,1% em peso de Pt e 4,9% em peso de Re (razão atômica de 1:1). O suporte foi secado ao ar por 12 h a 373 K antes da impregnação, e 1,7 g de solução foi usado para cada grama de suporte. O catalisador foi secado a 403 K por 12 h ao ar, antes da ativação. Os catalisadores de Ru/TiO₂ (1,0% em peso de 2,9% em peso) foram preparados de acordo com o método descrito por Iglesia, et al. (40).

Antes das medidas da cinética da reação ou adsorção de gases (isto é, quimiossorção de CO e O₂), o catalisador de Pt-Re/C foi reduzido a 723 K (gradiente de elevação de 0,5 K min⁻¹) por 2 h em corrente de H₂ (140 cm³(NTP) min⁻¹). Os catalisadores de Ru/TiO₂ foram reduzidos *in situ* antes dos estudos de cinética da reação e das medidas da adsorção de gases. A adsorção irreversível de CO de Pt-Re/C a 300 K foi tomada como sendo o número de sítios catalíticos (150 μmol g⁻¹) e foi medida usando um aparelho de adsorção de gases padrão descrito na literatura (28). As dispersões dos catalisadores de Ru/TiO₂ foram determinadas por quimiossorção de O₂ a 195 K em um sistema de quimiossorção estático (41), e os valores de χ de $36 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$ e $50 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$ para 1,0% em peso de Ru/TiO₂ e 2,9% em peso de Ru/TiO₂, respectivamente, foram calculados. A Tabela 9 indica as propriedades dos catalisadores de Ru/TiO₂, e estes resultados estão em concordância com catalisadores similares estudados por Iglesia, et al. (39).

Exemplo 6 - Medições da Cinética das Reações:

O aparelho usado para conduzir as medidas da cinética das rea-

ções para Pt-Re/C está descrito alhures (37). Catalisador fresco foi carregado dentro de um reator tubular de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,27 cm ($\frac{1}{2}$ pol.). O leito de catalisador ficou contido entre um tampão de lã de quartzo na extremidade (Alltech) e grânulos de SiO_2 fundida (-4+16 mesh; Sigma-Aldrich) que auxiliaram na vaporização da alimentação líquida. O pó do catalisador de Pt-Re/C foi misturado com volumes iguais de volumes iguais de grânulos de SiO_2 esmagados para diminuir a queda de pressão através do leito de catalisador. Para os experimentos de conversão de glicerina combinada com síntese de Fischer-Tropsch, um leito de 1,0% em peso de Ru/ TiO_2 foi carregado a jusante do leito de Pt-Re/C. Termopares do tipo K (Omega) foram afixados sobre o lado de fora do reator para medir a temperatura do reator, que foi controlada com um controlador de temperatura do tipo série 16A (Dwyer Instruments). O catalisador fresco foi reduzido sob uma corrente de H_2 , como descrito na seção anterior. Medidores de vazão ponderal (Modelo 5850, Brooks Instruments) foram usados para controlar a vazão de H_2 . Uma bomba HPLC (Modelo 301, Alltech) foi usada para introduzir a solução aquosa de alimentação para dentro de uma agulha de 15,24 cm (6 pol.) com um bico de ponta tipo 5 (Hamilton) soldada em uma seção de tubo de aço inoxidável de 0,3175 cm (0,125 pol.). Esta agulha introduz soluções de alimentação de líquido dentro do reator. O efluente líquido do reator foi resfriado com água em um trocador de calor com tubulação dupla e drenado periodicamente para análise por GC (Agilent 6890 com um detector de ionização de chama ("FID") e coluna HP-Innowax ou Shimadzu GC-20 com um detector FID e coluna Rtx-5) e a análise de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-V CSH). Cada efluente foi testado quanto à presença de glicerina e outros subprodutos líquidos.

A corrente de gás efluente atravessou um regulador de contra-pressão (GO Regulator, Modelo BP-60) que controlava a pressão do sistema. O gás efluente foi analisado por cromatografia a gás: o H_2 foi analisado com um Carle GC (série 8700) usando um detector de condutividade térmica ("TCD"); o CO e CH_4 foram analisados usando um HP-5890 GC com um TCD e coluna de peneira molecular lavada 5A 80/100 (Alltech); e o CO_2 e os

alcanos leves (C_2 - C_3), usando um HP-5890 GC com um TCD e uma coluna Porapak QS 100/120 (Alltech). (Shimadzu GC-8A com TCD e uma coluna Haysep DB 100/120 (Alltech). Todas soluções de alimentação foram preparadas misturado glicerina (99,5%, reagent ACS, Sigma-Aldrich) com água desmineralizada.

O aparelho usado para conduzir os experimentos da síntese de Fischer-Tropsch é similar àquele usado para as medidas da cinética das reações de Pt-Re/C, exceto que as linhas de saída do reator foram aquecidas a 373 K. O catalisador de 2,9% em peso de Ru/TiO₂ foi misturado com um volume igual de grânulos de SiO₂ esmagados para ajudar a dissipar o calor gerado pela reação exotérmica de Fischer-Tropsch e carregado dentro de um reator tubular de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,27 cm (½ pol.). Os produtos da fase líquida foram coletados em um separador de gás-líquido e analisados por GC (Shimadzu GC-2010 com um detector FID e coluna Rtx-5). A corrente de gás efluente foi analisada quanto a hidrocarbonetos de C_1 - C_{10} com um Varian GC-MS (Saturn 3) usando um detector FID e coluna capilar GS-Q. O CO e o CO₂ foram analisados com um HP 5890 GC com TCD e uma coluna Porapak QS 100/120 (Alltech). Usou-se CO e H₂ ultrapuros (Linde), e as soluções aquosas de acetona, acetol, e etanol foram introduzidas dentro do reator de uma maneira similar àquela das soluções de glicerina acima.

Exemplo 7 - Distribuições de Carbono:

(a) Conversão de Glicerina sobre Pt-Re/C:

A Figura 6 ilustra a conversão em produtos de fase gasosa e as razões molares de CO/CO₂ e H₂/CO, e a Tabela 10 indica a distribuição de carbono na saída para a conversão de solução de glicerina a 30% em peso sobre 520 mg de 10% em peso de Pt-Re/C (razão atômica 1:1). A vazão de entrada total de carbono (como glicerina) para este experimento foi de 833 $\mu\text{mol s}^{-1}$ (vazão de alimentação de 0,08 cm³ min⁻¹), e a conversão total de glicerina foi de 91% (58% em produtos da fase gasosa e 33% em produtos da fase líquida).

As Tabelas 11-13 indicam as distribuições de carbono na saída

e os balanços de carbono para a conversão de soluções de glicerina a 50 e 80% em peso sobre 1,0 g de 10% em peso de Pt-Re/C (razão atômica de 1:1) a 548 K e pressões totais entre 0,1 - 1,1 MPa (1-11 bar). A vazão de entrada de líquido foi $0,04 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para a solução a 50% em peso e $0,03 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para a solução a 80% em peso. A conversão total de glicerina foi de 100% para cada condição.

(b) Síntese de Fischer-Tropsch sobre Ru/TiO₂

As Tabelas 14 e 15 indicam as distribuições de carbono e balanços de carbono para a síntese de Fischer-Tropsch de $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de uma mistura de H₂/CO com H₂:CO = 2 junto com co-alimentações de água e soluções aquosas de moléculas oxigenadas a 548 K sobre 4 g de 2,9% em peso de Ru/TiO₂. A conversão da co-alimentação de acetol em produtos foi de 100%, enquanto que menos do que 20% do etanol formaram produtos e menos do que 10% da acetona formaram produtos.

(c) Conversão de Glicerina Combinada com Síntese de Fischer-Tropsch:

As Tabelas 16-18 fornecem a distribuição de carbono de produtos para a conversão de uma solução de glicerina a 80% em peso por intermédio da conversão em gás de síntese com subsequente síntese de Fischer-Tropsch em um reator com dois leitos a 548 K e 0,5 Kpa (5 bar). A Figura 7 ilustra a distribuição de pesos moleculares para estes experimentos. Esta distribuição se desvia da cinética de Anderson-Schulz-Flory. Uma vazão de glicerina de $\sim 0,04 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ foi usada com 1,0 g de 10% em peso de Pt-Re (1:1)/C e 1,7-3,0 g de 1,0% em peso de Ru/TiO₂.

A soma das espécies nas tabelas de distribuição de carbono (Tabelas 10-12, 14, e 16-18) pode diferir ligeiramente dos valores totais de C_{Out} nas tabelas de balance de carbono (Tabelas 13 e 15). Esta diferença resulta da omissão de espécies de produtos minoritários das tabelas de distribuição de carbono.

Tabela 9: Propriedades de Catalisadores Fischer-Tropsch

Carga de Ru (% em peso)	Área Superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Dispersão (razão O:Ru)	Densidade de Sítios de Ru (10^{16}m^{-2})	Raio Médio dos Péletes (10^{-4}m)	Raio Médio dos Poros ^a (10^{-10}m)	χ (10^{16}m^{-1}) ^b
1,0	18	0,55	180	0,63	201	40
2,9	30	0,36	208	0,63	165	50

^aEstimado a partir de medições da área superficial BET e valores para catalisadores similares estudados por Iglesia, *et al.* (39)

^bCalculado como na referência (39).

- 5 Tabela 10: Distribuição de Carbono para Conversão de Glicerina em Gás de Síntese sobre Pt-Re/C a 548 K e 0,8 Kpa (8 bar).

Reação conduzida usando $0,08 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de solução de alimentação de glicerina a 30 % em peso

Distribuição de Carbono na Fase Líquida (vazão de carbono em $\mu\text{mol min}^{-1}$)							
Meta-nol	Etanol	Aceto-na	n-Propanol	Ácido Acético	Acetol	Eti-leno-glicol	Glice-rina
26	28	11	4,2	8,0	119	80	75

Distribuição de Carbono na Fase Gasosa
(vazão de carbono em $\mu\text{mol min}^{-1}$)

CO	CH ₄	CO ₂	Etano	Propano
380	23	63	8,9	4,9

Tabela 11: distribuição de Carbono na Fase Líquida para Conversão de Soluções Aquosas de Glicerina a 50 e 80% em peso em Gás de Síntese sobre Pt-Re/C a 548 K e várias pressões.

Distribuição de Carbono na Fase Líquida (vazão de carbono em $\mu\text{mol min}^{-1}$)									
Concentração da Ali- mentação (% em pe- so)	Pressão [MPa (bar)]	Metanol	Etanol	Acetona	n-Propanol	Ácido Acético	Acetol	Etilenoglicol	Propanediols
80	0,1 (1)	11	3,3	1,4	--	8,8	0,87	0,75	0,83
50	0,1 (1)	13	3,4	1,8	--	--	--	--	--
80	0,5 (5)	20	5,1	12	--	17	4,9	18	43
50	0,5 (5)	19	28	8,8	--	10	3,8	7,2	--
80	1,1 (11)	14	67	18	15	13	85	19	92
50	1,1 (11)	11	45	16	8,6	6,6	58	13	53

Tabela 12: Distribuição de Carbono na Fase Gasosa para Conversão de Soluções de Glicerina a 50 e 80% em peso em Gás de Síntese sobre Pt-Re/C a 548 K e várias pressões.

Concentração da Alimentação (% em peso)	Pressão [MPa (bar)]	Distribuição de Carbono na Fase Gasosa (vazão de carbono em $\mu\text{mol min}^{-1}$)				
		CO	CH ₄	CO ₂	Etano	Propano
80	0,1 (1)	724	39	27	21	4.8
50	0,1 (1)	613	27	57	9.3	2.5
80	0,5 (5)	413	41	33	19	8.2
50	0,5 (5)	427	35	55	12	3.9
80	1,1 (11)	280	46	59	22	9.4
50	1,1 (11)	215	42	79	19	13

5 Tabela 13: Balanço de Carbono para Conversão de Soluções Aquosas de Glicerina a 50 e 80% em peso em Gás de Síntese sobre Pt-Re/C a 548 K e várias pressões.

Concentração da Alimentação (% em peso)	Pressão [MPa (bar)]	C _{in} Total ($\mu\text{mol min}^{-1}$)	C _{out} total de gás ($\mu\text{mol min}^{-1}$)	C _{out} total de líquido ^a ($\mu\text{mol min}^{-1}$)	Balanço de C (%)
80	0,1 (1)	946	816	52	8
50	0,1 (1)	737	708	23	0.8
80	0,5 (5)	914	515	431	4
50	0,5 (5)	700	533	128	6
80	1,1 (11)	946	417	552	2
50	1,1 (11)	663	368	352	9

^aDeterminado por intermédio de análise de carbono orgânico total do efluente líquido.

Tabela 14: Distribuição de Carbono para Experimentos Fischer-Tropsch. Pressão Total de 5 bar para Corrida de Gás de Síntese a Seco ($P_{CO} = 1.7$ and $P_{H_2} = 3.3$) e pressão total pressure de 8,1 bar para experimentos de co-alimentação.

Molécula de Alimentação Oxigenada	Distribuição de Carbono (vazão de carbono em $\mu\text{mol min}^{-1}$)										
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₅	C ₁₅ ⁺ C ₅₀	Acetona	Etanol	Metanol	n-Propanol	C ₄ -C ₇ Ke- tones
--	955	100	400	303	257	75	--	--	--	--	--
Água ^a	917	274	386	275	223	55	--	--	--	--	--
Acetol/Água ^b	1411	57	193	135	382	105	269	5	6	1.5	116
Etanol/Água ^c	1482	83	297	174	222	64	--	456 ^e	3	--	--
Acetona/Água ^d	1622	79	260	146	174	60	719 ^f	14	--	--	4

55

^a $P_{CO} = 0,17$ MPa (1,7 bar), $P_{H_2} = 0,35$ MPa (3,5 bar), $P_{H_2O} = 0,29$ MPa (2,9 bar).

^b $P_{CO} = 0,18$ MPa (1,8 bar), $P_{H_2} = 0,35$ MPa (3,5 bar), $P_{H_2O} = 0,26$ MPa (2,6 bar), $P_{acetol} = 0,02$ MPa (0,2 bar).

5 ^c $P_{CO} = 0,19$ KPa (1,9 bar), $P_{H_2} = 0,37$ MPa (3,7 bar), $P_{H_2O} = 0,22$ MPa (2,2 bar), $P_{etanol} = 0,03$ MPa (0,3 bar).

^d $P_{CO} = 0,19$ KPa (1,9 bar), $P_{H_2} = 0,38$ MPa (3,8 bar), $P_{H_2O} = 0,21$ MPa (2,1 bar), $P_{acetona} = 0,03$ MPa (0,3 bar).

^eCo-alimentação de etanol não-convertido.

^fCo-alimentação de acetone não-convertida.

Tabela 15: Balanço de Carbono para Experimentos Fischer-Tropsch (mesmas condições que na Tabela 14).

Molécula de Alimentação Oxigenada	Total C _{in} (μmol min ⁻¹)	Total C _{out} fase líquida aquosa (μmol min ⁻¹)	Total C _{out} fase orgânica aquosa (μmol min ⁻¹)	Total C _{out} gás (μmol min ⁻¹) ^a	Balanço de C (%)
--	2024	--	183	1908	3
Água	2024	--	145	1983	5
Acetol/Água	2670	193	522	1964	0,3
Etanol/Água	2801	436 ^b	178	2168	0,7
Acetona/Água	2967	501 ^c	146	2433	4

^aInclui CO não-convertido.

^bEtanol não-convertido.

^cAcetona não-convertida.

Tabela 16: Distribuição de Carbono na Fase Gasosa para a Conversão de Glicerina Combinada com a Síntese de Fischer-

Tropsch A reação foi conduzida usando $0,04 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de alimentação de glicerina a 80% em peso.

Distribuição de Carbono na Fase Gasosa (vazão de carbono em $\mu\text{mol min}^{-1}$)												
Massa de Pt-Re/C	Massa de Ru/TiO ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
(g)	(g)											
1,0	1,7	296	70	120	32	26	8,2	5,8	5,9	2,3	0,8	0,2
1,1	3,0	235	93	175	40	34	14	9,0	8,2	3,0	1,0	0,2

Tabela 17: Distribuição de Carbono na Fase Líquida Aquosa para a Conversão Combinada de Glicerina com Síntese de Fischer-Tropsch. As condições da reação estão indicadas na Tabela 16.

	Distribuição de Carbono na Fase Líquida Aquosa (vazão de carbon em $\mu\text{mol min}^{-1}$)									
Massa de Pt- Re/C	Massa de Ru/TiO_2	Metanol	Etanol	Acetona	Isopropanol	n- Propanol	Éter isopro- pílico	2- Butanol	Éter propílico	1,2-Propanodiol
(g)	(g)									
1,0	1,7	7,3	22	24	1,1	7,6	9,5	1,3	19	11
1,1	3,0	13	37	50	2,3	13	23	2,3	21	8,0

Tabela 18: Distribuição de Carbono na Fase Líquida Orgânica para a Conversão Combinada de Glicerina e Síntese de Fischer-Tropsch. As condições da reação estão indicadas na Tabela 16.

		Distribuição de Carbono na Fase Líquida Orgânica (vazão de carbono em $\mu\text{mol min}^{-1}$)										
Massa de Pt-Re/C (g)	Massa de Ru/TiO ₂ (g)	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆₋₄₀
1,0	1,7	8,1	14	11	10	11	12	7,0	5,4	5,7	3,4	14
1,1	3,0	12	11	7,1	5,4	10	8,8	5,3	4,5	2,0	1,7	19

Exemplo 8 - Conversão de Glicose em Hidrocarbonetos:

Um catalisador de 5% em peso de rutênio sobre suporte de carvão ativado foi preparado de acordo com o método genérico do Exemplo 1. Uma solução aquosa, 38 mL, contendo 0,98 g de nitrosil-nitrato de rutênio (III) (Alfa Aesar, 1,5% de Ru) foi adicionada a 47,52 g de carvão ativado (Calgon OLC-AW, peneirado até 18-40 mesh). A mistura foi secada a 100°C sob vácuo. Três aplicações adicionais usando 38 mL desta solução, e depois uma última aplicação, usando 14 mL desta solução diluída até 38 mL, foram realizadas. A mistura de carvão foi secada a 100°C sob vácuo entre cada aplicação.

Um sistema de catalisador bimetálico que contém platina e rutênio (5% em peso de platina com uma razão molar de Pt:Re de 1:2,5) sobre suporte de carvão ativado (Calgon OLC-AW, peneirado até 18-40 mesh) foi preparado usando técnicas de umectação incipiente, como descrito no Exemplo 1. O carvão ativado foi adicionado lentamente a uma solução de peróxido de hidrogênio a 30%. Depois de completada a adição de carvão, a mistura foi deixada descansando de um dia para o outro. A fase aquosa foi decantada e o carvão foi lavado três vezes com água desmineralizada, e depois secado sob vácuo a 100°C. Uma solução aquosa, com um volume igual ao volume de unidade incipiente para o carvão a ser impregnado e contendo hexacloro-platinato (IV) diácido hexaidratado (Alfa Aesar, 39,85% de Pt) e solução de ácido perrênico (Alfa Aesar, 76,41% de HReO_4) foi aplicada sob a forma de gotas sob agitação simultânea ao carvão funcionalizado com peróxido de hidrogênio. O carvão umectado foi secado a 100°C sob vácuo.

Um reator tubular com diâmetro interno de 0,85 cm (0,334 pol.) foi carregado com catalisadores de Pt/Re e Ru; 10,28 gramas do catalisador de Pt/Re foram carregados no fundo do reator e 2,28 gramas do catalisador de Ru foram carregados pelo topo do reator (usando um reator de teste como ilustrado na Figura 3). O reator tubular de aço inoxidável foi colocado dentro de um forno que contém três zonas eletricamente aquecidas. A temperatura de cada zona eletricamente aquecida foi controlada com controladores PID separados que medem a temperatura da casca da seção do rea-

tor na zona aquecida e controlam a saída elétrica para o aquecedor associado com cada zona aquecida. A solução de alimentação de glicose foi alimentada continuamente para dentro do reator usando uma bomba HPLC (designada "alimentação de líquido na Figura 3). O material que sai do reator foi resfriador passando-o através de um trocador de calor com camisa de água, e foi então passado para um separador de fase líquida para separar os produtos líquidos dos produtos gasosos.

Como ilustrado no fundo da Figura 3, os gases saem do separador de fases por intermédio de um distribuidor que foi mantido em pressão constante por um subsistema de controle da pressão (não ilustrado na Figura 3). A quantidade do gás que sai do separador de fases foi medida por um medidor de vazão ponderal. A composição do gás que sai foi monitorada por cromatografia a gás.

O nível de líquido no separador de fases foi mantido em um nível constante por um sistema de controle de nível (não ilustrado). A solução aquosa que drenava do separador de fases durante o experimento de avaliação de catalisadores foi coletada e a quantidade coletada foi medida gravimetricamente. Várias análises dos produtos da fase de solução foram realizadas, incluindo pH e concentração total de carbon orgânico. Uma cromatografia a gás foi realizada para determinar as concentrações de substrato não-reagido e para identificar intermediários e subprodutos específicos.

Antes de cada experimento, o catalisador foi pré-tratado com uma corrente de hidrogênio a 250°C durante um período de 2 horas. As temperaturas das zonas do reator foram ajustadas de tal modo que o catalisador e Ru/C fosse operado a 130°C e o catalisador de Pt/Re fosse operado a 240°C. A pressão total do sistema foi de 3.539 mPa (495 psig). Uma solução de glucose em água a 30% em peso foi alimentada para o reator com um WHSV de 1,2 grama de glicose por grama de cataisador (gramas totais de catalisador) por hora. Neste sistema, houve conversão completa da glicose. A Tabela 19 indica os rendimentos de hidrogênio, bem como os rendimentos de compostos que contêm carbono. Adicionalmente, esta tabela indica a formação de componentes de C9-C18, o que indica alongamento de

cadeias devido à reação de Fischer-Tropsch.

Tabela 19: Rendimentos de Hidrogênio e Carbono

Moles de H₂/Mol de Alimentação	1,37
<u>PRODUTO</u>	<u>% de Carbono/Carbono na Alimentação</u>
CO ₂	36,39
Metano	2,39
Etano	3,51
Propano	4,12
Butano	3,74
Pentano	1,65
Hexano	1,74
Carbono da Fase Orgânica	17,34
Carbono da Fase Aquosa	28,77
% de Conversão de Glicose	100,00
<u>ppm na Fase Orgânica</u>	
NONANO	946
DECANO	519
UNDECANO	582
DODECANO	267
TETRADECANO	
PENTADECANO	98
HEXADECANO	
HEPTADECANO	797
OCTADECANO	
EICOSANO	

REFERÊNCIAS CITADAS

As seguintes referências são aqui incorporadas como referência.

- 5 (1) D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals* (Academic Press, San Diego, 1998).

- (2) E. Iglesia, S.C. Reyes, R. J. Madon, S. L. Soled, *Adv. Catal.* 39, 221 (1993).
- (3) K. A. Pokrovski, M. D. Rhodes, A. T. Bell, *J. Catal.* 235, 368 (2005).
- 5 (4) M. Asadullah, S. I. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, *Environ. Sci. Technol.* 36, 4476 (2002).
- (5) F. Chornet, D. Wang, S. Czernik, D. Montane, M. Mann, "Biomass-to-hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming," (Proceedings of the U.S. Dept. of Energy Hydrogen Program Review, 1996).
- 10 (6) R. L. Bain et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7945 (2005).
- (7) J. M. Encinar, J. F. GonzMez, and A. Rodriguez-Reinares, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5491 (2005).
- (8) Jon Van Gerpen, *Fuel Proc. Technol.* 86, 1097 (2005).
- (9) Kahraman Bozbas, *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, in
- 15 press.
- (10) C. S. Gong, J. X. Du, N. J. Cao, G. T. Tsao, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84-86, 543 (2000).
- (11) H. Shapouri, J. A. Duffield, M. Wang, *The Energy Balance of Corn: An Update* (report no. 814, Office of the Chief Economist, U.S. Department of Agriculture, 2002; available at
- 20 <http://www.usda.gov/oce/oepnu/aer-814.pdf>).
- (12) D. Pimentel and T. W. Patzek, *Nat. Resources Res.* 14, 65 (2005).
- (13) S. P. Chopade et al., Published Patent Cooperation Treaty Application WO 01/66499 (PCT/US 01/00536) (published September 13,
- 25 2001; international filing date January 8, 2001).
- (14) R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Chem. Comm.* 1, 36 (2004).
- (15) G. Gubitosa, B. Casale, Published Eur. Pat. Appl., EP 0 553 815 (published August 4, 1993).
- 30 (16) T. A. Werpy, J. G. Frye, Jr., A. H. Zacher, D. J. Miller, Published Patent Cooperation Treaty Application WO 03/035582 (PCT/US 02/33982) (published May 1, 2003; international filing date October 23,

- 2002).
- (17) R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* 418, 964 (2002).
- (18) G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science* 300, 2075 (2003).
- (19) J. W. Shabaker, R. R. Davda, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *J. Catal.* 215, 344 (2003).
- (20) S. Czernik, R. French, C. Feik, F. Chomet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4209 (2002).
- (21) T. Hirai, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, *Ener. Fuels* 19, 1761 (2005).
- (22) A. Basinska, L. Kepinski, F. Domka, *Appl. Catal., A: Gen.* 183, 43 (1999).
- (23) R. J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* 104, 18 (2005).
- (24) F. Esch et al., *Science* 309, 752 (2005).
- (25) E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Catal.* 199, 123 (2001).
- (26) A. P. Steynberg, R. L. Espinoza, B. Jager, A. C. Vosloo, *Appl. Catal., A: Gen.*, 186, 41 (1999).
- (27) J. Greely, M. Mavrikakis, *Nature Mater.* 3, 810 (2004).
- (28) B. F. Spiewak, J. Shen, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem.* 99, 17640 (1995).
- (29) C. E. Hori et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 16, 105 (1998).
- (30) M. A. Aramendia et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 234, 17 (2004).
- (31) R. J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* 104, 18 (2005).
- (32) F. Esch et al., *Science* 309, 752 (2005).
- (33) B. Linnhoff, D. R. Vredeveld, *Chem. Eng. Progress* (July 1984), pp. 33-40.
- (34) B. Linhoff, *Chem Eng. Res. & Design* 71(A5), 503-522, (1993).
- (35) C. N. Hamelinck, A. P. C. Faaij, H. den Uil and H. Boer-

rigter, *Energy*, 2004, 29, 1743-1771.

(36) T. Patzek and D. Pimentel, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 2005, 24, 327-364.

(37) R. R. Soares, D. A. Simonetti and J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3982-3985.

(38) E. Iglesia, *Appl. Catal. A Gen.*, 1997, 161, 59-78.

(39) E. Iglesia, S. C. Reyes and R. J. Madon, *J. Catal.*, 1991, 129, 238-256.

(40) E. Iglesia, S. L. Soled, and R. A. Fiato, *J. Catal.*, 1992, 137, 212-224.

(41) K. C. Taylor, *J. Catal.*, 1975, 38, 299-306.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricar hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 (a) realizar uma reação de gaseificação endotérmica com um reagente de biomassa em uma temperatura menor ou igual a cerca de 750 K, para produzir gás de síntese;

(b) realizar uma reação de utilização de gás de síntese exotérmica ou reação formadora de ligações carbono-carbono com o gás de síntese da etapa (a) em uma temperatura maior ou igual à temperatura da
10 reação de gaseificação realizada na etapa (a), onde a reação produz hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados, e calor; e

(c) integrar o calor gerado a partir da reação de utilização de gás de síntese ou reação formadora de ligações carbono-carbono da etapa (b) com a reação de gaseificação endotérmica da etapa (a).

15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende realizar uma reação de gaseificação endotérmica em uma temperatura menor ou igual a cerca de 625 K.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende realizar a reação de gaseificação endotérmica em uma temperatura menor ou igual a cerca de 575 K.
20

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende realizar a reação de gaseificação endotérmica em uma temperatura menor ou igual a cerca de 550 K.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
25 4, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) simultaneamente em um único vaso de reator.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) usando um único leito de catalisador.

30 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) simultaneamente com o único leito de catalisador, onde o leito de catalisador compreende

uma mistura de catalisadores ou um único catalisador dimensionado e configurado para catalisar as reações da etapa (a) e também da etapa (b).

8. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) usando mais do
5 que um leito de catalisador.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) antes da etapa (b), e realizar a etapa (a) e a etapa (b) seqüencialmente em dois vasos reatores separados.

10 10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende realizar a reação de gaseificação endotérmica com um reagente que compreende um ou mais compostos selecionados no grupo que consiste em polissacarídeos, monosacarídeos, e polióis.

15 11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende realizar a reação de gaseificação endotérmica com um reagente que compreende glicerina.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a etapa (b) compreende realizar uma reação de Fischer-Tropsch.
20

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem um metal do Grupo VIII B (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, e Pt).

25 14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o catalisador forma uma liga com, é combinado com ou compreende ainda um ou mais elementos selecionados no grupo que consiste em Cu, K Mn, La, Re, Zn, Si, Ag, Ce Gd, Th, Mn, Zr, Ti, Cr, V, Li, Na, Rb, Cs, Mo, Au, B, e Cl, e seus óxidos.

30 15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem platina, rutênio, rênio, e

combinações deles.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem um metal do Grupo 5 VIIIB disposto sobre um suporte.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado no grupo que consiste em carvão, e óxidos de alumínio, cério, zircônio, e magnésio, e combinações deles.

18. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de o suporte é selecionado no grupo que consiste em TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$, ThO_2 , diatomita, La_2O_3 , MgCr_2O_4 , $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_2$, $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$, ZnO , Cr_2O_3 , MnO , Nb_2O_5 , CeO_2 , zeólita Y, zeólita USY, zeólita ZSM-5, zeólita MCM-41, zeólita MCM-22, zeólita HZSM-5, zeólita H-BEA, zeólita HY, zeólita LTL substituída com Fe, ITQ-6, zeólita deslaminada, zeólita deslaminada ITQ-2, peneiras moleculares HMS, montmorillonita, estireno-divinilbenzeno macroporoso, 4-vinil-piridino-divinilbenzeno, antraceno, quinolina carbonizada, e combinações deles.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando pelo menos um catalisador que compreende platina, rutênio, rênio, e combinações deles, e onde o catalisador fica disposto sobre um suporte selecionado no grupo que consiste em carvão, Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , MgO , ZrO_2 , e combinações deles.

20. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o gás de síntese da etapa (a) é introduzido diretamente dentro da reação da etapa (b), sem qualquer pré-tratamento.

21. Método para fabricar hidrocarbonetos lineares ou ramificados de C_2 a C_{36} ou hidrocarbonetos oxigenados, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) realizar uma reação de gaseificação endotérmica com uma corrente de reagentes que compreende compostos selecionados no grupo que consiste em polissacarídeos, monossacarídeos, polióis, e combi-

nações deles, em uma temperatura menor ou igual a cerca de 625 K, para produzir gás de síntese;

(b) realizar uma reação de Fischer-Tropsch exotérmica com o gás de síntese da etapa (a) em uma temperatura maior ou igual à temperatura da reação de gaseificação realizada na etapa (a), onde a reação produz

5 hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados de C_2 a C_{36} , e calor; e

(c) integrar o calor gerado a partir da reação de Fischer-Tropsch da etapa (b) com a reação reação de gaseificação endotérmica da etapa (a).

10 22. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) simultaneamente em um único vaso reator.

23. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) usando apenas um

15 leito de catalisador.

24. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 a 23, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) simultaneamente com um leito de catalisador, onde o leito de catalisador compreende uma mistura de catalisadores ou um único catalisador

20 dimensionado e configurado para catalisar as reações da etapa (a) e também da etapa (b).

25. Método de acordo com a reivindicação 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) usando mais do que leito de catalisador.

25 26. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) antes da etapa (b), e realizar a etapa (a) e a etapa (b) seqüencialmente em vasos reatores separados.

27. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende realizar a reação de gaseificação endotérmica com um reagente que compreende um ou mais compostos selecionados no grupo que consiste em polissacarídeos, monossacarídeos, e

30 polióis.

28. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende realizar a reação de gaseificação endotérmica com um reagente que compreende glicerina.

29. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem um metal do Grupo VIII B (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, e Pt).

30. Método de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o catalisador forma uma liga com, é combinado com ou compreende ainda um ou mais elementos selecionados no grupo que consiste em Cu, K Mn, La, Re, Zn, Si, Ag, Ce Gd, Th, Mn, Zr, Ti, Cr, V, Li, Na, Rb, Cs, Mo, Au, B, e Cl, e seus óxidos.

31. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem platina, rutênio, rênio, e combinações deles.

32. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem um metal do Grupo VIII B disposto sobre um suporte.

33. Método de acordo com a reivindicação 31 ou 32, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado no grupo que consiste em carvão, e óxidos de alumínio, cério, zircônio, e magnésio, e combinações deles.

34. Método de acordo com a reivindicação 31 ou 32, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado no grupo que consiste em TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$, ThO_2 , diatomita, La_2O_3 , MgCr_2O_4 , $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_2$, $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$, ZnO , Cr_2O_3 , MnO , Nb_2O_5 , CeO_2 , zeólita Y, zeólita USY, zeólita ZSM-5, zeólita MCM-41, zeólita MCM-22, zeólita HZSM-5, zeólita H-BEA, zeólita HY, zeólita LTL substituída com Fe, ITQ-6, zeólita deslaminada, zeólita deslaminada ITQ-2, peneiras moleculares HMS, montmorillonita, estireno-divinil-benzeno macroporoso, 4-vinil-piridino-divinil-benzeno, antraceno,

quinolina carbonizada, e combinações deles.

35. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando pelo menos um catalisador que compreende platina, rutênio, rênio, e combinações deles, e onde o catalisador fica disposto sobre um suporte selecionado no grupo que consiste em carvão, Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , MgO , ZrO_2 , e combinações deles.

36. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 a 35, caracterizado pelo fato de que o gás de síntese da etapa (a) é introduzido diretamente na reação da etapa (b), sem qualquer pré-tratamento.

37. Método para fabricar hidrocarbonetos lineares ou ramificados de C_2 a C_{36} ou hidrocarbonetos oxigenados, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) realizar uma reação de gaseificação endotérmica com uma corrente de reagentes que compreende glicerina, em uma temperatura menor ou igual a cerca de 625 K, usando um catalisador que compreende um metal do Grupo VIIIB, para produzir gás de síntese;

(b) realizar uma reação de Fischer-Tropsch exotérmica com o gás de síntese da etapa (a) em uma temperatura maior ou igual à temperatura da reação de gaseificação realizada na etapa (a), onde a reação produz hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados de C_2 a C_{36} , e calor; e

(c) integrar o calor gerado a partir da reação de Fischer-Tropsch da etapa (b) com a reação de gaseificação endotérmica da etapa (a).

38. Método, de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) simultaneamente em um único vaso reator.

39. Método de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) usando apenas um leito de catalisador.

40. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) simultaneamente

te com um leito de catalisador, onde o leito de catalisador compreende uma mistura de catalisadores ou um único catalisador dimensionado e configurado para catalisar as reações da etapa (a) e também da etapa (b).

41. Método de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) e a etapa (b) usando mais do que leito de catalisador.

42. Método de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a etapa (a) antes da etapa (b), e realizar a etapa (a) e a etapa (b) seqüencialmente em vasos reatores separados.

43. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 37 a 42, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem um metal do Grupo VIIIB (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, e Pt).

44. Método de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que o catalisador forma uma liga com, é combinado com ou compreende ainda um ou mais elementos selecionados no grupo que consiste em Cu, K Mn, La, Re, Zn, Si, Ag, Ce Gd, Th, Mn, Zr, Ti, Cr, V, Li, Na, Rb, Cs, Mo, Au, B, e Cl, e seus óxidos.

45. Método de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem platina, rutênio, rênio, e combinações deles.

46. Método de acordo com a reivindicação 37 ou 45, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando um ou mais catalisadores que compreendem um metal do Grupo VIIIB disposto sobre um suporte.

47. Método de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado no grupo que consiste em carvão, e óxidos de alumínio, cério, zircônio, e magnésio, e combinações deles.

48. Método de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado no grupo que consiste em TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$, ThO_2 , diatomita, La_2O_3 , MgCr_2O_4 , $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_2$, Ti_xZr

$y\text{O}_2$, ZnO , Cr_2O_3 , MnO , Nb_2O_5 , CeO_2 , zeólita Y, zeólita USY, zeólita ZSM-5, zeólita MCM-41, zeólita MCM-22, zeólita HZSM-5, zeólita H-BEA, zeólita HY, zeólita LTL substituída com Fe, ITQ-6, zeólita deslaminada, zeólita deslaminada ITQ-2, peneiras moleculares HMS, montmorillonita, estireno-divinil-benzeno macroporoso, 4-vinil-piridino-divinil-benzeno, antraceno, quinolina carbonizada, e combinações deles.

49. Método de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) e a etapa (b) são realizadas usando pelo menos um catalisador que compreende platina, rutênio, rênio, e combinações deles, e onde o catalisador fica disposto sobre um suporte selecionado no grupo que consiste em carvão, Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , MgO , ZrO_2 , e combinações deles.

50. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 37 a 49, caracterizado pelo fato de que o gás de síntese da etapa (a) é introduzido diretamente na reação da etapa (b), sem qualquer pré-tratamento.

FIG. 1A

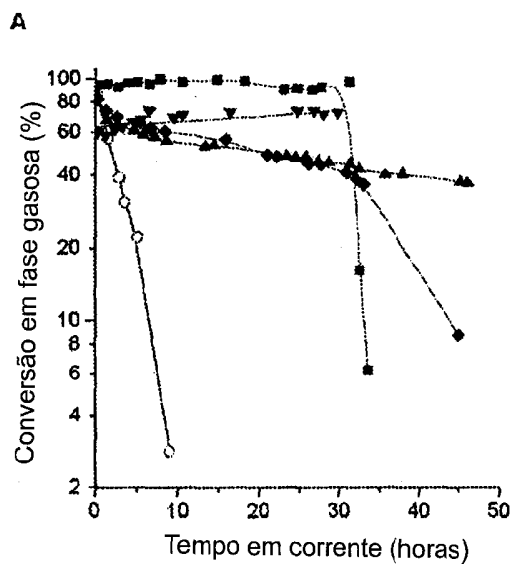


FIG. 1B

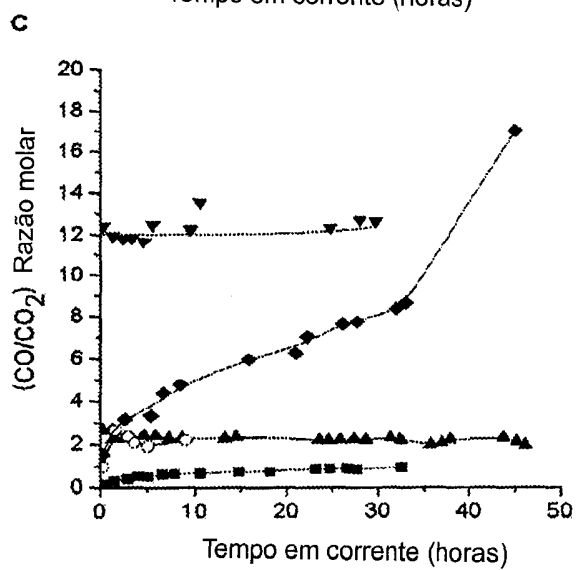
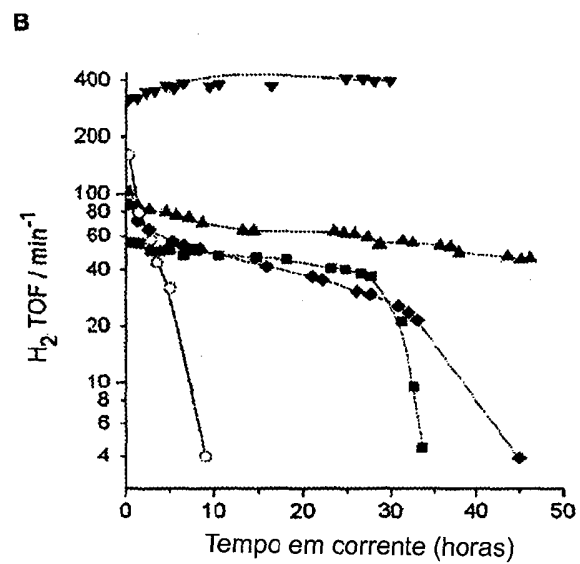


FIG. 1C

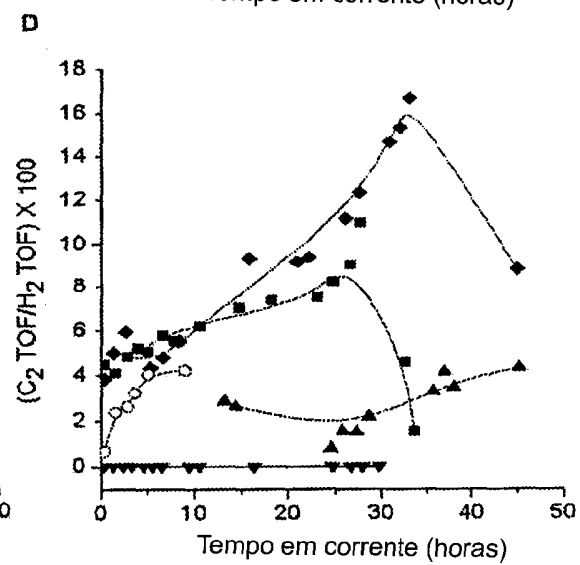


FIG. 1D

FIG. 2A

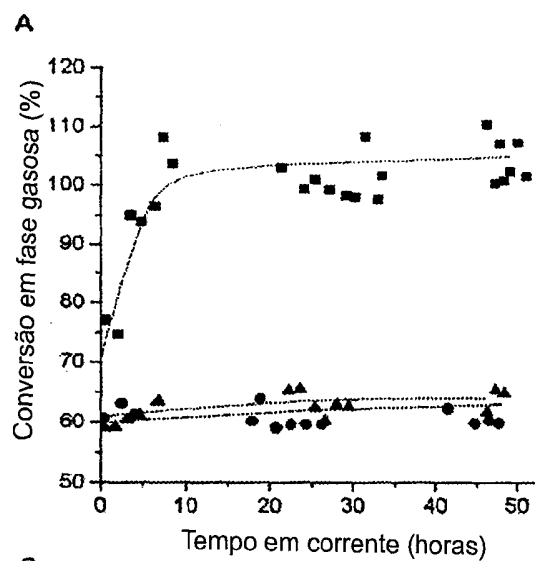


FIG 2B

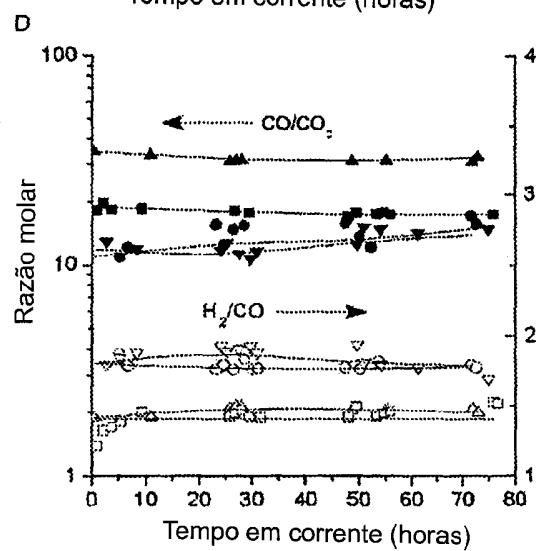
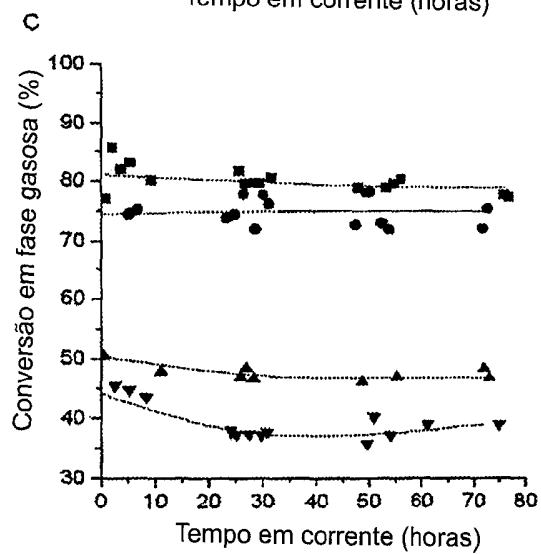
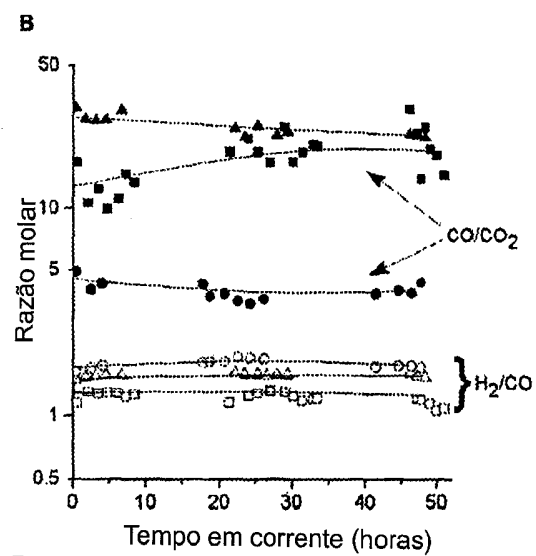
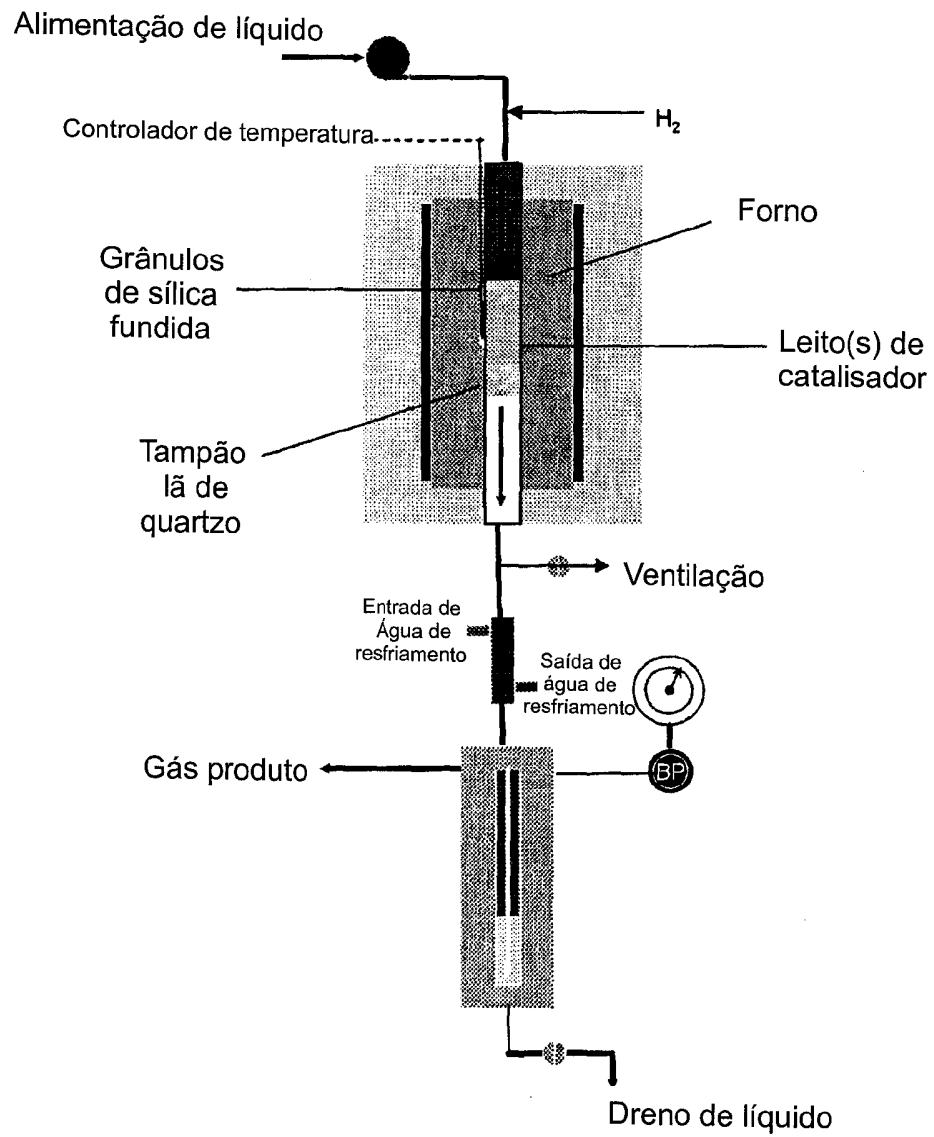


FIG. 2C

FIG. 2D

**FIG. 3**

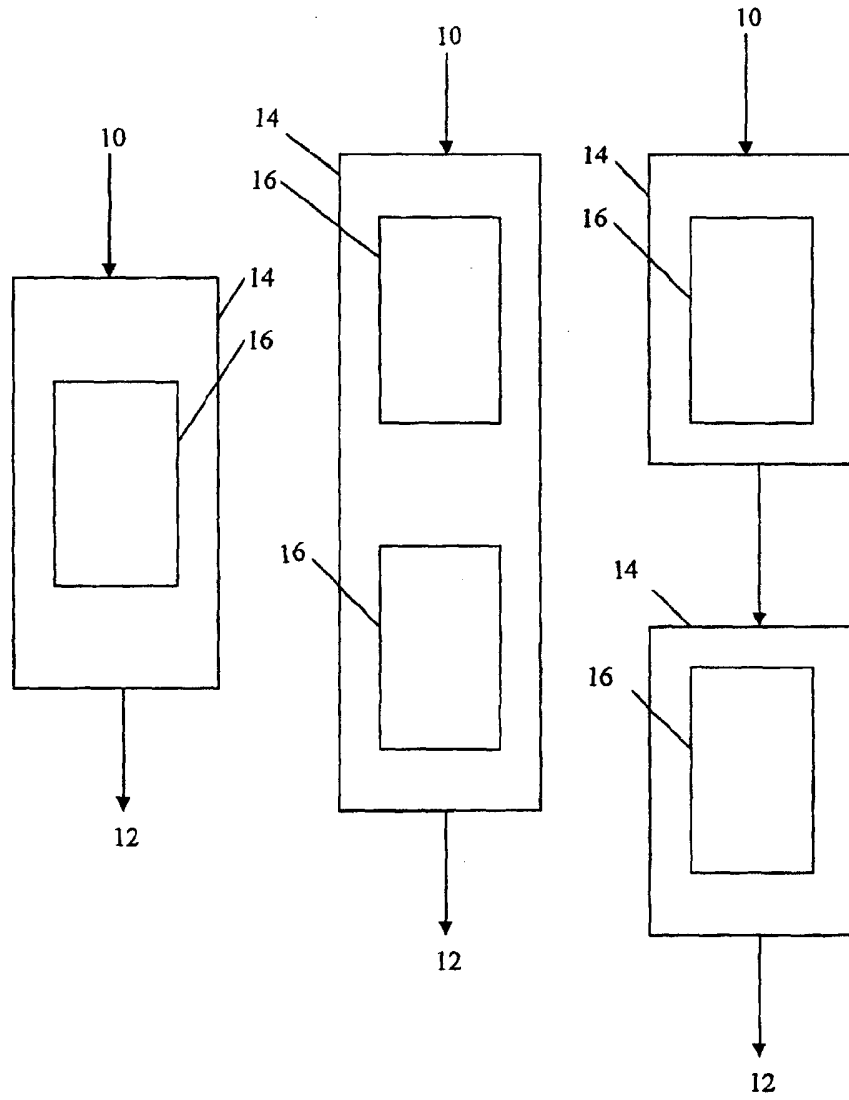


FIG. 3A

FIG. 3B

FIG. 3C

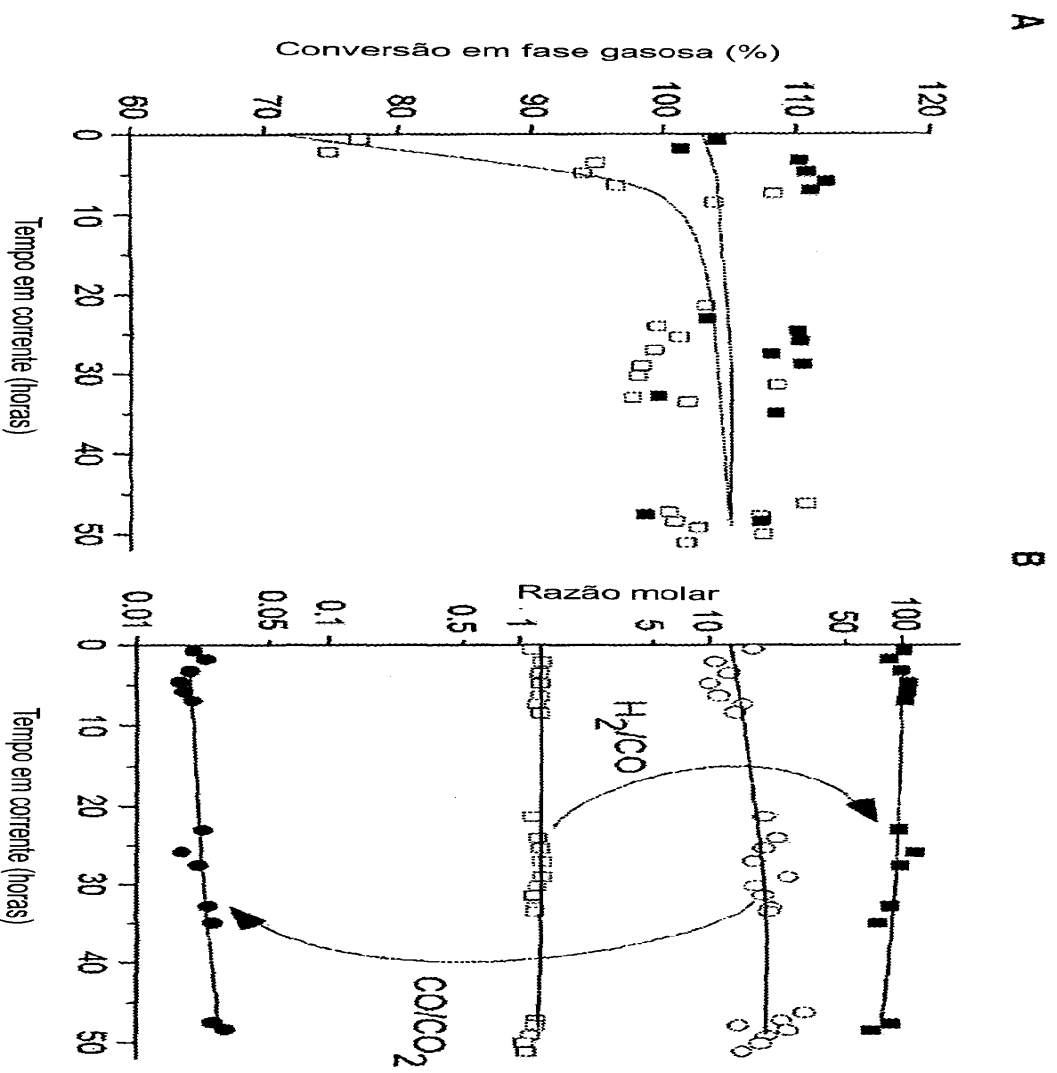


FIG. 4A

FIG. 4B

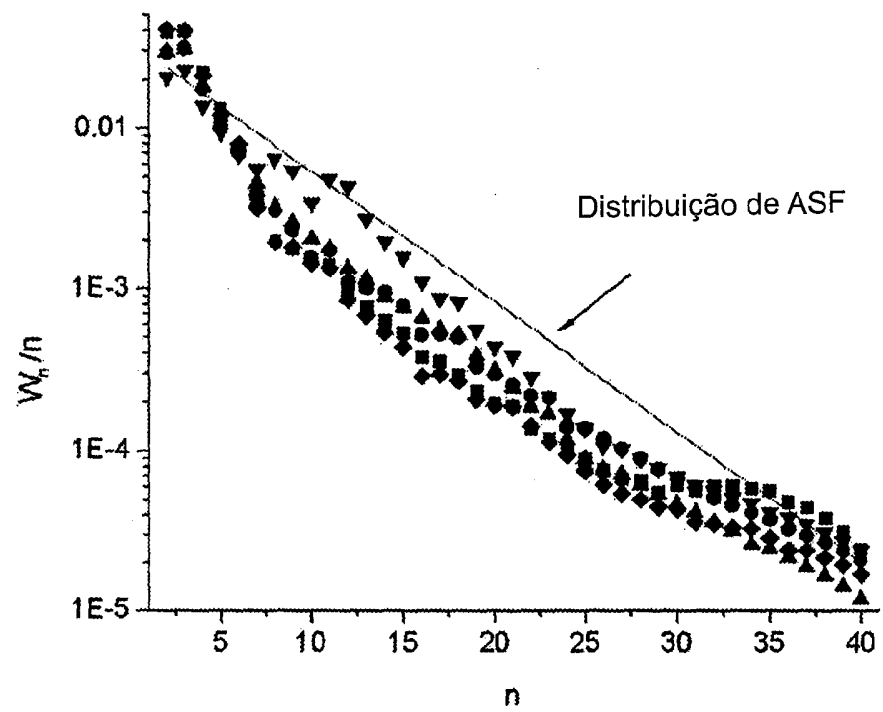


FIG. 5

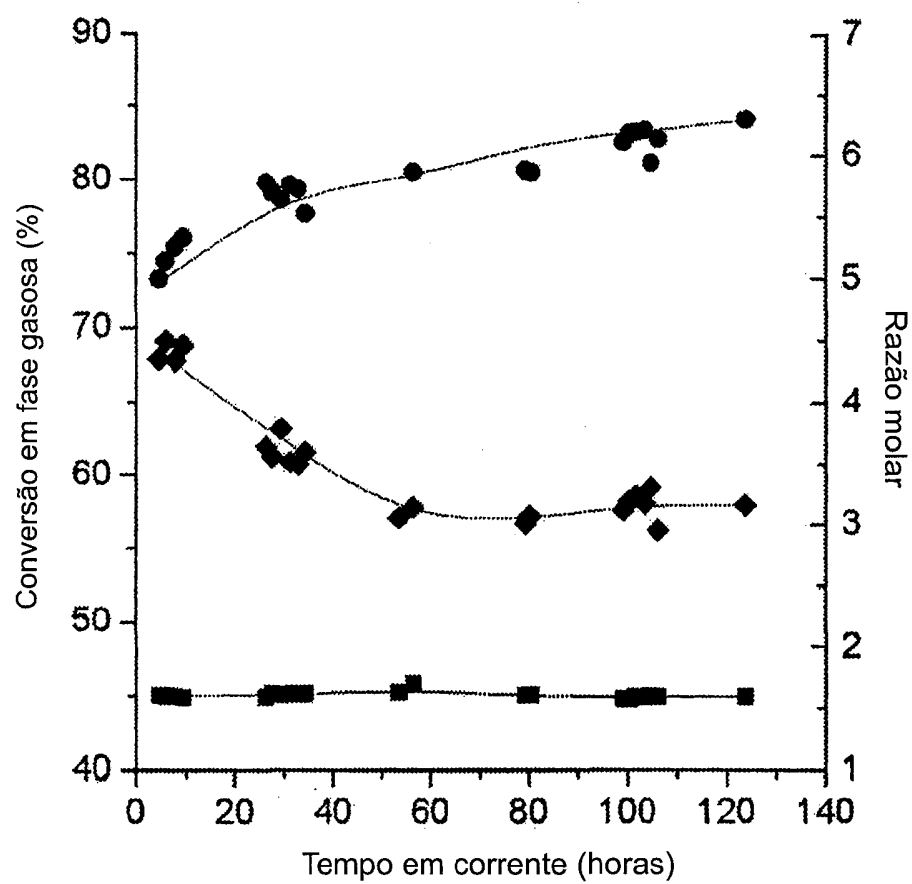


FIG. 6

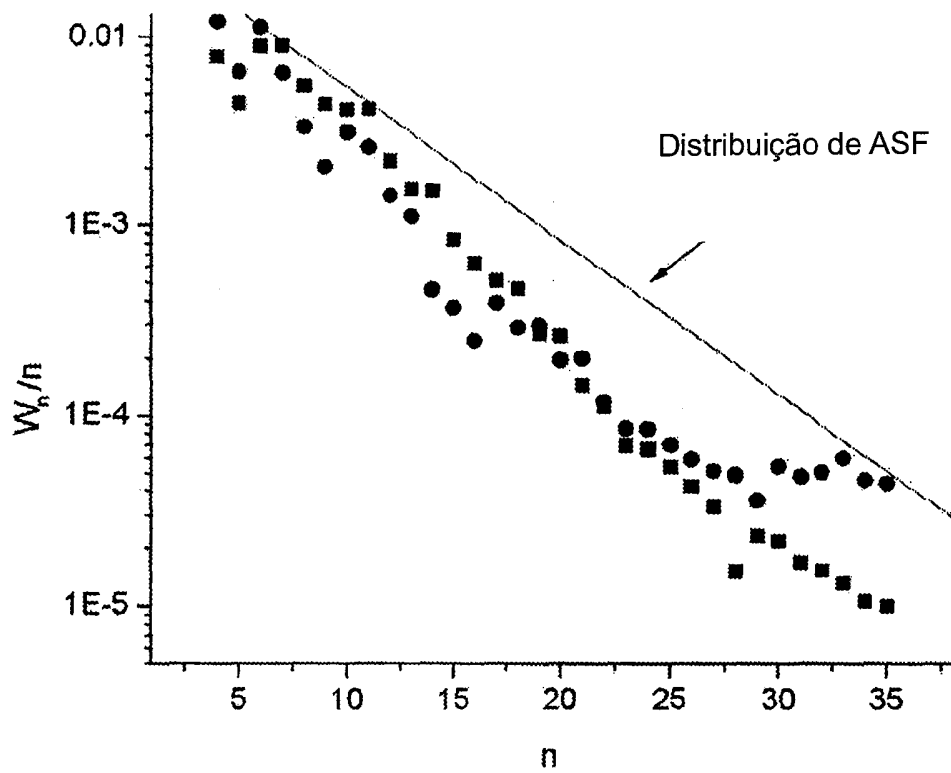


FIG. 7

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA FABRICAR HIDROCARBONETOS E HIDROCARBONETOS OXIGENADOS, HIDROCARBONETOS LINEARES OU RAMIFICADOS DE C₂ A C₃₆".**

- 5 Descreve-se um processo catalítico em baixa temperatura para converter biomassa (de preferência glicerina recuperada da fabricação de biodiesel) em gás de síntese (isto é, mistura de gases H₂/CO) em uma reação de gaseificação endotérmica. O gás de síntese é usado em reações exotérmicas formadoras de ligações carbono-carbono, tais como as sínteses
- 10 de Fischer-Tropsch, de metanol, ou de dimetil-éter. O calor da reação exotérmica formadora de ligações carbono-carbono é integrado com a reação de gaseificação endotérmica, fornecendo assim uma via eficiente em energia para produzir combustíveis e produtos químicos a partir de recursos renováveis de biomassa.