



HIDROTRATAMENTO DE BIO-ÓLEO EMPREGANDO FOSFETOS DE NÍQUEL SUPPORTADOS EM ALUMINA RECOBERTA POR CARBONO

Fábio Leal Mendes

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos
Teixeira da Silva
Marcelo Edral Pacheco

Rio de Janeiro
Novembro de 2018

HIDROTRATAMENTO DE BIO-ÓLEO EMPREGANDO FOSFETOS DE NÍQUEL
SUPPORTADOS EM ALUMINA RECOBERTA POR CARBONO

Fábio Leal Mendes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Dr. Marcelo Edral Pacheco, DSc.

Prof. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Prof. Neuman Solange de Resende, D.Sc.

Prof. Cristiane Assumpção Henriques, DSc.

Dr. José Luiz Zotin, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

Mendes, Fábio Leal

Hidrotratamento de bio-óleo empregando fosfetos de níquel suportados em alumina recoberta por carbono/ Fábio Leal Mendes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIX, 207 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Marcelo Edral Pacheco

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 173-187

1. Hidrotratamento. 2. Bio-óleo. 3. Fosfeto de níquel.
I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esta tese ao Prof. Victor Luis do Santos
Teixeira da Silva (*In Memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Cristiane pelo carinho e apoio constante em todos os momentos.

Aos meus pais Hélio e Eliana. Sem o amor deles nada seria possível.

À PETROBRAS S.A por fornecer subsídios e condições para realização deste trabalho.

Aos gerentes Marcilio de Carvalho, Jorge Kauer e Bernardo Folly pelo incentivo e credibilidade dado ao meu trabalho.

Ao meu amigo e orientador por parte da PETROBRAS, Marcelo Edral Pacheco, pelas ótimas idéias e contribuições.

Aos colegas do NUCAT, em especial Maria Auxiliadora e Leon Feitosa pelas importantes contribuições dadas ao desenvolvimento dos catalisadores.

Aos meus colegas da engenharia, manutenção, laboratório, operação e assistência da Gerência de Operação e Engenharia de Plantas Piloto pelo suporte na realização dos testes catalíticos. Em especial ao engenheiro Willian Fernandez, que se desdobrou enquanto eu me dedicava à tese.

Aos colegas das gerências de Química e GNPf, em especial Alex Rangel, Marcelle Abreu e Luiza Abrantes pelo apoio no testes catalíticos e análises químicas do bio-óleo.

E por último e não menos importante, um agradecimento especial em memória ao Prof. Victor Teixeira, que por uma obra do destino não pôde estar presente nos momentos finais da elaboração desta tese. Espero ter representado por meio deste trabalho, nosso esforço conjunto ao longo de 6 anos para apresentar resultados que possam contribuir com a ciência e tecnologia. E fora toda a parte técnica, preciso agradecer os bons momentos que passei do lado desse brilhante engenheiro, que além de ter contribuído profundamente para o meu crescimento profissional, foi uns dos caras mais engraçados e divertidos que tive o prazer de conhecer em toda minha vida.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

HIDROTRATAMENTO DE BIO-ÓLEO EMPREGANDO FOSFETOS DE NÍQUEL SUPPORTADOS EM ALUMINA RECOBERTA POR CARBONO

Fábio Leal Mendes

Novembro/2018

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Marcelo Edral Pacheco

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de fosfetos de níquel suportados em alumina recoberta por carbono (ARC) no hidrotreatamento de um bio-óleo comercial. O aumento do número de camadas de carbono sobre a alumina promoveu uma menor interação entre o fósforo e a alumina gerando dois tipos de fase ativa: Ni_{12}P_5 , no caso do uso de duas monocamadas de carbono e o Ni_2P , no caso do uso de quatro monocamadas. Os desempenhos desses catalisadores foram comparados com fosfetos de níquel (Ni_2P) suportados em dois tipos de carvões (ativado e mineral) e também com dois catalisadores comerciais (Ru/C e $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Os resultados demonstraram que o aumento da temperatura de reação (de 150 para 250 °C) levou a melhora da atividade dos catalisadores $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC}-4$ e $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$ em relação aos demais, produzindo bio-óleos hidrotreatados com menor teor de oxigênio e maior poder calorífico. O uso de duas etapas de hidrotreatamento produziu bio-óleos com maiores relações H/C, indicando maior ocorrência de mecanismos de hidrogenação. Além disso, bio-óleos mais estáveis termicamente foram gerados devido à redução significativa de compostos como cetonas e furfural. De forma geral, os fosfetos suportados em ARC obtiveram desempenhos similares ao Ru/C e muito superiores ao $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, indicando o uso promissor no hidrotreatamento do bio-óleo.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

BIO-OIL HYDROTREATING USING NICKEL PHOSPHIDES SUPPORTED ON
CARBON COVERED ALUMINA

Fábio Leal Mendes

November/2018

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Marcelo Edral Pacheco

Department: Chemical Engineering

The objective of this work was to evaluate the performance of nickel phosphides supported on carbon-covered alumina (CCA) in hydrotreating of a commercial bio-oil. The increase of the number of layers of carbon on the alumina promoted a lower interaction between the phosphorus and the alumina generating two types of active phase: Ni_{12}P_5 , in the case of two carbon monolayers and Ni_2P , in the case of four monolayers. The performances of these catalysts were compared with nickel phosphides (Ni_2P) supported on two types of carbons (activated and mineral) and two commercial catalysts (Ru/C and NiMo/Al₂O₃). The results showed that the increase in reaction temperature (from 150 to 250 ° C) led to an improvement in the activity of the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CCA}-4$ and $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{CCA}-2$ catalysts in relation to the others, producing hydrotreated bio-oils with lower oxygen content and higher calorific value. The use of two hydrotreating steps produced bio-oils with higher H/C ratios, indicating a higher occurrence of hydrogenation mechanisms. In addition, more thermally stable bio-oils were generated due to the significant reduction of compounds such as ketones and furfural. In general, the phosphides supported on CCA obtained similar performances to Ru/C and much higher than NiMo/Al₂O₃, indicating the promising application in the hydrotreatment of the bio-oil.

ÍNDICE

1	Introdução.....	1
1.1	Objetivos do estudo	4
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Bio-óleo.....	5
2.1.1	Aspectos gerais	5
2.1.2	Composição química	8
2.1.3	Processos de beneficiamento do bio-óleo.....	9
2.2	Hidroprocessamento de bio-óleo	13
2.2.1	Mecanismos de HDO	14
2.2.1.1	Rotas de reação para a HDO de fenóis	16
2.2.1.2	Rotas de reação para a HDO de furanos	21
2.2.1.3	Rotas de reação para a HDO de carboidratos	24
2.2.1.4	Mecanismos de HDO dos ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas	25
2.2.2	HDO utilizando catalisadores convencionais de HDT	29
2.2.3	HDO utilizando catalisadores de metais nobres	33
2.2.4	HDO utilizando fosfetos de metais de transição	36
2.2.4.1	Síntese de fosfetos metálicos	41
2.2.4.2	Suportes	44
3	Metodologia.....	47
3.1	Síntese da alumina recoberta por carbono.....	47
3.2	Síntese dos precursores dos catalisadores	48
3.3	Síntese dos catalisadores.....	49
3.4	Caracterização dos suportes, precursores e catalisadores.	50
3.4.1	Difração de raios-X (DRX)	50
3.4.2	Fisissorção de N ₂	50
3.4.3	Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO ₂)	51
3.4.4	Redução à temperatura programada acoplada ao detector de massas (TPR-MS).....	51
3.4.5	Quimisorção de CO	52
3.4.6	Dessorção à temperatura programada de CO	53

3.4.7	Espectroscopia Raman.....	53
3.4.8	Fluorescência de raios-X (FRX).....	53
3.4.9	Análise termogravimétrica	54
3.5	Testes catalíticos	54
3.5.1	Procedimento para carregamento do reator e realização dos testes.....	55
3.5.2	Descarregamento do reator e recuperação do catalisador	56
3.5.3	Planejamento dos testes catalíticos.....	57
3.5.4	Cálculo dos erros experimentais e de desempenho do processo	58
3.6	Caracterização da carga e produtos	59
3.6.1	Análise elementar	59
3.6.2	Teor de água	60
3.6.3	Análise termogravimétrica	60
3.6.4	Acidez.....	60
3.6.5	Caracterização química da carga e dos produtos do hidrotreamento do bio-óleo.....	60
4	Resultados	62
4.1	Caracterização da ARC, precursores e fosfeto de níquel suportado em ARC.....	62
4.1.1	Preparo da ARC.....	62
4.1.2	DRIFTS de CO ₂	63
4.1.3	Espectroscopia RAMAN	64
4.1.4	Redução a temperatura programada acoplada ao detector de massas (TPR-MS).....	65
4.1.5	Difração de raios X.....	67
4.1.6	Fluorescência de raios X.....	70
4.1.7	Fisissorção de N ₂	70
4.1.8	Quimissorção de CO e TPD de CO.....	75
4.2	Caracterização dos suportes, DOS precursores e DOS fosfetos suportados em carvão ativado e mineral	80
4.2.1	Termogravimetria e composição química	80
4.2.2	Espectroscopia RAMAN	81
4.2.3	Redução a temperatura programada acoplada ao detector de massas	82
4.2.4	Difração de raios X.....	84
4.2.5	Fluorescência de RX.....	86
4.2.6	Fisissorção de N ₂	87

4.2.7	Quimissorção de CO e TPD de CO	90
4.3	Hidrotratamento do bio-óleo	93
4.3.1	Caracterização do bio-óleo	93
4.3.2	Cálculo do erro experimental	94
4.3.3	Hidrotratamento a 150 °C	95
4.3.4	Hidrotratamento a 250 °C e 2 etapas (150-250 °C)	106
4.3.5	Comparação com os catalisadores comerciais Ru/C e NiMo/Al ₂ O ₃	115
4.3.6	Testes em branco	121
4.3.7	Análise termogravimétrica dos bio-óleos hidrotratados	125
4.3.8	Caracterização química dos gases gerados no processo de HDO	131
4.3.9	Caracterização química da carga e dos bio-óleos hidrotratados	134
4.3.9.1	Análise qualitativa	134
4.3.9.2	Análise semi-quantitativa	140
4.3.10	Caracterização dos catalisadores gastos	158
4.3.11	Perspectivas para o uso do bio-óleo hidrotratado	165
5	Conclusões e recomendações	169
	Referências Bibliográfica	173
	ANEXO A-1- CÁLCULO DA MASSA DE SACAROSE PARA PREPARAÇÃO DA ARC	188
	ANEXO A-2 – CÁLCULO DA MASSA DE PRECURSORES	189
	ANEXO B – COMPOSIÇÃO DOS GASES PRODUZIDOS NOS TESTES EM BRANCO E NOS TESTES CATALÍTICOS	191
	ANEXO C – CROMATOGRAMAS DOS BIO-ÓLEOS HIDROTRATADOS ...	193

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Etapas da síntese do fosfeto de níquel sobre Al ₂ O ₃ e ARC.	3
Figura 2.1 - Esquema conceitual do processo de pirólise rápida de biomassa (adaptado de BRIDGWATER e PEACOCKE [14]).....	6
Figura 2.2 - Principais compostos presentes no bio-óleo e a fração da biomassa no qual eles derivam. A barras em cinza representam os mais baixos e mais altos rendimentos encontrados pelos autores na literatura (adaptado de HUBER <i>et al.</i> , [23]).....	9
Figura 2.3 - Exemplos de reações associadas ao melhoramento do bio-óleo (adaptado de MORTENSEN <i>et al.</i> , [20]).....	10
Figura 2.4 – Possíveis rotas visando o melhoramento da qualidade do bio-óleo (adaptado de WANG <i>et al.</i> , [21]).....	13
Figura 2.5 - Escala de reatividade das famílias de oxigenados nas condições de hidroprocessamento (adaptado de ELLIOT [34]).	16
Figura 2.6 – Rota de reação para o 4-metilfenol (WANG <i>et al.</i> , [21]).....	17
Figura 2.7 – Rota de reação para conversão de guaiacol (BUI <i>et al.</i> [40]).	19
Figura 2.8 - Rota proposta para HDO de guaiacol utilizando catalisador de Rh/C (LIN <i>et al.</i> [41]).....	19
Figura 2.9 – Rota proposta para HDO do guaiacol (SUN <i>et al.</i> [42]).....	20
Figura 2.10 - Rota proposta para HDO do furano (KLIEWER <i>et al.</i> , [44]).....	21
Figura 2.11 – Rotas de reação do HDO do benzofurano (adaptado de WANG <i>et al.</i> [21] e BUNCH <i>et al.</i> [45]).	22
Figura 2.12 - Rota de HDO do furfural (ZHENG <i>et al.</i> [47]).	23
Figura 2.13 – Rota de hidrogenação de sorbitol sob catalisador de Rh/SiO ₂ (Adaptado de SOHOUNLOUE <i>et al.</i> [53]).....	24
Figura 2.14 - Rota proposta para hidrotreamento da d-glucose (adaptado de WILDSCHUT <i>et al.</i> , [51]).....	25
Figura 2.15 - Rota proposta para HDO do ácido acético (adaptado de JOSHI e LAWAL [56]).	26
Figura 2.16 - Rota proposta para o HDO do 2-metil-pentanal (SITTHISA <i>et al.</i> [49]).	27
Figura 2.17 - Fase ativa do catalisador CoMo/Al ₂ O ₃ (TOPSØE <i>et al.</i> [58]).....	29
Figura 2.18 – Estruturas cristalinas de fosfetos metálicos (OYAMA <i>et al.</i> , [73]).....	37
Figura 2.19 - Difração de RX das amostras de catalisadores Ni ₂ P/SiO ₂ (adaptado de OYAMA <i>et al.</i> [89]).....	42

Figura 3.1 - Esquema representativo do equipamento utilizado para preparo de suportes, precursores e catalisadores.	48
Figura 3.2 – Perfil do sinal de CO durante quimissorção de CO.	52
Figura 3.3 – Esquema representativo do reator em batelada utilizado nos testes de hidrotratamento.....	55
Figura 3.4 – Câmara seca para carregamento do catalisador e bio-óleo no reator.	56
Figura 3.5 – Planejamento experimental dos testes catalíticos.	58
Figura 4.1 – Aspectos da alumina impregnada com sacarose e ARC.	62
Figura 4.2 – Perfis e as derivadas das curvas de perda de massa da ARC-2 e ARC-4. .	63
Figura 4.3 – Espectros de infravermelho na região entre 1000 e 2000 cm^{-1} das amostras de γ -alumina, ARC-2 e ARC-4.....	64
Figura 4.4 – Espectro Raman dos suportes ARC-2 e ARC-4.....	65
Figura 4.5 – Perfil de formação de CH_4 durante TPR dos suportes ARC-2 e ARC-4. .	66
Figura 4.6 – Perfil de formação de H_2O durante o TPR dos precursores suportados em ARC.....	67
Figura 4.7 – Difractogramas da alumina, ARC-2 e as amostras $\text{Ni}_x\text{PyO}_z/\text{ARC-2}$ e $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC-2}$	69
Figura 4.8 – Difractogramas da alumina, ARC-4 e as amostras $\text{Ni}_x\text{PyO}_z/\text{ARC-4}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$	69
Figura 4.9 – Isotermas de adsorção e dessorção da alumina, ARC-2, precursor $\text{Ni}_x\text{PyO}_z/\text{ARC-2}$ e catalisador $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC-2}$	74
Figura 4.10 – Isotermas de adsorção e dessorção da alumina, ARC-4, precursor $\text{Ni}_x\text{PyO}_z/\text{ARC-4}$ e catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$	75
Figura 4.11 – Perfil do TPD de CO dos catalisadores $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC-2}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$	77
Figura 4.12 – Faixas de temperatura correspondente à evolução de CO a partir da decomposição de diversos tipos de grupos oxigenados (adaptado de FIGUEREIDO e PEREIRA [114]).	78
Figura 4.13 – Perfil do TPD de CO dos catalisadores $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC-2}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$	79
Figura 4.14 – Gráfico de TGA para o carvão ativado e carvão mineral.....	81
Figura 4.15 – Espectroscopia RAMAN dos suportes C_{atv} e C_{min}	82
Figura 4.16 – Perfil de formação de CH_4 durante TPR do carvão ativado e mineral.....	83
Figura 4.17 – Perfil de formação de H_2O durante TPR dos precursores suportados em carvão.....	84
Figura 4.18 – Difractogramas do carvão ativado, precursor $\text{Ni}_x\text{PyO}_z/\text{C}_{\text{atv}}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$	85

Figura 4.19 – Difratoogramas de raios-X do carvão mineral, precursor $Ni_xP_yO_z/C_{min}$ e Ni_2P/C_{min}	86
Figura 4.20 – Isotermas de adsorção e dessorção do suporte carvão ativado, precursor $Ni_xP_yO_z/C_{atv}$ e catalisador Ni_2P/C_{atv}	89
Figura 4.21 - Isotermas de adsorção e dessorção do suporte carvão mineral, precursor $Ni_xP_yO_z/C_{min}$ e catalisador Ni_2P/C_{min}	90
Figura 4.22 – Perfis de TPD de CO dos fosfetos suportados em carvão até 1000°C.....	92
Figura 4.23 – Perfis de TPD de CO dos fosfetos suportados em carvão até 500°C.....	93
Figura 4.24 – Aspecto da F.A e bio-óleo hidrotratado nos testes de HDO a 150°C.	96
Figura 4.25 – Rendimentos de fase orgânica, aquosa e de coque dos testes de HDO realizados a 150 °C.....	98
Figura 4.26 – Grau de desoxigenação dos testes de HDO a 150°C.	101
Figura 4.27 – Grau de desoxigenação dos testes de HDO a 150°C considerando o efluente total.....	102
Figura 4.28 – Gráfico Van Krevelen dos bio-óleos hidrotratados à 150°C.....	103
Figura 4.29 – Acidez dos bio-óleos hidrotratados a 150°C.....	105
Figura 4.30 – Acidez do efluente total produzido no HDO a 150 °C.	106
Figura 4.31 – Aspectos do bio-óleo hidrotratado e da fase aquosa nos testes de HDO a 250°C.....	107
Figura 4.32 - Rendimento de bio-óleo, fase aquosa e coque para os testes de HDO a 150°C, 250°C e 2 etapas.....	108
Figura 4.33 – Teor de carbono na fase aquosa versus oxigênio presente nos bio-óleo hidrotratados.....	111
Figura 4.34 – Grau de desoxigenação das etapas a 150°C, 250°C e duas etapas.....	112
Figura 4.35 – Gráfico Van Krevelen dos bio-óleos hidrotratados.....	113
Figura 4.36 - Acidez dos bio-óleos hidrotratados nas temperaturas de 150°C, 250°C e duas etapas.....	115
Figura 4.37 – Rendimentos de bio-óleo, fase aquosa e coque para os testes empregando os catalisadores Ni_2P/C_{atv} , $Ni_2P/ARC-4$, Ru/C e $NiMo/Al_2O_3$	118
Figura 4.38 – Grau de desoxigenação dos testes utilizando fosfetos e Ru/C	119
Figura 4.39 – Gráfico Van Krevelen para os sistemas testados com fosfetos e Ru/C ..	120
Figura 4.40 – Acidez dos bio-óleos gerados nos sistemas testados com fosfetos e Ru/C	121
Figura 4.41 – Aspectos do produto gerado nos testes em branco à 150°C.	123

Figura 4.42 – Rendimentos de coque, bio-óleo e fase aquosa dos testes em branco (térmico).	124
Figura 4.43 – Rendimentos de coque, bio-óleo e fase aquosa dos testes com suportes realizados a 150 °C.	124
Figura 4.44 – Curvas de TGA da carga e dos bio-óleos hidrogenados.	126
Figura 4.45 – Gráfico de TGA da fase orgânica dos testes em branco.	127
Figura 4.46 – Curvas DTG da carga e dos bio-óleos hidrogenados.	130
Figura 4.47 - Gráfico de DTG das fases orgânicas dos testes em branco.	131
Figura 4.48 – Composição dos gases produzidos nos testes catalíticos.	133
Figura 4.49 – Composição dos gases produzidos nos testes brancos.	134
Figura 4.50 – Composição dos gases produzidos nos testes com suporte.	134
Figura 4.51 – Compostos identificados na carga com tempo de retenção até 10 minutos.	137
Figura 4.52 – Compostos identificados na carga com tempo de retenção entre 10 e 16 minutos.	137
Figura 4.53 - Compostos identificados na carga com tempo de retenção entre 16 e 24 minutos.	138
Figura 4.54 - Compostos identificados na carga com tempo de retenção entre 24 e 44 minutos.	138
Figura 4.55 – Quantidades relativas de ácido acético nos bio-óleos hidrotratados.	142
Figura 4.56 – Quantidades relativas dos compostos fenólicos na carga e bio-óleos hidrotratados.	146
Figura 4.57 - Composição de fenóis da carga e dos bio-óleos hidrogenados nas diversas severidades.	147
Figura 4.58 - Mecanismo proposto para produção de ciclohexanona e ciclopentanona a partir de fenóis.	148
Figura 4.59 – Mecanismo proposto para conversão e produção de fenóis no processo de hidrodesoxigenação de bio-óleo.	151
Figura 4.60 - Quantidades relativas de oxigenados multifuncionais (furfural, furanonas, lactonas e levoglucosana).	152
Figura 4.61 - Reações de hidrogenação da 2(5H)-furanona e metil-furanona.	153
Figura 4.62 - Quantidades relativas de cetonas na carga e nos bio-óleos hidrotratados.	156
Figura 4.63 – Difractogramas do catalisador Ni ₂ P/C _{atv} antes e após testes catalíticos. .	160

Figura 4.64 – Difractogramas do catalisador Ni ₂ P/C _{min} antes e após os testes catalíticos	160
Figura 4.65 - Difractogramas do catalisador Ni ₂ P/ARC-4 antes e após os testes catalíticos	161
Figura 4.66 – Difractogramas do catalisador Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2 antes e após os testes catalíticos	161
Figura 4.67 – Teor de P e Ni nos catalisadores antes e após os testes catalíticos.	163

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Distribuição de rendimentos dos produtos de pirólise	6
Tabela 2.2 - Propriedades típicas do bio-óleo e óleo combustível (HUBER <i>et al.</i> , [23]).	7
Tabela 2.3 - Teores dos componentes da biomassa lignocelulósica de cargas típicas. (RAVEENDRAN <i>et al.</i> , [24]).	8
Tabela 2.4 - Condições operacionais para cargas típicas de HDR de frações de petróleo [26].	11
Tabela 2.5 - Comparação das características entre bio-óleos após processos de melhoramento.	12
Tabela 2.6 - Energia de ligação de ligações C-O (FURIMSKY,[31]).	15
Tabela 2.7 – Sumário dos catalisadores, condições operacionais e produtos obtidos nas reações de HDO de moléculas modelo.....	28
Tabela 3.1 – Informações dos catalisadores comerciais.....	58
Tabela 4.1 – Composição dos catalisadores por FRX.....	70
Tabela 4.2 – Propriedades texturais da alumina, suportes, precursores e catalisadores.	72
Tabela 4.3 – Quantidade adsorvida de CO e tamanho de cristalito para as amostras suportadas em ARC.....	76
Tabela 4.4 – Teor dos elementos químicos (%p) presentes no carvão ativado.....	80
Tabela 4.5 – Resultados de FRX para os catalisadores suportados em carvão.	86
Tabela 4.6 – Análise textural dos suportes, precursores e catalisadores.	87
Tabela 4.7 - Quantidade adsorvida de CO e tamanho de cristalito para as amostras suportadas em carvão.....	91
Tabela 4.8 – Características físico-químicas do bio-óleo (carga).	94
Tabela 4.9 – Erros experimentais dos rendimentos e %DO.....	95
Tabela 4.10 – Análise elementar da carga e dos bio-óleos hidrotratados a 150°C.	99
Tabela 4.11 - Análise elementar das fases aquosas produzidas no HDO a 150°C.....	99
Tabela 4.12 – Análise elementar da carga e dos bio-óleos hidrotratados a 150°C, 250° e 2 etapas.	110
Tabela 4.13 – Análise elementar das fases aquosas produzidas no HDO a 150°C, 250°C e 2 etapas.	110
Tabela 4.14 - Análise elementar da carga e dos bio-óleos hidrotratados a 150°C, 250°C e duas etapas.	118

Tabela 4.15 – Análise elementar das fases aquosas no HDO a 150°C, 250°C e duas etapas.	119
Tabela 4.16 - Composição da carga e bio-óleos hidrogenados apresentados em área de pico relativa à área do tolueno deuterado.	143
Tabela 4.17 – Análise textural dos catalisadores antes e após os testes catalíticos.....	165
Tabela 4.18 - Caracterização do bio-óleo produzido utilizando o catalisador Ni ₂ P/ARC-4.	166

Nomenclatura

ARC – Alumina recoberta por carbono

BTX – Benzeno, tolueno e xileno

DDO – Desoxigenação direta

DHF – Diidrofurano

DMDS – Dimetildissulfeto

DRIFTS de CO₂ – Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

DRX – Difração de raios-X

FCC – Craqueamento catalítico

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas

GCxGC – Cromatografia gasosa bidimensional

GCxGC – TOFMS – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectroscopia de massas por tempo de voo

GLP – Gás liquefeito de petróleo

HCC – Hidrocraqueamento

HDA – Hidrogenação de aromáticos

HDM – Hidrodesmetalização

HDN – Hidrodesnitrogenação

HDO – Hidrodesoxigenação

HDR – Hidrorrefino

HDS – Hidrodessulfurização

HDT – Hidrotratamento

HHDBF - Hexaidrodibenzofurano

HHV – Poder calorífico superior (MJ/Kg)

2-MTHF - 2-metiltetraidrofurano

HMF – Hidroximetilfurfural

HO – Hidrogenação de olefinas e diolefinas

HPTT – High pressure temperature treatment

HYD – Hidrogenação

LSHV – Velocidade espacial volumétrica (h^{-1})

mTHF – Metiltetraidrofurano

PNNL - Pacific Northwest National Laboratory

RMN¹N – Ressonância magnética nuclear de próton

THDBF – Tetraidrodibenzofurano

THF – Tetraidrofurano

TOF – Taxa de reação por sítio ativo (s^{-1})

TPR – Redução a temperatura programada

TPR/MS - Redução à temperatura programada acoplada a espectroscopia de massas

WHSV – Velocidade espacial mássica (h^{-1})

1 Introdução

A biomassa é considerada um recurso estratégico para produção de energia renovável, pois possui grande potencial para substituição, a longo prazo, de parte da demanda por combustíveis fósseis na matriz energética mundial. Segundo dados recentes do International Energy Agency [1], a produção mundial de biocombustíveis foi de 140 bilhões de litros em 2017, representando um aumento 37% em relação a 2010. Estes dados podem ser explicados, em grande parte, pela pressão ambiental que os países industrializados têm sofrido para redução das emissões de CO₂ na atmosfera, um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. Este cenário tem levado diversas nações a adotarem medidas para aumento da produção de biocombustíveis, como por exemplo, incentivos fiscais que permitam melhorar sua competitividade dos biocombustíveis frente aos combustíveis derivados do petróleo. No Brasil, pode-se destacar o programa Proálcool na década de 80 e mais recentemente a lei n° 13.263/16, que determina a mistura de 10 % de biodiesel no pool de diesel. Nos Estados Unidos, o programa Renewable Fuel Standard prevê subsídios aos refinadores de petróleo através da introdução de cargas renováveis no esquema de refino convencional.

Neste contexto, torna-se interessante o uso da biomassa lignocelulósica, já que é um recurso abundante em função de sua origem, ou seja, resíduos agrícolas e do processamento dos chamados combustíveis de primeira geração como etanol e biodiesel. Dos processos para conversão da biomassa lignocelulósica com potencial para geração de produtos com valor de mercado, como combustíveis automotivos e petroquímicos, destaca-se a pirólise da biomassa, cuja capacidade para produzir altos rendimentos de um produto líquido chamado de bio-óleo, tem chamado a atenção da comunidade científica nas últimas décadas. Contudo, as características inerentes ao bio-óleo cru, como por exemplo, baixo poder calorífico, alta acidez, alta viscosidade, entre outras, permitem apenas que o bio-óleo seja utilizado diretamente como óleo combustível em caldeiras e turbinas modificadas. Considerando a produção de combustíveis e petroquímicos, a utilização de esquemas de refino convencionais não é adequada para o bio-óleo, devido às profundas diferenças entre os dois insumos, destacando-se o alto teor de oxigênio presente no bio-óleo [2]. Porém tem-se considerado a adaptação de processos de refino de petróleo para o beneficiamento do bio-óleo, mais especificamente o hidrotreatamento

(HDT) e o craqueamento catalítico (FCC). O FCC tem a vantagem de não utilizar hidrogênio como insumo, porém resultados em escala laboratorial e piloto indicam grande perda de carbono devido à geração de coque. O hidrotratamento é um dos processos mais importantes do refino de petróleo e é considerado imprescindível no melhoramento do bio-óleo. Sendo utilizado no processamento do bio-óleo cru, o HDT tem a capacidade de remover o oxigênio de forma mais profunda que o FCC, gerando menos coque e aumentando a relação H/C da carga. Porém, o HDT também se faz necessário como processo subsequente ao processamento ou co-processamento do bio-óleo em FCC, já que há a necessidade de ajuste de várias propriedades do combustível final.

Os catalisadores convencionais de hidrorrefino, sulfetos bimetálicos NiMo e CoMo, apresentam baixa eficiência para tratamento do bio-óleo, tendo ainda como desvantagem a necessidade de manutenção de um teor de enxofre na carga para manter a atividade do catalisador. A alumina, que é o suporte utilizado industrialmente, apresenta instabilidade na presença de água, um dos principais componentes do bio-óleo. Os catalisadores de metais nobres apresentaram resultados interessantes no que diz respeito a atividade catalítica e seletividade, porém apresentam alto custo, já que sua disponibilidade é bastante restrita [3].

Um ponto importante a ser destacado é uso de duas etapas de hidrogenação no processo de desoxigenação do bio-óleo. A estabilização do bio-óleo através de uma etapa branda de HDO tem mostrado resultados promissores no que diz respeito à redução de coque e ao aumento de rendimento de bio-óleo mesmo com o uso de catalisadores convencionais [4].

Os fosfetos de metais de transição, destacando-se o Ni₂P e MoP, têm sido bastante estudados em reações de hidrotratamento de compostos modelo oxigenados, pois possuem características semelhantes às dos metais nobres, porém com um custo consideravelmente menor. Cotações recentes do mercado de *commodities* mostram o preço do níquel a 13 USD/Kg enquanto que o rutênio e paládio são cotados a 8.000 e 29.000 USD/Kg respectivamente [5].

A grande maioria dos estudos encontrados na literatura utiliza sílica ou carbono ativado como suporte de fosfetos [6–10], porém alumina é o suporte largamente utilizado no processo de hidrorrefino em função principalmente da sua grande resistência mecânica e alta área específica. Diversos resultados da literatura mostram que ao se impregnar a

Al_2O_3 com soluções contendo os íons do metal de interesse (Ni^{2+} , Mo^{6+} , W^{6+} , etc) e fósforo (PO_4^{3-} ou HPO_4^{2-}), há perda de parte do fósforo devido à sua forte interação com a alumina. Esta interação conduz a modificações nas propriedades químicas, físicas e texturais do suporte. Além disso, a perda de fósforo, em geral, resulta na formação de fosfetos não estequiométricos, mais precisamente o Ni_{12}P_5 , que é considerado como pouco ativo para as reações de HDO. Apesar da sua baixa atividade ser bastante difundida na literatura, poucos estudos utilizaram efetivamente o Ni_{12}P_5 como fase ativa. Estudos recentes utilizando moléculas modelo não mostraram diferenças significativas em relação ao Ni_2P [8,11], o que torna esse material também uma fonte interessante para estudo no HDO do bio-óleo.

Uma estratégia viável para utilizar Al_2O_3 como suporte do Ni_2P seria recobrir de forma controlada a superfície da Al_2O_3 com uma ou mais camadas de coque, sintetizando-se um suporte denominado de alumina recoberta por carbono (ARC). Como apresentado de forma simplificada na Figura 1.1, o uso da ARC como suporte de fosfetos traria como principal benefício a redução da interação do fosforo com alumina, minimizando a formação de fases deficientes de fósforo como, por exemplo, a Ni_{12}P_5 , e a fase AlPO_4 , que é amorfa e inativa para as reações de HDO. Uma das propostas da tese é o de avaliar o impacto do recobrimento da alumina na síntese do fosfeto de níquel, tomando como premissa que o teor das fases Ni_2P e Ni_{12}P_5 poderia ser controlada pelo número de monocamadas de carbono depositadas sobre a alumina.

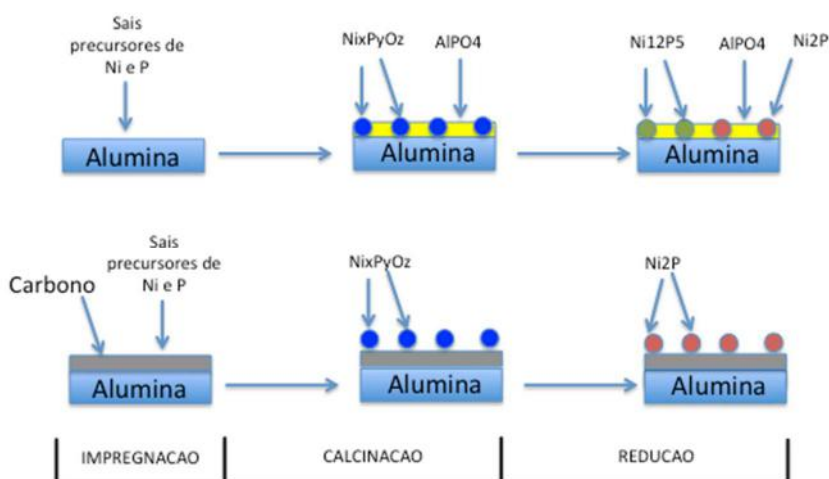


Figura 1.1 – Etapas da síntese do fosfeto de níquel sobre Al_2O_3 e ARC.

1.1 OBJETIVOS DO ESTUDO

O objetivo principal da tese é avaliar o desempenho do fosfeto de níquel suportado em ARC nas reações de hidrodessoxigenação do bio-óleo. O impacto do processamento de um produto renovável de alta complexidade, como o bio-óleo, será estudado utilizando-se uma carga real. Diferentes condições operacionais e configurações de processo também serão avaliadas, com o objetivo de prever possíveis barreiras tecnológicas do uso do bio-óleo no processo convencional de hidrotratamento.

Como objetivos específicos, têm-se:

- i. Sintetizar fosfetos suportados em alumina recoberta com 2 e 4 monocamadas de carbono;
- ii. Comparar a atividade de duas diferentes fases de fosfetos de níquel: Ni_2P e Ni_{12}P_5 ;
- iii. Comparar a atividade dos fosfetos suportados em ARC com fosfetos suportados em carvão ativado e carvão mineral. O carvão ativado será utilizado como referência de um suporte que é largamente utilizado em estudos de HDO. O carvão mineral, além de ser um material ainda não utilizado em estudos de hidrotratamento, possui uma área específica mais próxima da alumina, o que permite isolar os efeitos da alta área específica do carvão ativado;
- iv. Avaliar o efeito da temperatura de reação e da pressão parcial de hidrogênio nos rendimentos dos produtos e qualidade do bio-óleo;
- v. Avaliar o efeito do uso de duas etapas de hidrogenação nos rendimentos de produtos e qualidade do bio-óleo;
- vi. Comparar os resultados obtidos com dois catalisadores comerciais ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ru/C).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 BIO-ÓLEO

2.1.1 Aspectos gerais

O bio-óleo é um bioproduto de segunda geração produzido por pirólise da biomassa lignocelulósica, que compreende, de maneira geral, resíduos florestais e agrícolas. O processo de pirólise rápida é amplamente utilizado para produção do bio-óleo, sendo atualmente uma tecnologia consolidada, com diversas unidades de pequeno e médio portes instaladas ao redor do mundo [12]. Outro processo, a liquefação de biomassa, também é utilizado para produção do bio-óleo, porém é restrito a escalas menores por ser mais complexo e dispendioso [13].

A pirólise rápida consiste na conversão térmica da biomassa em ausência de oxigênio, a baixos tempos de residência (< 2 s), altas taxas de transferência de calor e temperaturas entre 450 e 550 °C. Além do bio-óleo, cujo rendimento pode chegar a 75 % em massa, é produzido uma fase gasosa (basicamente CO, CO₂ e metano) e carvão [2]. A Figura 2.1 mostra um esquema conceitual do processo de pirólise, que compreende as seguintes etapas: tratamento da biomassa (secagem e moagem), conversão da biomassa, separação do carvão, condensação rápida dos vapores de pirólise e coleta do produto. Os produtos secundários (carvão e gás) podem ser reutilizados no processo, nos casos de reatores de leito fluidizado e leito fluidizado circulante. O carvão pode ser queimado para gerar calor e o gás pode ser reciclado para ser utilizado na fluidização.

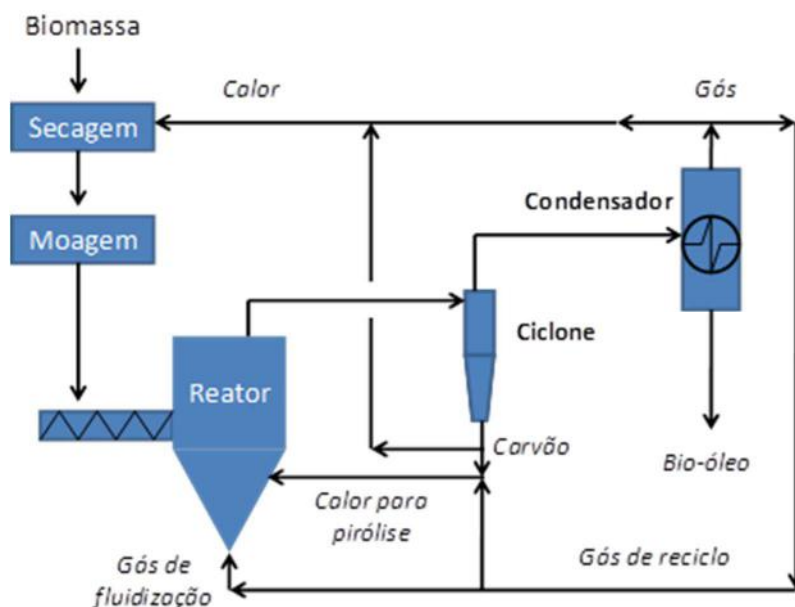


Figura 2.1 - Esquema conceitual do processo de pirólise rápida de biomassa (adaptado de BRIDGWATER e PEACOCKE [14]).

A distribuição dos produtos da pirólise depende, além das condições operacionais (temperatura e tempo de residência), do tipo de biomassa utilizada e do tipo de reator. A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos de distribuições de produtos para diferentes reatores e condições operacionais.

Tabela 2.1 - Distribuição de rendimentos dos produtos de pirólise

Referência	[15]	[16]	[17]	[18]
Reator	Leito fluidizado circulante	Leito fluidizado circulante	Leito de transporte circulante	Leito fluidizado
Biomassa	Madeira de pinho	Madeira de pinho	Resíduo florestal (faia)	Palha de trigo
Temperatura, °C	500	500	500	520
T. residência, s	0,5 - 2	10	1	1,5
Bio-óleo, %p	74	58	74	39
Gás, %p	14	22	18	30
Carvão, %p	12	18	8	31

A pirólise rápida é considerada um processo com grande potencial de utilização na cadeia produtiva de biocombustíveis e bioprodutos. Além de ser uma tecnologia relativamente simples e com capacidade para converter diversos tipos de biomassa, sua característica de densificação energética, que pode atingir fatores entre 7 e 8, apresenta ganhos consideráveis em termos de logística, tendo em vista a relevante economicidade no transporte e estocagem de um líquido de alta densidade ($\sim 1200 \text{ kg/m}^3$), ao invés de uma biomassa sólida de baixa densidade [19,20]. Porém, o bio-óleo é um produto com baixo valor comercial devido principalmente ao seu alto teor de oxigênio (20-50 %), levando a características indesejáveis como, por exemplo, baixo poder calorífico, baixa estabilidade química, baixa volatilidade, alta viscosidade e alta corrosividade [14,21,22]. O bio-óleo também possui alto teor de água (15-30 %), que apesar de ser útil para diminuição da viscosidade, acarreta em baixos rendimentos no processo de combustão [2].

As diferenças entre o bio-óleo e um combustível fóssil são evidenciadas na Tabela 2.2. A imiscibilidade entre os dois produtos e o baixo poder calorífico do bio-óleo são os grandes obstáculos para o co-processamento num esquema de refino convencional [23].

Tabela 2.2 - Propriedades típicas do bio-óleo e óleo combustível (HUBER *et al.*, [23]).

<i>Propriedade</i>	<i>Bio-óleo</i>	<i>Óleo combustível</i>
Teor de água, %p	15-30	0,1
Massa específica, g/cm ³	1,2	0,94
Carbono, %p	54-58	85
Hidrogênio, %p	5,5 – 7,0	11
Oxigênio, %p	35 – 40	1,0
Nitrogênio, %p	0 – 0,2	0,3
Poder calorífico, MJ/kg	16 – 19	40
Resíduo de destilação, %p	~50	1

2.1.2 Composição química

O bio-óleo é uma mistura multicomponente de um grande número de compostos oxigenados derivados da decomposição das três principais frações da biomassa lignocelulósica: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero linear de alto peso molecular, formado por unidades de β -D-anidroglicopiranosose. A hemicelulose é um copolímero formado por unidades de glicose, xilose, manose, galactose e arabinose. A lignina tem função estrutural na biomassa e é um polímero amorfo, altamente ramificado e de natureza aromática [23]. Como mostrado na Tabela 2.3, a fração mássica de cada componente varia para diferentes espécies de biomassa.

Tabela 2.3 - Teores dos componentes da biomassa lignocelulósica de cargas típicas. (RAVEENDRAN *et al.*, [24]).

	<i>Celulose (%p)</i>	<i>Hemicelulose (%p)</i>	<i>Lignina (%p)</i>
Bagaço de cana	41,3	22,6	18,6
Madeira de pinho	46	19	21
Palha de arroz	37	22,7	13,6

Os principais compostos encontrados no bio-óleo incluem água, oxigenados simples (ácidos, ésteres, álcoois, cetonas e aldeídos), açúcares (ex., levoglucosana), furanos (ex., furanos alquilados, furfural), compostos fenólicos (ex., fenol, guaiacóis, siringóis), oxigenados multifuncionais (ex., glicolaldeído, 1-hidroxi-2-propanona) e compostos de alto peso molecular derivados da quebra da lignina [21]. A Figura 2.2 mostra a distribuição da quantidade dos principais compostos presentes no bio-óleo, assim como a procedência em termos dos componentes da biomassa. A distribuição dos compostos no bio-óleo depende principalmente do tipo de biomassa processada, assim como das condições operacionais aplicadas. Oxigenados multifuncionais, açúcares e furanos são derivados da decomposição primária da celulose e hemicelulose. Os compostos fenólicos são derivados da fração de lignina e os oxigenados simples são oriundos da decomposição dos oxigenados multifuncionais, açúcares e furanos, ou seja, da decomposição secundária da celulose e hemicelulose.

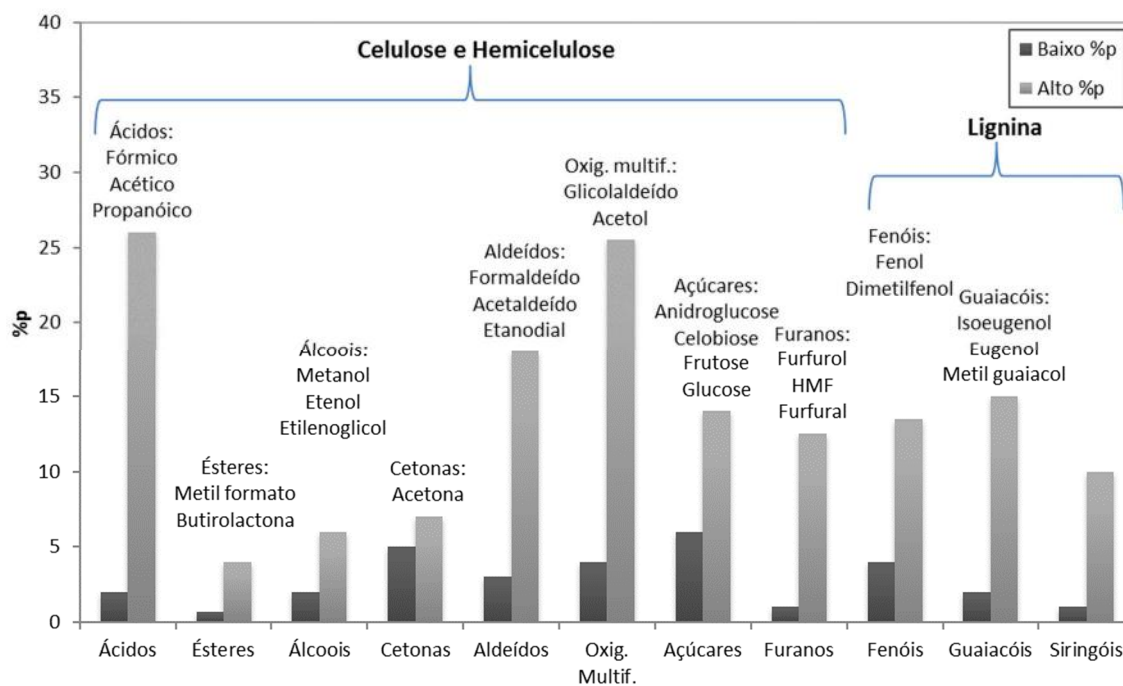


Figura 2.2 - Principais compostos presentes no bio-óleo e a fração da biomassa no qual eles derivam. As barras em cinza representam os mais baixos e mais altos rendimentos encontrados pelos autores na literatura (adaptado de HUBER *et al.*, [23]).

2.1.3 Processos de beneficiamento do bio-óleo

Apesar do aspecto economicamente interessante de densificação energética do processo de pirólise de biomassa, as propriedades do bio-óleo impossibilitam o seu uso direto em aplicações de alto desempenho como, por exemplo, motores automotivos. Atualmente o uso do bio-óleo é restrito a boilers, turbinas e grandes motores a diesel modificados. Além disso, o bio-óleo não pode ser misturado com frações de petróleo para fins de co-processamento em uma refinaria convencional, devido às suas características distintas. O uso de emulsificantes para misturas com diesel tem sido proposto, porém existem diversos problemas como preço, disposição final e alteração nas propriedades do diesel, como poder calorífico, número de cetano e corrosividade [12].

Com objetivo de tornar o bio-óleo um produto com potencial uso comercial, é necessário que o mesmo seja transformado quimicamente a fim de promover melhorias significativas nas suas propriedades, como estabilidade térmica, viscosidade, volatilidade, poder calorífico, entre outras. Esta transformação química é traduzida pela

remoção do oxigênio das cadeias dos compostos presentes no bio-óleo por meio de diversas reações como mostrado na Figura 2.3. Neste contexto, os processos de craqueamento empregando zeólitas (FCC) e hidrorrefino (HDR) são considerados fundamentais para valorização do bio-óleo, estando inseridos em grande parte dos esquemas de biorefinarias propostos na literatura [2,20,23].

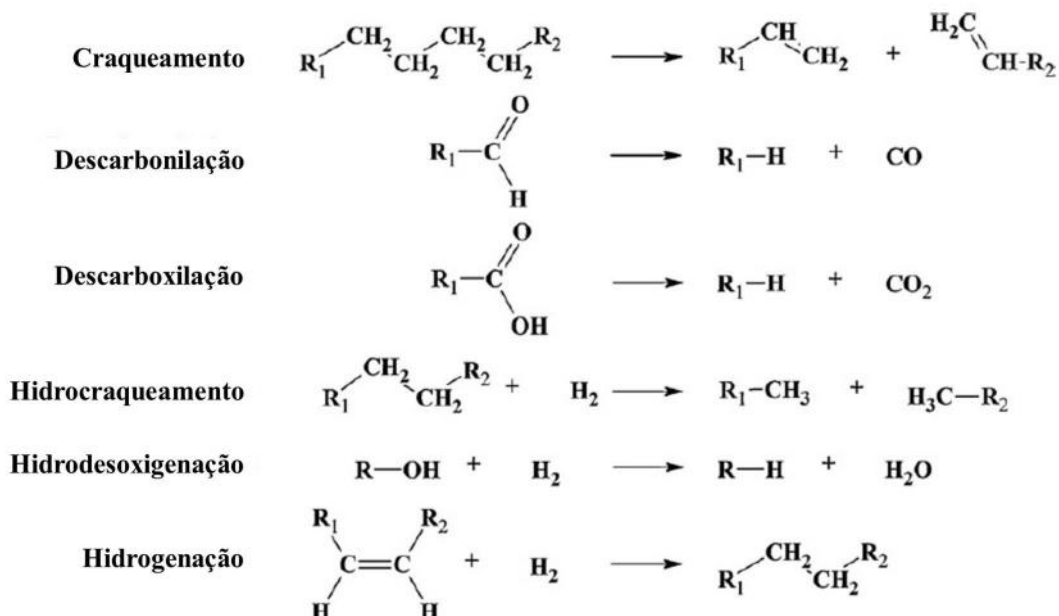
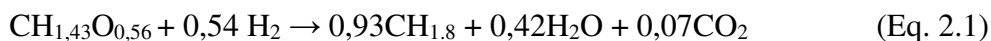


Figura 2.3 - Exemplos de reações associadas ao melhoramento do bio-óleo (adaptado de MORTENSEN *et al.*, [20]).

O hidrorrefino, também chamado de hidroprocessamento, é um processo catalítico para o tratamento de frações leves, médias e pesadas do petróleo em presença de hidrogênio e sob determinadas condições de temperatura, pressão e velocidade espacial. A Tabela 2.4 exibe as condições aplicadas no hidrotratamento de cargas fósseis. As reações mais importantes envolvidas no hidroprocessamento são: hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO), hidrocraqueamento (HC) e hidrodessmetalização (HDM). As reações de HDO se tornam importantes no caso do bio-óleo, onde o oxigênio é removido em grande parte sob a forma de água. A Equação 2.1 representa a reação de HDO de um bio-óleo proveniente da pirólise de madeira, proposta por VENDERBOSCH *et al.* [4].



A grande desvantagem deste processo é o alto consumo de hidrogênio necessário para obtenção de elevadas taxas de remoção de oxigênio, ocasionado principalmente pela baixa solubilidade do hidrogênio em compostos oxigenados [25]. Com objetivo de reduzir a severidade operacional, assim como melhorar os rendimentos do processo, estudos na literatura têm focado no desenvolvimento de novos catalisadores [21].

Tabela 2.4 - Condições operacionais para cargas típicas de HDR de frações de petróleo [26].

Carga	Temperatura (°C)	PH₂ (kgf/cm²)	LHSV (h⁻¹)	Consumo de H₂ (Nm³/m³)	Objetivo
Nafta de coqueamento	320 - 360	8 - 30	4 - 6	80 - 100	HDT
Querosene	150 - 250	20 - 40	2 - 6	150 - 200	HDT
Diesel	150 - 375	40 - 100	0,5 - 3	300 - 700	HDS/HDT
Gasóleo de vácuo	375 - 550	70 - 120	0,3 - 1,0	500 - 1500	HDT/HCC
Resíduo de vácuo	550	100 - 200	0,2 - 0,5	800 - 1000	HDT/HCC

O craqueamento catalítico é um processo de refino de petróleo com o objetivo principal de produzir gasolina e GLP. O catalisador utilizado é a base de zeólitas, sendo as mais utilizadas as zeólitas Y e ZSM-5. O processo ocorre à pressão atmosférica, em temperaturas próximas a 540 °C e sem necessidade de adição de hidrogênio. No craqueamento com zeólitas, a remoção do oxigênio do bio-óleo ocorre principalmente pela produção de CO, CO₂ e H₂O, tendo como principais produtos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos [23]. O craqueamento com zeólitas pode ser realizado também diretamente no reator de pirólise. Neste caso é produzido um bio-óleo parcialmente desoxigenado através do contato direto da biomassa com um leito de catalisador, num processo chamado de pirólise catalítica [27].

A Tabela 2.5 mostra as diferenças de composição dos bio-óleos produzidos por HDR, FCC e pirólise catalítica. Analisando os dados é notável a melhoria na qualidade do bio-óleo obtido por hidroprocessamento quando comparado com as tecnologias que se

utilizam de catalisadores à base de zeólitas. Maiores taxas de desoxigenação são atingidas com o HDR, podendo chegar a teores de oxigênio abaixo de 5 %, enquanto que nas outras tecnologias a desoxigenação é apenas parcial, obtendo-se bio-óleos com teores de oxigênio acima de 13 %. Outra desvantagem do craqueamento com zeólitas é a perda de carbono que ocorre devido à deposição de coque na superfície do catalisador, o que acarreta a obtenção de baixos rendimentos de líquido. Contudo, o ganho de qualidade obtido com o HDR, que pode ser resumido pelo elevado poder calorífico do bio-óleo (o dobro do bio-óleo cru), é penalizado pelo alto consumo de hidrogênio. O uso de processos combinados (Figura 2.4), incluindo HDT, FCC, pirólise catalítica e processamento de fase aquosa, tem sido considerado como promissor no intuito de atingir altos desempenhos em termos de rendimento de carbono, teor de oxigênio e economicidade [28]. Porém considerando apenas o objetivo de produção de combustíveis, o uso do HDT passa a ser essencial em qualquer esquema de refino proposto, dado a necessidade de enquadramento das propriedades químicas do produto final.

Tabela 2.5 - Comparação das características entre bio-óleos após processos de melhoramento.

	<i>Bio-óleo cru^a</i>	<i>Bio-óleo (após HDR)^a</i>	<i>Bio-óleo (após FCC)^a</i>	<i>Bio-óleo (após Pirólise catalítica)^b</i>
Líquido, %p	100	21-65 ^c	12-28 ^c	40-53 ^d
Gás, %p	-	3-15	6-13	20-27
Coque, %p	-	4-26	26-39	10-27
<i>Características do bio-óleo</i>				
Água, %p	15-30	1,5	-	50-67
HHV (MJ/kg)	16-19	42-45	21-36	34
C, %p	55-65	85-89	61-79	55-74
O, %p	28-40	<5	13-24	15-34
H, %p	5-7	10-14	2-8	8-9
H/C	0,9-1,5	1,3-2,0	0,3-1,8	0,2-1,5
O/C	0,3-0,5	<0,1	0,1-0,3	0,2-0,6

a – (MORTENSEN *et al.*, [20])

b – (STEFANIDIS *et al.*, [29]) e (ZHANG *et al.*, [30]).

c – calculado em relação ao bio-óleo.

d – calculado em relação à biomassa sólida.

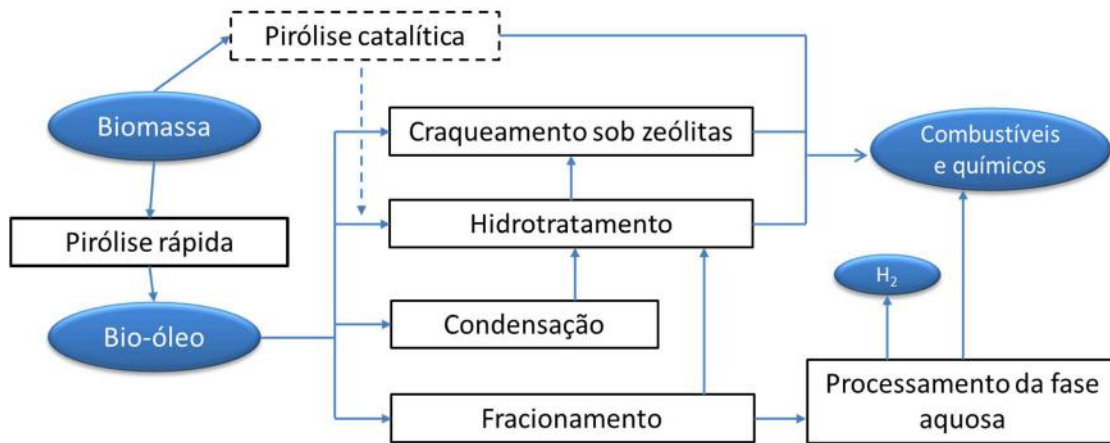


Figura 2.4 – Possíveis rotas visando o melhoramento da qualidade do bio-óleo (adaptado de WANG *et al.*, [21]).

2.2 HIDROPROCESSAMENTO DE BIO-ÓLEO

No tratamento de correntes de petróleo, as reações de HDO tem atraído pouca atenção da comunidade científica visto que os teores de oxigênio presentes nas frações de petróleo são muito pequenos (< 0,3 %), causando menos preocupação em termos ambientais e na qualidade de combustíveis do que o enxofre e nitrogênio. Porém no caso do bio-óleo, o teor de oxigênio pode chegar a 50 % (500.000 ppm), levando a características indesejáveis, como por exemplo, alta acidez, instabilidade térmica, imiscibilidade em frações de petróleo, dentre outras [31]. Neste contexto, a desoxigenação é um processo indispensável no beneficiamento do bio-óleo, quando o foco está relacionado à produção de combustíveis e produtos de alto valor agregado, como por exemplo, petroquímicos [32,33].

O uso de catalisadores convencionais de hidrorrefino, no caso NiMo e CoMo sulfetados e suportados em alumina, foi inicialmente o foco de grande parte das pesquisas de HDO do bio-óleo. Uma revisão feita por ELLIOT [34] descreve com detalhes os primeiros testes realizados com catalisadores convencionais bem como os recentes avanços no HDO do bio-óleo. No caso de catalisadores sulfetados, algumas limitações foram observadas, como alto consumo de hidrogênio e altas temperaturas para obtenção de baixos teores de oxigênio. Sendo assim, somando-se outras limitações, como por exemplo, a notável propensão para formação de coque e a consequente dificuldade no uso

de reatores tubulares contínuos, a busca por novos catalisadores tornou-se crucial para o desenvolvimento do processo. O uso de catalisadores à base de metais nobres (Pt, Pd, Rh e Ru) e metais como Ni e Cu tem sido considerado como alternativa promissora em grande parte dos estudos. Fosfatos e carbetos de metais de transição também têm sido testados, porém em menor escala e em sua maioria empregando moléculas modelo. A utilização de suportes alternativos, como carbono ativado e sílica, é também bastante estudada, já que a alumina é em grande parte responsável pela formação de coque devido à sua acidez, além de ser instável na presença de água [3].

Uma linha de estudo encontrada frequentemente na literatura é uso de dois estágios de hidrocessamento do bio-óleo. No primeiro, catalisadores de metais nobres em condições menos severas, teriam a função de converter oxigenados mais reativos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. O produto deste primeiro estágio, mais estável termicamente, e com menos propensão à formação de coque, seria introduzido em um segundo reator, onde os compostos mais refratários (fenóis e furanos) seriam convertidos em temperaturas mais elevadas. Neste último estágio, diversos autores sugerem uso de catalisadores convencionais de hidrorrefino [31,34,35].

2.2.1 Mecanismos de HDO

O entendimento dos mecanismos de reação da hidroxigenação dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo é indispensável não só para estabelecimento das melhores condições a serem aplicadas no reator de hidrorrefino, mas também para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Com a crescente relevância do hidrocessamento do bio-óleo, as reações de HDO têm adquirido importância significativa na literatura nos últimos anos. FURIMSKY [31] revisou estudos realizados com moléculas modelo, principalmente furanos e fenóis, utilizando catalisadores convencionais de hidrorrefino. WANG *et al.* [21] revisaram trabalhos mais recentes utilizando catalisadores não convencionais e com maior abrangência em termos de cargas modelo.

O grande número de famílias de oxigenados presentes no bio-óleo é um fator que impõe dificuldades no estabelecimento de condições operacionais próprias para a remoção profunda do oxigênio presente no bio-óleo. Isto porque o tipo de estrutura no

qual o oxigênio está ligado irá influenciar a severidade do processo. Como mostra a Tabela 2.6, a energia de ligação de um átomo de oxigênio ligado a um carbono aromático é em torno de 80 kJ/mol superior à do oxigênio ligado a um carbono alifático. Isto implica na maior dificuldade em desoxigenar fenóis e éteres aromáticos, como por exemplo, benzofuranos e guaiacóis. Em contrapartida, álcoois e éteres alifáticos necessitam de menor severidade para remoção do oxigênio de suas cadeias. Neste sentido, é esperado que a remoção do oxigênio das cadeias dos fenóis e furanos se dê mais facilmente através da hidrogenação do anel aromático e subsequentemente pela reação de hidrogenólise do respectivo cicloalcano [21,31].

Tabela 2.6 - Energia de ligação de ligações C-O (FURIMSKY,[31]).

Ligação	Energia (kJ/mol)
R-OR	339
R-OH	385
Ar-OR	422
Ar-OH	468

ELLIOT [34] estabeleceu em função de diversos trabalhos na literatura uma ordem de reatividade das principais famílias de compostos presentes no bio-óleo (Figura 2.5). A hidrogenação de olefinas, aldeídos e cetonas ocorre a temperaturas mais baixas, enquanto que os ácidos carboxílicos reagem a temperaturas mais elevadas (~300 °C). Compostos oxigenados aromáticos são convertidos em temperaturas mais elevadas, podendo chegar a 400 °C no caso de benzofuranos. Cabe salientar que esta escala foi elaborada baseada em estudos utilizando catalisadores sulfetados, estando assim sujeita a alterações no caso de uso de catalisadores não convencionais de HDT.

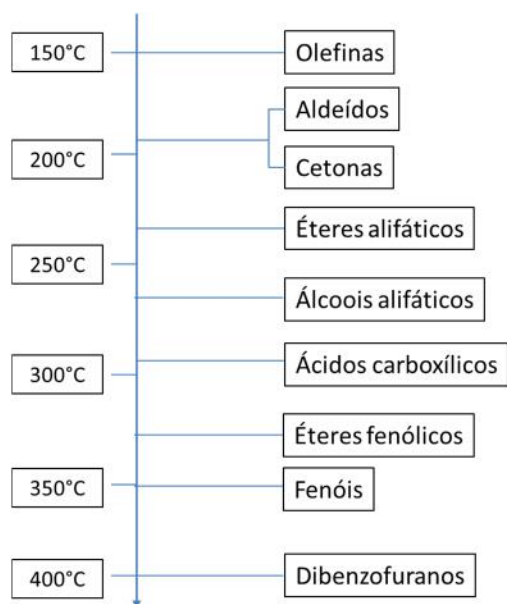


Figura 2.5 - Escala de reatividade das famílias de oxigenados nas condições de hidroprocessamento (adaptado de ELLIOT [34]).

A seguir serão descritas algumas rotas propostas na literatura para a remoção dos grupos oxigenados mais comumente encontrados no bio-óleo. A análise das possíveis rotas para um determinado composto ou família de oxigenados necessita ser realizada com bastante cautela, dado que em alguns casos, diferentes resultados são obtidos por diferentes autores. Neste sentido, é importante salientar que o mecanismo de reação dependerá do tipo de catalisador utilizado, já que este afetará a seletividade das reações. Além disso, as condições operacionais e o tipo de reator também podem afetar o mecanismo das diversas reações. A grande maioria dos estudos encontrados na literatura foi realizado com moléculas modelo, a fim de prover resultados mais conclusivos em termos de mecanismos de reação. Portanto há uma grande lacuna na literatura em estudos focados na influência mútua entre os compostos oxigenados durante as reações de hidredesoxigenação.

2.2.1.1 Rotas de reação para a HDO de fenóis

Devido à composição complexa do bio-óleo, os fenóis são comumente utilizados em estudos de mecanismos de reação, já que os compostos fenólicos são os principais

produtos da quebra da lignina e correspondem cerca de 25 % do bio-óleo [21,31]. Os fenóis também são considerados representativos do processo de HDO de bio-óleo porque são compostos bastante refratários nas condições operacionais usuais adotadas para as cargas fósseis [33].

Os fenóis alquilados (cresóis) e os metóxifenóis (guaiacóis) são comumente utilizados na investigação dos mecanismos de HDO por serem os compostos dominantes dentre os fenóis presentes no bio-óleo [31]. Basicamente duas principais rotas são observadas no processo de HDO de fenóis alquilados: desoxigenação direta (DDO) através da hidrogenólise da ligação $C_{arom} - O$ e a hidrogenação do anel aromático (HYD) seguida do rompimento da ligação $C_{alifático} - O$ [33].

Estudos mostram que no caso de HDO de cresóis as duas rotas ocorrem em paralelo quando utilizados catalisadores convencionais de hidrorrefino. A Figura 2.6 mostra as reações prováveis para o 4-metilfenol, onde são produzidos aromáticos, que podem ser posteriormente hidrogenados a cicloalquenos e cicloalcanos (na rota DDO), e cetonas e álcoois, como intermediários das reações de HYD [3,21].

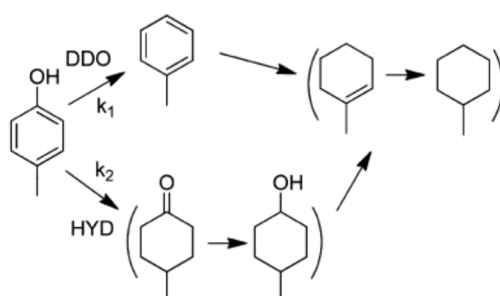


Figura 2.6 – Rota de reação para o 4-metilfenol (WANG *et al.*, [21]).

ODEBUMNI e OLLIS [36] utilizaram catalisador $CoMo/Al_2O_3$ sulfetado empregando temperaturas de reação entre 220 e 400 °C e pressões entre 30 e 120 bar. Os resultados mostraram que os cresóis foram convertidos majoritariamente em tolueno e cicloexano. Em baixas temperaturas, as reações de DDO foram preponderantes, produzindo mais tolueno. Em temperaturas mais altas ocorreu maior produção de cicloexano, devido ao favorecimento das reações de hidrogenação. O estudo também estabeleceu a seguinte ordem de reatividade para os metil fenóis: meta > orto > para. Em condições similares, MASSOTH *et al.* [37] também observaram a ocorrência de reações

de DDO e HYD, tendo em vista a obtenção de metil benzenos, metil-cicloexeno e metil-cicloexano a partir do HDO de metil fenóis.

Catalisadores não convencionais de HDR também têm sido objeto de estudo na desoxigenação de compostos fenólicos. Diversas pesquisas indicam que o uso de catalisadores à base de metais nobres como Pd e Pt, favorecem a rota de hidrogenação de fenóis. TALUKDAR, *et al.* [38] utilizaram catalisadores de Pt e Pd suportados em alumina a 10 bar e temperaturas entre 200 e 375 °C. Os resultados mostraram seletividade de até 99 % para conversão do fenol em produtos de hidrogenação como hexanona e cicloexanol. ZHAO *et al.* [39] utilizaram catalisador Pd/C, mostrando também o favorecimento na conversão do fenol a cicloexanol, não sendo observada produção de benzeno. No mesmo estudo foi demonstrado que a taxa de remoção de oxigênio pode ser melhorada através da conversão do cicloexanol (via desidratação) a cicloexeno, sendo esta reação esta catalisada por um ácido, no caso H₃PO₄. A reação prossegue com a hidrogenação do cicloalqueno para produção de cicloexano. Seguindo esta linha, catalisadores bifuncionais, incluindo um metal com função hidrogenante e outro componente com função ácida vêm sendo desenvolvidos objetivando uma maior remoção de oxigênio dos fenóis sob condições moderadas [21].

Nos mecanismos propostos para conversão de guaiacol estão incluídas reações de remoção de grupo metila (desmetilação), remoção de grupo metóxi (desmetoxilação) e reações de transferência de grupo metila [21,33]. A Figura 2.7 mostra a rota proposta por BUI *et al.* [40] para conversão de guaiacol catalisada por CoMo/Al₂O₃ a 300 °C e 40 bar. O fenol é produzido via desmetilação e posterior desidratação da molécula de catecol. Posteriormente os fenóis sofrem reações de DDO e HYD levando à produção de hidrocarbonetos. As reações de transferência de grupo metila ocorrem paralelamente e são responsáveis pela produção tolueno e metil ciclohexano. Estas reações são desejáveis no processo de HDO já que minimizam a perda de carbono presentes nos grupos metoxi [21].

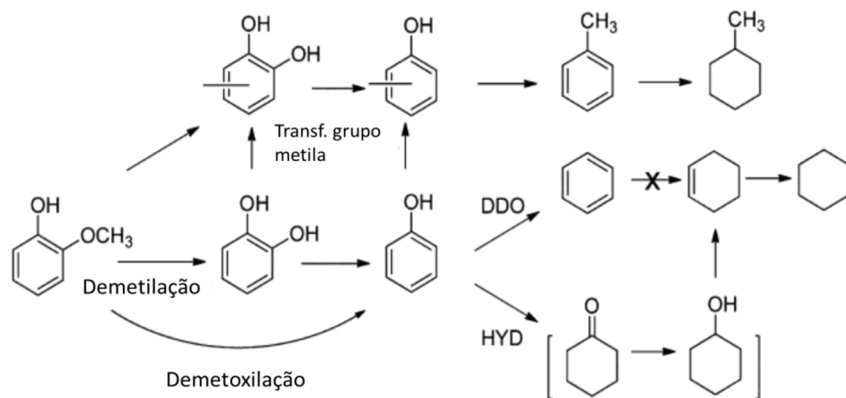


Figura 2.7 – Rota de reação para conversão de guaiacol (BUI *et al.* [40]).

LIN *et al.* [41] realizaram estudo comparativo do hidrotreatamento de guaiacol utilizando catalisador convencional de HDR e um catalisador de metal nobre. Ao utilizarem NiMo e CoMo/Al₂O₃, os produtos principais obtidos foram fenol, benzeno, cicloexeno, cicloexano e metil fenol, conforme rota de reação proposta na Figura 2.7. Já os resultados utilizando Rh/C mostraram que as reações de hidrogenação foram preponderantes já que não houve produção de compostos aromáticos. A Figura 2.8 mostra a rota de reação proposta com Rh/C, indicando que as reações de hidrogenação são seguidas por reações de remoção de grupo metoxi e hidrogenólise. Os catalisadores convencionais obtiveram menor atividade do que os de metais nobres em termos de remoção de oxigênio.

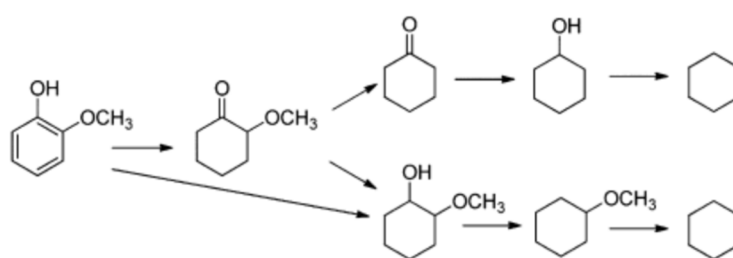


Figura 2.8 - Rota proposta para HDO de guaiacol utilizando catalisador de Rh/C (LIN *et al.* [41]).

SUN *et al.* [42] sugeriram que metais nobres suportados em carbono podem ser seletivos também à rota de desmetilação ou desmetoxilação, formando fenol e posteriormente cicloexanona e cicloexanol. O fenol poderia sofrer reações de HDO formando benzeno e posteriormente sofrer reações de hidrogenólise para formar

moléculas menores (C1 e C2). A Figura 2.9 mostra as rotas de reação para o guaiacol, onde são utilizados também catalisadores a base de Fe e Cu. Neste caso, as reações de hidrogenação seriam mais restritas, gerando maiores quantidades de aromáticos.

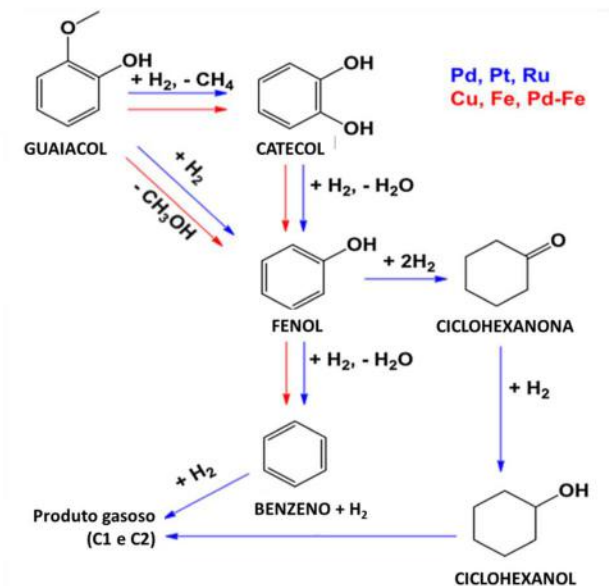


Figura 2.9 – Rota proposta para HDO do guaiacol (SUN *et al.* [42]).

Fosfetos de metais de transição têm sido usados nas reações de HDO de guaiacóis como uma alternativa mais barata aos catalisadores à base de metais nobres. ZHAO *et al.* [35] utilizaram fosfetos de Ni₂P, Fe₂P, MoP e WP suportados em sílica e os produtos principais obtidos foram benzeno e fenol, indicando que o mecanismo segue rotas similares aos catalisadores NiMo e CoMo, incluindo reações de demetilação, remoção de grupo metoxi e transferência de grupo metila. O catalisador Ni₂P/SiO₂ foi o que apresentou maior atividade dentre os fosfetos e também em relação ao catalisador CoMo/Al₂O₃. Resultados similares foram obtidos por LI *et al.* [43], utilizando Ni₂P, MoP e NiMoP suportado em sílica. Benzeno, fenol e cicloexano foram detectados em maior quantidade. Os catalisadores com níquel na composição apresentaram atividade muito superior às dos catalisadores convencionais de HDR.

2.2.1.2 Rotas de reação para a HDO de furanos

Como os fenóis, os furanos são compostos bastante utilizados como carga modelo em estudos de HDO de bio-óleo devido ao seu caráter refratário nas condições operacionais comumente empregadas. Os furanos possuem menor incidência no bio-óleo do que os fenóis e apresentam como compostos majoritários o furano, metil furano e dimetilfurano [31].

Os principais compostos obtidos da desoxigenação dos furanos são os alquenos, alcanos e em menores quantidades os alcadienos. As rotas propostas na literatura incluem a rota de desoxigenação direta (DDO), onde alcanos e alquenos são produzidos a partir de um alcadieno, e a rota de hidrogenação (HYD), onde o anel furânico é hidrogenado em um intermediário e posteriormente desoxigenado a alcanos e alquenos [21]. A Figura 2.10 mostra o mecanismo proposto por KLIEWER *et al.* [44] do HDO do furano empregando nanopartículas de platina, onde a hidrogenação do furano leva à produção do tetraidrofurano (THF) e o diidrofurano (DHF), antes de serem desoxigenados para produção de um alqueno. Segundo FURIMSKY [31], estes dois compostos são considerados importantes intermediários já que o HDO do THF e DHF é 3 vezes mais rápido do que a do furano.

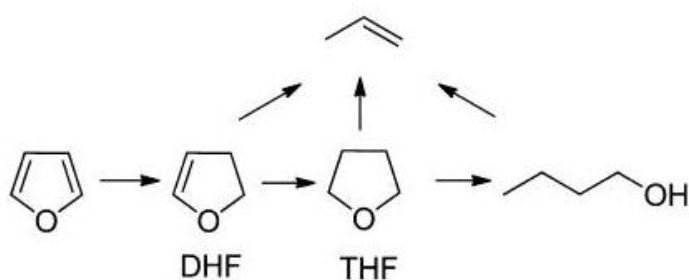


Figura 2.10 - Rota proposta para HDO do furano (KLIEWER *et al.*, [44]).

Estudos do hidrotreatamento do benzofurano citados por WANG *et al* [21], utilizando CoMo sulfetado em pressões acima de 50 bar e temperaturas entre 250 e 300 °C, mostram que a hidrogenação é a principal rota na reação de HDO. A Figura 2.11 mostra que o benzofurano é, num primeira etapa, hidrogenado a 2,3-dihidrobzofurano, para posteriormente sofrer quebra nas ligações C-O produzindo etilfenol e etilbenzeno

que são, em seguida hidrogenados a etilcicloexeno e etilcicloexano. Pequenas quantidades de fenol, tolueno e benzeno são produzidas a partir do etilfenol e etilbenzeno. BUNCH, *et al.* [45] mostraram que as reações de hidrogenação utilizando NiMo reduzido ocorreram em maior extensão já que foram encontradas quantidades de octahidrobenzofurano, produto da hidrogenação do dihidrobenzofurano. Resultados similares são encontrados em estudos que utilizam metais nobres, como platina e paládio, suportados em sílica alumina [21].

Já no caso do dibenzofurano, a rota proposta envolve reações de DDO produzindo bifenil e de HYD produzindo hexahidrodibenzofurano, quando catalisadores NiMo e CoMo sulfetados são empregados. De acordo com essas proposições, em seguida ocorre a hidrogenação e a desoxigenação destes dois compostos formando cicloalquenos e cicloalcanos [46].

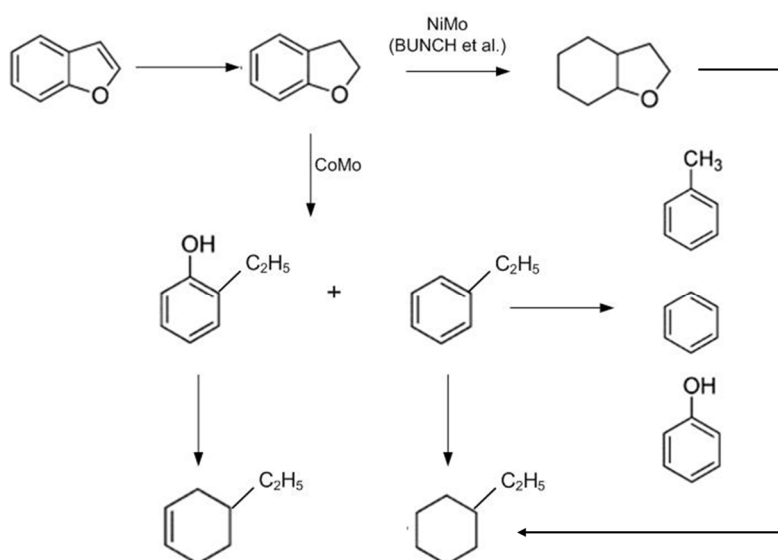


Figura 2.11 – Rotas de reação do HDO do benzofurano (adaptado de WANG *et al.* [21] e BUNCH *et al.* [45]).

Furfural é um composto comumente encontrado no bio-óleo e sua hidrodesoxigenação possui elevada importância devido à sua alta reatividade [21]. ZHENG *et al.* [47] testaram catalisadores de Cu, Zn, Al, Ca e Na, e propuseram a rota de reação mostrada na Figura 2.12. O furfural é primeiramente convertido em furano, por reação de hidrogenólise da ligação C-C, e em álcool furfúrico, por hidrogenação da ligação C=O. O furano sofre reações, como discutido anteriormente, produzindo

tetraidrofurano. O álcool furfurílico produz 2-metilfurano via reação de desidratação, furano via hidrogenólise da ligação C-C e álcool tetraidrofurfuril via hidrogenação. Estes compostos são então hidrogenados produzindo pentanol, 2-pentanona, metiltetraidrofurano (m-THF) e γ -lactona.

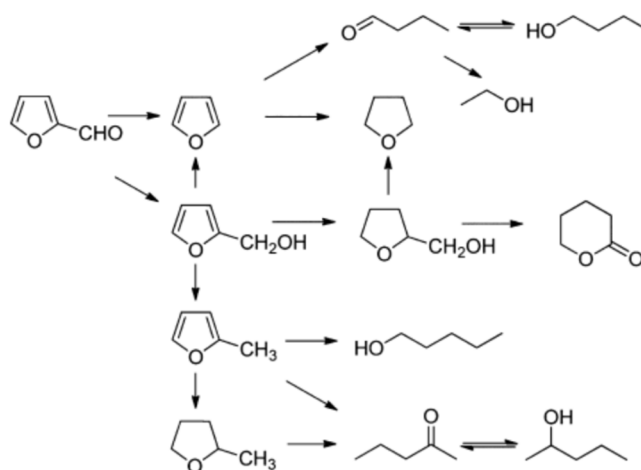


Figura 2.12 - Rota de HDO do furfural (ZHENG *et al.* [47]).

Na revisão realizada por WANG *et al.* [21] foram apresentados outros estudos de HDO de furfural, ficando claro que pequenas diferenças são observadas em termos de composição dos produtos, quando são utilizados diferentes catalisadores e condições operacionais. ELLIOT e HART [48] obtiveram como principal produto utilizando Ru/C, o álcool tetraidrofurfuril. Outros componentes em quantidades relevantes foram obtidos, como a γ -valerolactona, m-THF, pentanodiol e ciclopentanol. Utilizando catalisador Pd/C, os autores obtiveram como principais produtos ciclopentanona e ciclopentanol a 200 °C. Com aumento da temperatura, metiltetraidrofurano, γ -valerolactona e pentanóis foram os produtos predominantes. SITTHISA *et al.* [49] propuseram rota similar ao apresentado na Figura 2.12, onde duas rotas paralelas ocorrem: descarbonilação do furfural em furano e subsequente hidrogenação a tetraidrofurano, hidrogenação a álcool furfurílico e, depois, a álcool tetraidrofurfurílico.

2.2.1.3 Rotas de reação para a HDO de carboidratos

Os carboidratos podem representar entre 30 e 40 % em massa do bio-óleo e são provenientes da quebra das cadeias da celulose e hemicelulose [50]. Exemplos típicos de compostos identificados no bio-óleo são a levoglucosana, celobiose, d-glicose, d-frutose, d-xilose e d-arabiose. Os carboidratos são conhecidamente compostos percussores de coque ao sofrerem decomposição térmica. Logo, a redução na quantidade destes compostos favorece a estabilidade do produto final. A d-glucose tem sido usada comumente como composto modelo para estudo do hidrotratamento de carboidratos, visto que, um dos produtos gerados, o d-sorbitol, é um importante insumo da indústria farmacêutica e alimentícia [51].

Altas conversões em d-sorbitol podem ser alcançadas utilizando catalisadores metálicos (Ru, Ni e Pd) em temperaturas e pressões de baixas a moderadas [52]. Em temperaturas mais elevadas (acima de 180 °C), a hidrogenação do sorbitol leva à produção de outros compostos, como o glicerol e 1,2 propanodiol, como mostrado na Figura 2.13.

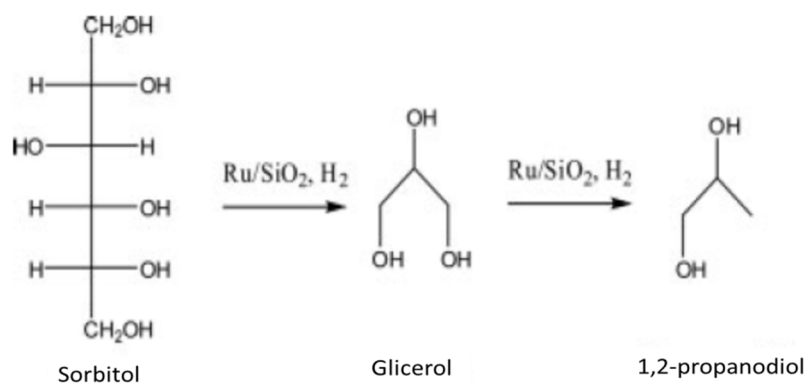


Figura 2.13 – Rota de hidrogenação de sorbitol sob catalisador de Rh/SiO₂ (Adaptado de SOHOUNLOUE *et al.*[53]).

WILDSCHUT *et al.* [51] propuseram a rota mostrada na Figura 2.15, idealizada a partir do estudo do hidrotratamento da d-glicose, d-celobiose e d-sorbitol, a 250 °C e pressão de 100 bar. Como catalisadores foram utilizados Ru/C e Pd/C. O esquema propõe que o HDO da d-glucose ocorre segundo duas rotas paralelas: hidrogenação para formação de sorbitol e subsequente hidrogenólise em poliálcoois e; decomposição

térmica produzindo ácido levulínico, ácido fórmico, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e huminas. Além das duas rotas, ocorre a formação da d-frutose, produto da isomerização da glucose. Compostos gasosos como metano, hidrogênio, etano, propano, CO e CO₂, gerados principalmente a partir da hidrogenação dos polióis, são um indicativo que parte dos gases produzidos no hidrotreamento do bio-óleo provém dos carboidratos.

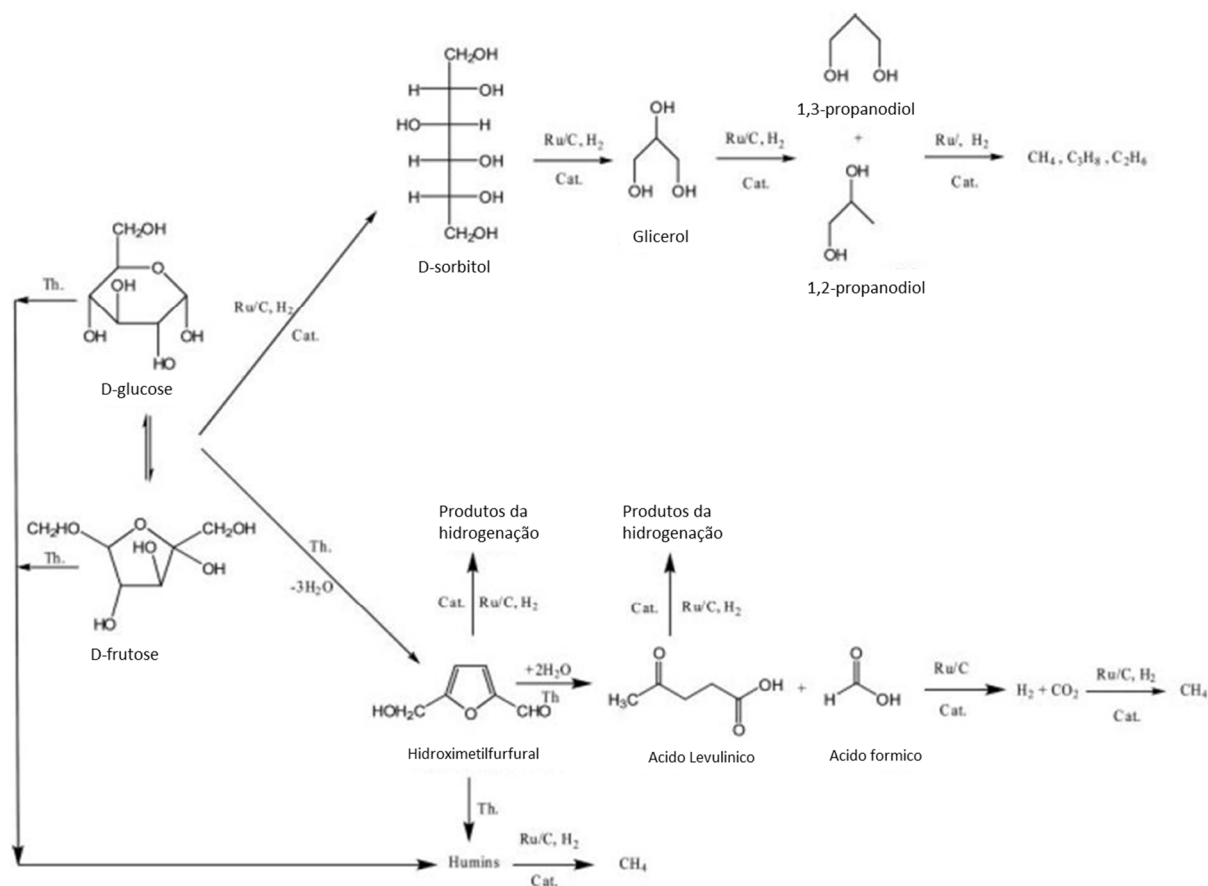


Figura 2.14 - Rota proposta para hidrotreamento da d-glucose (adaptado de WILDSCHUT *et al.*, [51]).

2.2.1.4 Mecanismos de HDO dos ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas

Os ácidos carboxílicos estão presentes no bio-óleo em grandes quantidades e contribuem significativamente para sua natureza corrosiva e ácida. Ácido fórmico, acético e propanóico são o que possuem maior incidência no bio-óleo [21]. Os aldeídos e cetonas são dois dos grandes responsáveis pela instabilidade térmica do bio-óleo, já que são bastantes reativos em temperaturas relativamente baixas (< 200 °C) [34]. Logo, a

conversão destas famílias de compostos é crucial para geração, estocagem e utilização de combustíveis automotivos e produtos químicos.

A hidredesoxigenação do ácido acético envolve uma série de reações produzindo acetaldeído, etanol e acetato de etila. Outras reações em paralelo ocorrem formando acetona, CO₂, CO e metano. As condições operacionais aplicadas, assim como o catalisador utilizado, geram diferentes distribuições de produtos. Estudos utilizando catalisadores de platina suportado em sílica levaram à conversão do ácido acético em CO, CO₂ e metano, a temperaturas próximas de 300 °C [21]. ELLIOT e HART [48] realizaram estudo de HDO do ácido acético utilizando catalisadores Pd/C e Ru/C e temperaturas entre 200 e 300 °C. Catalisado por Pd/C, o ácido acético foi convertido majoritariamente em etanol, tendo como subproduto acetato de etila. Todavia, a utilização de catalisador Ru/C levou à decomposição do ácido em metano e CO₂. Em estudos com bio-óleo cru, XU *et al.* [54] e CHENG *et al.* [55] relataram a conversão de ácidos carboxílicos via reações de descarboxilação produzindo CO₂ e CH₄, formação de ésteres devido a reações de esterificação de ácidos com álcoois e transferência para fase aquosa. JOSHI e LAWAL [56] propuseram a rota de reação mostrada na Figura 2.16, baseado em diversos estudos na literatura. Além de reações de hidrogenação formando acetaldeído, etanol e metano, ocorre reação de cetonação do ácido acético para formação de cetonas e reação do etanol com ácido acético formando acetato de etila.

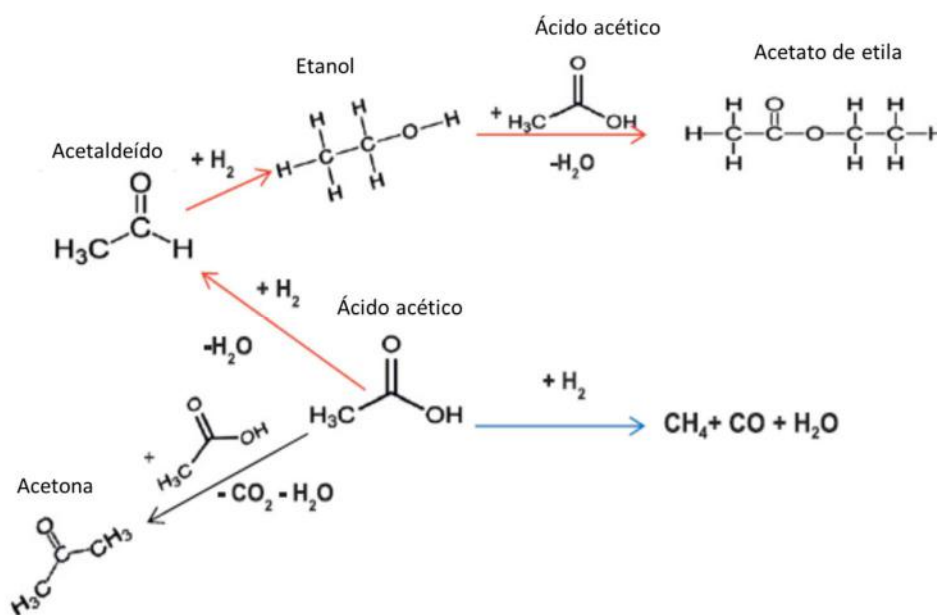


Figura 2.15 - Rota proposta para HDO do ácido acético (adaptado de JOSHI e LAWAL [56]).

Poucos estudos estão disponíveis na literatura propondo mecanismos da hidrogenação de aldeídos e cetonas. A conversão de grupos carbonila e carboxila é importante na estabilização de bio-óleo, já que são responsáveis por reações de condensação e polimerização. SITTHISA *et al.* [49] estudaram o HDO do 2-metilpentanal a 120 °C e 1 bar utilizando catalisador de Pd e Pd-Cu suportados em SiO₂. A rota da Figura 2.17 mostra que o aldeído é convertido em 2-metil pentanol via hidrogenação e convertido em pentano via descarbonilação. O álcool produzido pode ainda reagir com o 2-metilpentanal via eterificação para formar um éter. Adicionando cobre ao catalisador, os autores observaram uma menor seletividade para a reação de descarbonilação, levando a uma maior produção de álcool e éter.

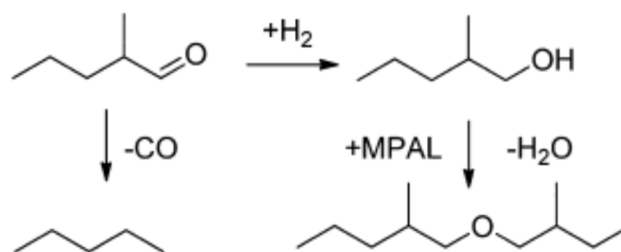


Figura 2.16 - Rota proposta para o HDO do 2-metil-pentanal (SITTHISA *et al.* [49]).

Catalisadores convencionais de hidrorrefino apresentam alta seletividade para HDO de cetonas em condições brandas, traduzido pela conversão do grupo carbonila (C=O) em grupo metileno (-CH₂). LAURENT e DELMON [57] estudaram a conversão da 4-metil-acetofenona, uma cetona aromática, utilizando NiMo e CoMo suportado em γ -alumina. Os autores relataram conversão de 100 % em etil-metil-benzeno a 260 °C e 70 bar. Mesmo em temperaturas mais baixas, metil benzil álcool e metil estireno, subprodutos da HDO incompleto da cetona, não foram encontrados.

Sumarizando as rotas apresentadas, a Tabela 2.7 mostra as condições operacionais, catalisadores e os principais produtos resultantes das reações de HDO de moléculas modelo oriundos de trabalhos significativos da literatura.

Tabela 2.7 – Sumário dos catalisadores, condições operacionais e produtos obtidos nas reações de HDO de moléculas modelo.

Referência	Catalisador	Condições operacionais	Molécula modelo	Principais produtos
ODEBUMNI e OLLIS [36]	CoMo/Al ₂ O ₃	30 – 120 bar 220 – 400 °C	Cresol	Tolueno e cicloexano
TALUKDAR <i>et al.</i> [38]	Pt/Al ₂ O ₃ e Pd/Al ₂ O ₃	10 bar 200 – 375 °C	Fenol	Hexanona e cicloexanol
ZHAO <i>et al.</i> [39]	Pd/C	50 bar 200 °C	Fenol	Cicloexanol
	Pd/C e H ₃ PO ₄			Cicloexano
BUI <i>et al.</i> [40]	CoMo/ Al ₂ O ₃	40 bar 300 °C	Guaiacol	Benzeno, cicloexano e metilcicloexano
LIN <i>et al.</i> [41]	NiMo e CoMo/Al ₂ O ₃	50 bar 300 – 400 °C	Guaiacol	Fenol, benzeno, cicloexeno, cicloexano e metil fenol
	Rh/C			Cicloexano
SUN <i>et al.</i> [42]	Pd, Pt e Ru / C	P _{atm} 250 – 450 °C	Guaiacol	Cicloexanona e cicloexanol
	Cu, Fe e Pd-Fe/C			Fenol e Benzeno
ZHAO <i>et al.</i> [35]	Ni ₂ P, Fe ₂ P, MoP e WP / SiO ₂	P _{atm} 300 °C	Guaiacol	Benzeno e Fenol
LI <i>et al.</i> [43]	Ni ₂ P, MoP e NiMoP / SiO ₂	15 bar 300 °C	Guaiacol	Benzeno e Fenol
WANG <i>et al.</i> [21]	CoMo/Al ₂ O ₃	50 bar 250 – 300 °C	Benzofurano	Etilcicloexano etilcicloexeno
BUNCH <i>et al.</i> [45]	NiMo/Al ₂ O ₃	20 – 50 bar 120 – 360 °C	Benzofurano	Octaidrobenzofurano
ZHENG <i>et al.</i> [47]	Cu, Zn, Al, Ca e Na	P _{atm} 270 °C	Furfural	Pentanol, 2-pentanona, metiltetraidrofurano e γ -lactona
ELLIOT e HART [48]	Pd/C	40 bar 150 – 350 °C	Furfural	Ciclopentanona e ciclopentanol
SITHISA <i>et al.</i> [49]	Pd, Cu, Ni e Pd-Cu / SiO ₂	1 bar 230 – 290 °	Furfural	Álcool tetraidrofurfurílico
SOHOUNLOUE <i>et al.</i> [53]	Ru/SiO ₂	100 bar 250°C	Sorbitol	Glicerol e 1,2 propanodiol
WILDSCHUT <i>et al.</i> [51]	Ru/C e Pd/C	100 bar 250 °C	D-glucose	Poliálcoois, ácido levulínico e ácido fórmico
ELLIOT e HART [48]	Pd/C	40 bar 200 – 300 °C	Ácido acético	Etanol e acetato de etila
	Ru/C			Metano e CO ₂
SITHISA <i>et al.</i> [49]	Pd e Pd-Cu/SiO ₂	1 bar 120 °C	2-metilpentanal	Pentano e 2-metil pentanol
LAURENT e DELMON [57]	NiMo e CoMo/Al ₂ O ₃	70 bar 260 °C	4-metil-acetofenona	Etilmetilbenzeno

2.2.2 HDO utilizando catalisadores convencionais de HDT

De modo geral, catalisadores industriais de hidroprocessamento são constituídos por uma fase ativa de molibdênio (8 a 16 %) ou tungstênio (12 a 25 %) suportada em γ -alumina e um metal promotor (cobalto ou níquel) com teor aproximado de 5 %. Os catalisadores são chamados de multifuncionais por apresentarem funções de hidrogenação e hidrogenólise.

No caso de catalisadores de HDT, a fase ativa é constituída por sulfetos de metais do grupo 6 (Mo e W), promovidos por sulfetos de metais dos grupos 9 e 10 (Co e Ni) e suportados em γ -alumina. A fase ativa MoS_2 consiste de pequenos cristais lamelares dispersos no suporte, onde o Ni ou Co estão localizados nas bordas das lamelas, como mostrado na Figura 2.17. A incorporação de Ni ou Co ao sulfeto de Mo leva à formação de um sulfeto misto nas bordas dos cristalitos de MoS_2 com atividade superior aos sulfetos individuais. A relação entre os dois metais fica na faixa de 0,33 a 0,54 [5].

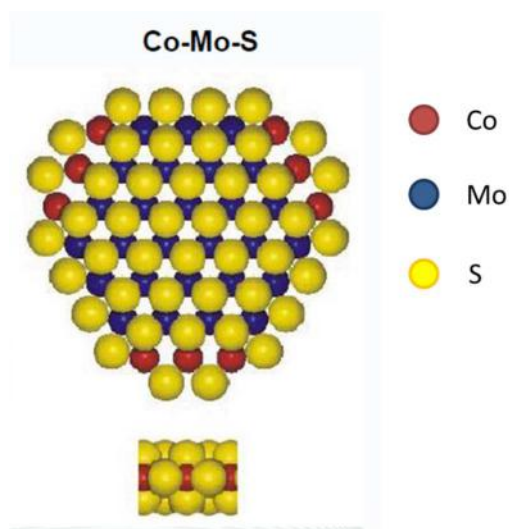


Figura 2.17 - Fase ativa do catalisador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (TOPSØE *et al.* [58]).

Estudos pioneiros realizados pelo Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) indicaram que a aplicação direta da tecnologia utilizada no hidrotratamento de frações do petróleo não é viável para o bio-óleo. Problemas como baixo rendimento de produto líquido, coqueamento do catalisador e desativação precoce do catalisador foram encontrados [31,33]. ELLIOT [34] efetuou uma extensa revisão dos estudos realizados pelo PNNL e de outros centros de pesquisa na tentativa de hidrodessoxigenar o bio-óleo.

No intuito de se atingir a estabilidade da carga a ser hidrogenada, foi concebido pelo PNNL, o processo em dois estágios. No primeiro a carga é estabilizada a temperaturas abaixo de 300 °C, com objetivo de remover compostos que são facilmente polimerizados. No caso, estes compostos são representados por famílias que possuem insaturação em sua cadeia, como olefinas, aldeídos e cetonas [21]. Metoxifenóis, bifenóis e éteres, que são também formadores de coque, são prontamente convertidos em fenol e metilfenóis, podendo então, estes últimos, serem convertidos em um segundo estágio em condições mais severas [31].

Estudos preliminares realizados por ELLIOT e BAKER (citados por ELLIOT, [34]), utilizando catalisadores de níquel e CoMo sulfetado suportado em alumina no primeiro estágio, comprovaram a efetividade na produção de bio-óleos mais estáveis. Pressões em torno de 140 bar e temperaturas abaixo de 300 °C foram empregadas em reator de bancada de leito fixo. Foram observadas reduções no teor de oxigênio de quase 50 % em relação à carga, assim como, redução da viscosidade e densidade do produto final. Os rendimentos de líquido ficaram entre 30 e 45 % em volume. Foi verificado por análise de GC-MS que os teores de cetonas, ácidos carboxílicos, olefinas e aldeídos foram reduzidos drasticamente. Em contrapartida, a quantidade de fenóis aumentou devido à remoção dos heteroátomos de oxigênio presentes nos metoxifenóis. Em menor quantidade, foram identificados álcoois cíclicos, indicando ocorrência de hidrogenação de anéis aromáticos. No segundo estágio foram utilizados catalisadores CoMo sulfetados, temperaturas de aproximadamente 350 °C e pressões em torno de 140 bar. Foram obtidos rendimentos de produto líquido acima de 70 %, com 80 % do carbono da carga sendo convertido a compostos na faixa da gasolina. A remoção de oxigênio foi em torno de 90 %. Porém, quando comparado com o HDT convencional, alto consumo de hidrogênio foi observado (~600 L/L) e baixo LSHV foi utilizado (0,07h⁻¹). CHURIN *et al.* [59] também realizaram estudos em dois estágios sob condições semelhantes, todavia adicionaram um agente doador de hidrogênio, no caso, o tetrahidronaftaleno. Os resultados mostraram melhora na qualidade do produto final em termos de taxa de desoxigenação e relação H/C. Menor desativação do catalisador por deposição de coque também foi observada.

Pesquisadores do PNNL ainda realizaram testes em reatores não isotérmicos com intuito de simular o HDT em dois estágios em apenas um reator, permitindo assim realizar uma avaliação global do processo. As temperaturas de entrada do reator ficaram entre 250 e 300 °C e as de saída, entre 375 e 390 °C. Foi utilizado CoMo sulfetado em todos os

testes e LSHV entre 0,10 e 0,20 h⁻¹. Os rendimentos obtidos ficaram entre 50 e 55 % em volume, teores de oxigênio entre 2 e 3 % e densidades em torno de 0,92 g/mL. Os rendimentos de gasolina ficaram entre 50 e 60 % e os de diesel em torno de 30 %. Uma importante conclusão deste estudo foi a de que o rendimento a gasolina e o teor de oxigênio estão diretamente ligados à velocidade especial. Quanto menor o valor de LSHV (maior severidade), maior a produção de gasolina e menor o teor de oxigênio [34]. Não foi relatado pelo autor detalhes sobre tempo de operação e desativação do catalisador.

BALDAUF e BALFANZ [60] observaram elevadas taxas de desoxigenação (88-99 %) utilizando CoMo e NiMo sulfetado em condições severas de temperatura (350-370 °C), pressão (~180 bar) e WHSV (0,25-0,8 h⁻¹). Contudo, baixos rendimentos de óleo (30-35 %) foram obtidos à custa de elevado consumo de hidrogênio (420-720 L/L). Entre 50 e 75 % do consumo de H₂ foi para produção de água, que correspondeu a 50-55 % do produto líquido total. Os autores concluíram que maiores taxas de desoxigenação levaram a diversas melhorias na qualidade do produto, como por exemplo, menor densidade, menor solubilidade em água, aumento do poder calorífico e aumento do rendimento de gasolina e diesel. Porém a taxa de desoxigenação foi mais expressiva para o CoMo. O NiMo obteve maior seletividade à hidrogenação, produzindo menores quantidades de aromáticos. Em termos operacionais, o tempo de campanha foi limitado em torno de 200 horas, quando foi observada rápida desativação do catalisador, assim como deposição de coque em linhas e válvulas.

No hidroprocessamento de frações de petróleo a presença de H₂S no meio reacional é necessária para manter a atividade dos catalisadores NiMo e CoMo. No entanto, no caso de reações de HDO, a presença do gás sulfídrico afeta fortemente a atividade e seletividade dos catalisadores de hidrorrefino. O impacto do H₂S depende das condições operacionais e do catalisador utilizados. Estudos com moléculas modelo também indicam que o efeito do H₂S depende do composto oxigenado utilizado [21]. FERRARI *et al.* [61] comprovaram utilizando catalisador CoMo, que a pressões parciais de H₂S superiores a 7,5 kPa ocorreu a inibição de reações das HDO, como por exemplo, hidrogenação de grupos carbonila e conversão de grupos carboxílicos. LAURENT e DELMON [62] mostraram que o gás sulfídrico suprimiu a atividade do NiMo na conversão de cetonas, o que não ocorreu com CoMo, utilizando pressão parcial de hidrogênio de 70 bar. VILJAVA, *et al.* [63] comprovaram que a presença de H₂S reduz a atividade do catalisador CoMo/Al₂O₃ para as reações de HDO do fenol e metóxibenzeno

entre 200 e 300 °C, além de suprimir as reações de desoxigenação direta (DDO) para produção de aromáticos. Porém em baixas concentrações de H₂S, a seletividade para rota de hidrogenação (HYD) para produção de compostos alifáticos não foi afetada. Resultados de BOUVIER *et al.* [64] e ROMERO *et al.* [65], utilizando etilfenol, também mostraram que a presença de H₂S parece afetar mais fortemente as reações de DDO do que as de HYD. A adição de enxofre à carga deve ser, portanto, realizada de forma bem controlada, a fim de evitar que o excesso provoque inibição das reações de HDO [31].

A presença de água é outra questão importante no que diz respeito às diferenças entre o hidrotreamento do bio-óleo e de cargas fósseis, quando utilizados catalisadores convencionais. A água é parte importante da composição do bio-óleo, podendo chegar a 30 %, além de ser o principal subproduto das reações de HDO. LAURENT e DELMON [66] realizaram estudo com compostos modelos (p-cresol e dibenzofurano), em solução aquosa, para avaliar o efeito da inibição da água na atividade do catalisador NiMo suportado em alumina. Foi utilizada pressão de 70 bar e temperaturas entre 340 e 360 °C. Os resultados mostraram que o catalisador perdeu quase 70 % de sua atividade em menos de 60 horas independentemente da concentração de H₂S presente no meio reacional. Mudanças permanentes ocorreram na estrutura do catalisador, como diminuição da área específica, o que foi atribuído à mudança parcial da γ -alumina em boemita hidratada (γ -AlO(OH)). Porém, grande parte da desativação observada foi atribuída à transformação do sulfeto de níquel (Ni₂S) em sulfato de níquel, composto que não apresenta atividade.

Com objetivo de dirimir os efeitos da água, alguns estudos na literatura propuseram o uso de carbono como suporte. CONTI *et al.* [67] compararam o HDO de bio-óleo utilizando NiMo sulfetado suportado em carbono e em alumina. Maiores tempos de operação foram atingidos em testes com NiMo suportado em carbono. Porém, os níveis de desoxigenação conseguidos foram similares, em torno 45 %. ELLIOT [34] descreveu diversos estudos realizados pela Université Catholique de Louvain (UCL), utilizando carbono como suporte das fases NiMo e CoMo sulfetadas, que utilizaram compostos modelos incluindo guaiacol, catecol, fenol, 4-metil acetofenona e p-cresol em solução de p-xileno. De forma geral, os catalisadores suportados em carbono apresentaram menores atividades para as reações de HDO de grupos carbonila, carboxila e metóxi, quando comparados aos catalisadores suportados em alumina. Porém os catalisadores suportados em carbono conduziram a maiores valores de seletividade a fenol e menor formação de coque.

O uso de cargas oxigenadas pode também trazer efeitos deletérios ao catalisador convencional devido à formação de CO e CO₂. Estudo realizado por PINHEIRO et al. [68] mostraram que a introdução de COx no reator de HDT para tratamento de gás-óleo inibiu as reações de HDS e HDN e em menor extensão, a hidrogenação de aromáticos. Os autores concluíram que reações de Water gas shift e metanação competiram com as reações de HDT.

2.2.3 HDO utilizando catalisadores de metais nobres

ELLIOTT *et al.* [69] conduziram testes com 6 tipos diferentes de bio-óleo. O estudo foi realizado em duas etapas. Na primeira, a carga foi parcialmente hidrogenada utilizando catalisador de Pd/C, temperaturas entre 310 e 360 °C, pressão de 2000 psig e velocidades espaciais (LHSV) entre 0,25 e 0,70 h⁻¹. Em seguida, o produto da primeira etapa foi submetido a um hidrocraqueamento utilizando catalisador convencional, empregando condições operacionais mais drásticas: 400 °C, 2000 psig e LSHV de 0,4 h⁻¹. Na etapa de hidrotratamento foi obtido em todos os testes um produto líquido com duas fases (orgânica e aquosa). Os melhores compromissos entre taxa de desoxigenação e rendimento de bio-óleo foram obtidos a 340 °C. A composição do bio-óleo parcialmente hidrotratado foi similar para todos os tipos de carga, tendo em torno de 14 % de oxigênio e relação H/C de 1,5. Resultados de GCxGC mostraram que ácidos, ésteres e guaiacóis foram obtidos ainda em grandes quantidades. Em menores quantidades foram obtidos fenóis e aromáticos. Depois de finalizadas 100 horas de operação, foi observado grande quantidade de coque formado na superfície do catalisador. Após separação, as fases orgânicas foram utilizadas nos testes de hidrocraqueamento, tendo-se obtidos produtos com teores de oxigênio abaixo de 1 % e densidades em torno de 0,85. A caracterização do produto líquido mostrou clara mudança de perfil em relação à carga, já que os compostos aromáticos e poliaromáticos somaram em torno de 80 % em massa. Não houve evidência de coqueamento do catalisador, mostrando que a estabilização da carga na etapa de hidrotratamento foi efetiva.

VENDERBOSCH *et al.* [4] propuseram pré-tratamento do bio-óleo em reator tubular a temperatura de 300 °C e pressão de 250 bar, sem uso de catalisador e hidrogênio. O processo, chamado de HPTT, gerou uma fase orgânica com 50 % de rendimento em

massa e teor de oxigênio e água de 32 e 11 % respectivamente. Açúcares foram supostamente convertidos em cadeia menores, sendo em parte responsáveis pela produção de 5 % de água, e também polimerizados em compostos de maior cadeia, provocando a separação de fases. Neste mesmo estudo, os autores conduziram o hidrotratamento do bio-óleo utilizando um catalisador Ru/C, a 200 bar de pressão e duas temperaturas (175 e 225 °C). O aumento da temperatura levou a diferenças significativas na qualidade do produto. O teste a 225 °C resultou em maior taxa de desoxigenação, apesar do produto ainda apresentar elevado teor de oxigênio (37 %). Como consequência, nesta temperatura duas fases foram obtidas, diferentemente do teste a 175 °C. Em ambos os casos ocorreu aumento do teor de hidrogênio, indicando que as reações de hidrogenação foram preponderantes em relação às de desoxigenação. Os produtos gerados foram considerados promissores em termos de estabilidade, já que análises indicaram que parte das cetonas e aldeídos foram convertidos a álcoois. O aumento da severidade das reações em termos de temperatura (175 – 400 °C), pressão (240 bar) e velocidade espacial ($WSHV = 5,4 \text{ h}^{-1}$), levaram ao aumento da taxa de desoxigenação, obtendo rendimento de 50% de fase orgânica e teor de oxigênio de 24%. Dados obtidos no estudo, mostram que utilizando HDT em dois estágios, considerando a primeira etapa a 175°C, 70 % de taxa de desoxigenação pôde ser alcançada com menor consumo de H_2 , comparado ao HDT em único estágio (350-400°C).

VISPUTE *et al.* [70] propuseram a integração do processo de hidrotratamento e craqueamento catalítico, com objetivo de obter produtos de alto valor agregado. Foram utilizadas como carga um bio-óleo e sua fração solúvel em água. A utilização de um estágio de hidrotratamento brando com Ru/C, precedendo o craqueamento, conduziu a melhorias significativas em relação ao craqueamento direto do bio-óleo. No caso do bio-óleo puro, o carbono da carga convertido em coque foi reduzido de 50 % para 34 %, enquanto que para a fase aquosa diminuiu de 32 para 17 %. A conversão do carbono em aromáticos e olefinas aumentou de 20 para 33 %, no caso do bio-óleo puro, e de 27 para 51%, no caso da fase aquosa. Utilizando outro estágio de hidrotratamento entre o HDT brando e o craqueamento (somente no caso da fase aquosa), desta vez utilizando catalisador Pt/C e temperatura mais elevada, o coque caiu para 12,7 % e a razão olefinas/aromáticos atingiu 61 %. Em termos de seletividade para produção de BTX (benzeno, tolueno e xileno), foram obtidos resultados em torno de 92 % para todas as rotas, no caso do processamento da fase aquosa. Para o bio-óleo puro, ocorreu aumento

de 81 para 92 % quando utilizado o HDT brando. Foram obtidos ainda rendimentos razoáveis de alcanos C1 a C6 (15 %) utilizando dois estágios de HDT para o processamento da fase aquosa.

XU *et al.* [54] também realizaram estudos de hidrotratamento do bio-óleo em dois estágios. No primeiro foi utilizado catalisador Ru/C a 300 °C e pressão de 100 bar, com intuito de obter um bio-óleo mais estável. A reação foi processada num reator de batelada e ao meio reacional foram adicionados (30 % em massa) quatro tipos diferentes de solventes (tetralina, decalina, diesel e isopropanol). Resultados da literatura indicam que o solvente desempenha um importante papel na diminuição na formação de coque, já que esse funcionaria como doador de hidrogênio [34]. No primeiro estágio foram obtidos rendimentos em torno de 40% tanto para a fase oleosa quanto para fase aquosa e em torno de 12% para corrente gasosa. Não foram observadas diferenças na formação de coque para os diferentes solventes, tendo sido obtidos rendimentos abaixo de 2%. Foram obtidos bons resultados em termos de taxa de desoxigenação (75-90 %), levando a formação de produtos com teor de oxigênio abaixo de 10 %. Em termos de composição, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos foram reduzidos consideravelmente, enquanto que fenóis e hidrocarbonetos tiveram suas quantidades elevadas. Os efluentes derivados das misturas com tetralina e diesel/isopropanol foram escolhidos para segunda fase após avaliação de estabilidade na estocagem. O segundo estágio foi realizado em reator tubular e foi utilizado catalisador NiMo/Al₂O₃ em temperatura de 400 °C, pressão de 130 bar e velocidade espacial (LHSV) de 1,0 h⁻¹. O produto final apresentou viscosidade e densidade inferior à carga, assim como foi reduzida a relação O/C, que ficou em 0,004, bastante inferior à do bio-óleo original (0,8). A composição dos efluentes obtidos foi basicamente constituída de aromáticos, poliaromáticos e alcanos de cadeia longa (C11 – C27). Rendimentos próximos a 87 % foram obtidos nesta segunda fase. Considerando todas as etapas, o rendimento de produto líquido foi de 35 % em relação ao bio-óleo original. Em termos energéticos, 70 % da energia do bio-óleo foi transferida para o produto final.

2.2.4 HDO utilizando fosfetos de metais de transição

Recentemente diversos autores mostraram que fosfetos de metais de transição, principalmente MoP e Ni₂P, apresentaram elevadas atividade e seletividade em reações de HDS e HDN de cargas fósseis [71–73]. Por este motivo, os fosfetos metálicos têm sido considerados mais atrativos para uso no HDO de bio-óleo do que os catalisadores de metais nobres. Apesar dos metais nobres apresentarem boa atividade a baixas temperaturas e menor propensão à formação de coque do que os catalisadores sulfetados, tem elevado custo e baixa resistência ao envenenamento por elementos como ferro e enxofre [3]. Além disso, apresentam grande seletividade às reações de HYD, elevando o consumo de hidrogênio [8].

Metais como Ni e Co podem ser quimicamente modificados através de interações com o fósforo, que, dependendo das condições aplicadas, podem formar ligas M-P ou fosfetos metálicos de estequiometria definida, como por exemplo, Ni₂P [74]. Os fosfetos combinam propriedades de metais e compostos cerâmicos, sendo assim bons condutores de eletricidade e calor, mas também apresentam alta estabilidade térmica e química, são materiais duros e resistentes quimicamente a ácidos.

A relação entre as propriedades dos fosfetos e a superioridade em relação aos catalisadores sulfetados não foi ainda totalmente esclarecida, porém, estudos indicam que a explicação possa estar na estrutura eletrônica produzida pela presença do fósforo ao se ligar com o Ni e também na variação do número de átomos metálicos expostos na rede cristalina. LIU *et al.* [75] realizaram estudo de HDS do tiofeno, avaliando os efeitos catalíticos do uso do Ni₂P pela técnica de XPS e cálculos computacionais. Os resultados indicaram que a ligação Ni–P apresenta baixo caráter iônico e em consequência o Ni₂P exhibe forte caráter metálico. Os autores associaram a baixa transferência de carga entre Ni → P à maior atividade para dissociação do tiofeno e hidrogênio em comparação com o MoS₂. RODRIGUEZ *et al.* [76] também sugeriram que a menor tendência à desativação dos fosfetos em relação aos catalisadores sulfetados estaria ligada à menor exposição dos sítios metálicos pela presença do P. Efeito semelhante foi observado ao utilizar os fosfetos em reações de HDO. LI *et al.* [43] comprovaram que a presença do P minimizou a oxidação pela presença de H₂O, o que foi justificado pela preferência do oxigênio em se

ligar com o excesso de fósforo, protegendo assim as partículas de fosfeto de níquel da oxidação.

Apesar dos fosfetos possuírem propriedades físicas e químicas semelhantes aos dos nitretos e carbetos de metais de transição, suas estruturas cristalinas são bem distintas. Nos carbetos e nitretos os átomos de nitrogênio e carbono estão situados nos espaços intersticiais existentes entre os átomos metálicos, formando estruturas relativamente simples, como por exemplo, tipo cúbica de face central e hexagonal. No caso dos fosfetos, o átomo não metálico está situado no centro de um prisma triangular. Este fato é explicado pelo maior raio atômico do fósforo (0,109 nm) quando comparado com o nitrogênio (0,071 nm) e carbono (0,065 nm), dificultando uma coordenação octaédrica em torno de si [73]. Como mostra a Figura 2.19, diferentes arranjos podem ser formados pela combinação dos prismas triangulares.

Do ponto de vista estrutural, os fosfetos apresentam uma morfologia cristalina mais isotrópica quando comparada à estrutura lamelar dos sulfetos, levando assim a uma maior exposição dos átomos metálicos em relação às moléculas do reagente [9].

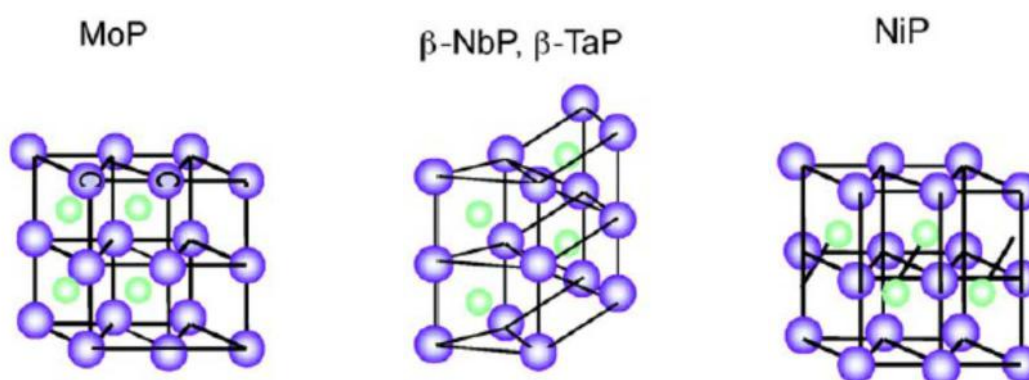


Figura 2.18 – Estruturas cristalinas de fosfetos metálicos (OYAMA *et al.*, [73]).

Os fosfetos podem ser classificados de acordo com a relação estequiométrica entre o metal e o fósforo, ou seja, fosfetos ricos em metal ($M/P > 1$), monofosfetos ($M/P = 1$) e fosfetos ricos em fósforo ($M/P < 1$). No caso do fosfeto de níquel, oito formas são possíveis: Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP , NiP_2 e NiP_3 . As diversas composições levam às distintas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e catalíticas [77,78].

O uso dos fosfetos como catalisador em reações de HDO tem basicamente se restringido a estudos com moléculas modelo a fim de estabelecer possíveis mecanismos

de desoxigenação. De forma geral, o Ni₂P tem apresentado maior atividade do que fosfatos utilizando Co, Fe, Mo e W [35]. Porém os catalisadores de metais nobres e fosfatos de metal nobre apresentaram pequena superioridade em relação ao Ni₂P em alguns estudos [35,77,78]. Dentre os compostos presentes no bio-óleo, o uso de compostos fenólicos e furanos tem sido bastante explorado devido a maior complexidade destas moléculas, e por este motivo são consideradas mais representativa do bio-óleo. De forma geral, os resultados mostraram que a atividade e seletividade são bastantes sensíveis as condições operacionais aplicadas, assim como o teor de fase ativa e suporte utilizado.

ZHAO *et al.* [35] testou Ni₂P/SiO₂ a 300 °C e velocidade espacial de 1,4 h⁻¹, tendo obtido com produto principal o benzeno (50-60 %) na reação de HDO do guaiacol. O aumento da velocidade espacial para 59 h⁻¹ reduziu a conversão do guaiacol, produzindo metóxibenzeno e catecol, sendo este último um importante precursor de coque. Os autores também testaram o CoMoS/Al₂O₃, porém não foi observada conversão do guaiacol, sendo o catalisador rapidamente desativado. Em estudo conduzido por MOON, *et al.* [79], foi demonstrado que o aumento da pressão (de 1 para 8 bar) implicou na maior conversão do guaiacol e também na maior seletividade para as reações de hidrogenação, traduzido pelo aumento da produção de cicloexano, sendo que em nenhum teste foi detectada produção de catecol. A perda de atividade do catalisador após 25 horas de reação foi mais pronunciada à pressão de 1 atm, indicando que a rota de hidrogenação é menos suscetível à formação de coque e envenenamento do que a rota de DDO.

WHIFFEN e SMITH [80] testaram o uso dos catalisadores não suportados MoS₂, MoO₂, MoO₃ e MoP no HDO do 4-metilfenol em reator batelada, em temperaturas entre 325 – 375 °C e pressões entre 41 e 48 bar. O MoP apresentou não só melhores taxas de reação por sítio ativo (TOF), como também maior seletividade para reações de hidrogenação, traduzido pela maior produção de metilcicloexano, enquanto que os demais catalisadores obtiveram o tolueno como produto principal. Porém, no caso do MoP, o incremento da temperatura levou ao aumento da seletividade para produção de tolueno. Em estudo anterior, WHIFFEN [72] demonstrou que o Ni₂P apresentou maior seletividade para reações de hidrogenação no HDO do 4-metilfenol, enquanto que os catalisadores MoS₂ e NiMo obtiveram maior seletividade para reações de desoxigenação direta (DDO). BOULLOSA-EIRAS *et al.* [3] também mostraram que o MoP/TiO₂ apresentou alta atividade para hidrogenação, traduzido pela maior produção de

cicloexano no HDO do fenol, quando comparado a outros catalisadores à base de molibdênio suportados em titânia (carbeto, nitreto e óxido). O fosfeto foi o único catalisador a apresentar reações de isomerização, produzindo metilciclopentano.

LINO *et al.* [78] estudaram o HDO do 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) utilizando catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ em temperaturas de 250 e 350 °C e pressão de 5 bar. O desempenho do fosfeto foi comparado com os obtidos para catalisadores Ru/C e Pd/Al₂O₃. O fosfeto apresentou maior seletividade para produção de hidrocarbonetos, obtendo-se 75 % de n-pentano. Já os demais catalisadores apresentaram maior seletividade para produção de hidrocarbonetos de cadeias menores. Este resultado sugere que o fosfeto possui alta atividade para HDO e menor propensão para reações de quebra de cadeia. Os autores demonstraram através de experimentos variando a pressão parcial de H₂ e do 2-MTHF, que o H₂ se adsorve mais fortemente na superfície do fosfeto. Sendo assim, elevadas pressões parciais de H₂ levam à diminuição da conversão, apesar de favorecer a seletividade às reações de HDO. CHO *et al.* [81] investigaram o HDO do 2-MTHF catalisado por fosfeto bimetálico NiFe suportado em zeólita Y trocada com íons de potássio (KUSY). Foram testadas diversas proporções Ni:Fe, assim como catalisadores Ni₂P e FeP. Os experimentos foram realizados num reator contínuo à pressão de 5 bar e temperaturas entre 250 e 325 °C. O catalisador Ni₂P/KUSY foi o que apresentou maiores valores de conversão do 2-MTHF, enquanto que o aumento do teor de Fe diminuiu a atividade para reações de HDO dos catalisadores bimetálicos.

CECILIA *et al.* [82] testaram fosfetos de níquel suportados em sílica com diferentes teores de Ni (2,5 – 10 %p) no HDO do dibenzofurano e temperaturas entre 200 e 300 °C. A conversão se mostrou dependente do teor de níquel, apresentando o ponto máximo a 7,5 % e sofrendo pequena queda ao atingir 10 %. Os compostos livres de oxigênio mais encontrados foram o dicitcloexano e o cicloexilbenzeno. Na temperatura de 200 °C foram encontrados compostos intermediários das reações de HDO como tetraidrodibenzofurano (THDBF) e hexaidrodibenzofurano (HHDBF). Testes de estabilidade do catalisador Ni₂P-5 foram realizados a 300 °C num período de 12 horas e os resultados indicaram que o catalisador não sofreu desativação severa no período, perdendo em torno de 2% de atividade. Testes adicionais variando a razão molar P/Ni indicaram gradual desativação do catalisador com menor quantidade de fósforo, sendo a presença de água o principal responsável.

LI *et al.* [83] investigaram o HDO do anisol (metóxibenzeno) catalisado por $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, MoP/SiO_2 , e catalisador bimetálico $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{P}/\text{SiO}_2$ variando a proporção Ni:Mo. O aumento do teor de níquel na composição do catalisador acarretou maiores conversões da carga, sendo $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ o mais eficiente dentre os testados. Em termos de seletividade, o aumento do teor de Ni favoreceu as reações de hidrogenação e hidrogenólise, tendo-se obtido maiores rendimentos de cicloexano. Foram ainda testados, com o objetivo de comparação, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/SiO_2 e fosfetos parcialmente reduzidos ($\text{Ni-PO}_x/\text{SiO}_2$ e $\text{P}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$). O Ni/SiO_2 alcançou conversões similares ao Ni_2P , porém o primeiro foi mais rapidamente desativado. Catalisadores convencionais de HDR obtiveram desempenho para reações de HDO inferior aos fosfetos. O catalisador $\text{Ni-PO}_x/\text{SiO}_2$ obteve menores taxas de desoxigenação quando comparado com $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e Ni/SiO_2 , devido ao menor número de sítios de Ni reduzido. Apesar de não possuir metal em seus sítios ativos, o catalisador $\text{P}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ promoveu alguma conversão da carga, indicando, segundo os autores, que o grupo PO-H age como um sítio ácido de Brønsted, provendo hidrogênio para as reações de hidrogenação e hidrogenólise. Os autores sugeriram que a desativação ocorrida nos fosfetos foi devido à interação do oxigênio da água com os sítios ativos, gerando fosfato na superfície do catalisador. A desativação foi mais proeminente nos catalisadores com menor relação Ni:Mo.

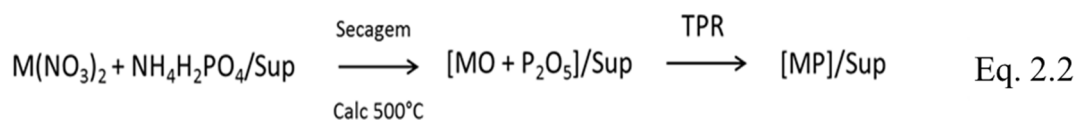
Como frisado anteriormente, poucas informações estão disponíveis a respeito de estudos utilizando fosfetos no HDO de bio-óleo puro. WHIFFEN [72] realizou experimentos com uma mistura de 10 % bio-óleo/decalina à temperatura de 250 °C e pressão de 29 bar. Os resultados foram comparados com testes realizados com catalisador convencional $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os fosfetos de MoP e Ni_2P obtiveram maiores rendimentos de líquido (48 e 30 % respectivamente) e menores rendimentos de coque (21 e 48 % respectivamente) quando comparado com o catalisador sulfetado. Tanto os fosfetos quanto o $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promoveram a remoção completa do oxigênio na fase orgânica, sendo que os teores de oxigênio na fase aquosa também foram similares (~ 66 %). Apesar do alto grau de desoxigenação observado, o estudo não deixou clara a influência do uso do solvente nos resultados finais.

GUO *et al.* [84] conduziram testes em batelada com bio-óleo puro a 300 °C e 50 bar. Primeiramente os autores testaram os catalisadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$, MoP/C e Mo/C . Os resultados mostraram que a adição do fósforo ao catalisador levou ao aumento do grau de desoxigenação e dos rendimentos de bio-óleo, porém os rendimentos de coque

foram superiores, o que foi atribuído a maior acidez dos fosfatos. Os resultados ainda foram comparados com testes utilizando Ru/C, tendo sido observado desempenho semelhante entre o MoP/C e o Ru/C. Em uma segunda etapa, os catalisadores CoP/C e Ni₂P/C também foram testados, sendo este último o mais promissor em termos de rendimento de bio-óleo e de coque.

2.2.4.1 Síntese de fosfatos metálicos

Existem diversos métodos de preparação dos fosfatos metálicos, como por exemplo, reação no estado sólido entre metais e fósforo, eletrólise de sais fundidos, método solvotérmico e decomposição térmica de precursores hipofosfito e óxidos metálicos [85,86]. Porém, o método mais comumente utilizado em catálise é o da redução a temperatura programada (TPR) de fosfatos a fosfatos. O método inclui as etapas de impregnação em fase aquosa de um sal metálico e do fosfato na superfície de um suporte, secagem, calcinação e redução a altas temperaturas sob corrente de hidrogênio. A Equação 2.2 apresenta o esquema da síntese de um fosfato utilizando fosfato de amônia como fonte de fósforo. Após preparo, é necessário que o catalisador seja passivado através do contato com uma corrente diluída de oxigênio no intuito de produzir uma fina cama de óxido metálico. Este procedimento permite que o catalisador seja transferido do aparato de síntese para o reator sem que haja oxidação excessiva do mesmo. Depois de carregado no reator, a camada de óxido formada necessita ser reduzida pela passagem de uma corrente de H₂ em temperaturas moderadas [87].



A quantidade de fósforo empregada na preparação do catalisador influencia diretamente na natureza das fases obtidas. Diversos estudos mostraram que um excesso de fósforo em relação à quantidade estequiométrica é necessário para compensar as perdas de fósforo como espécies voláteis (PH₃) durante a etapa de redução. Interações dos íons fosfato com os suportes são outras causas prováveis para perda de fósforo [88].

STINNER *et al.* [74] preparam catalisadores de fosfeto de níquel suportado em sílica variando a razão estequiométrica entre o Ni e P. Foi observado que para razões de P/Ni igual a 0,5, havia a formação de uma mistura de fases constituída por Ni₃P e Ni₁₂P₅. A partir de valores de P/Ni maiores que 0,6, a fase Ni₂P, ativa para reações de hidrogenação, começou a ser observada juntamente com a fase Ni₁₂P₅. Para um valor de 0,65 somente a fase Ni₂P foi encontrada. Observações semelhantes foram feitas por OYAMA *et al.* [89]. Como mostra a Figura 2.23, apenas a fase Ni₂P foi encontrada nos catalisadores com maiores teores de P, enquanto que para aqueles com menores teores de P foi observada mistura das fases Ni₂P e Ni₁₂P₅. Testes catalíticos utilizando carga contendo benzofurano (HDO), dibenzotiofeno (HDS), quinolina (HDN) e tetralina (HYD) mostraram que os catalisadores preparados com relação P/Ni próxima a 2 apresentaram as maiores taxas de conversão. Por outro lado, para elevadas quantidades de P, no caso P/Ni igual a 3, ocorreu queda na conversão principalmente para as reações de HDN, provavelmente devido ao bloqueio dos sitios ativos Ni₂P por fosfato não reduzido.

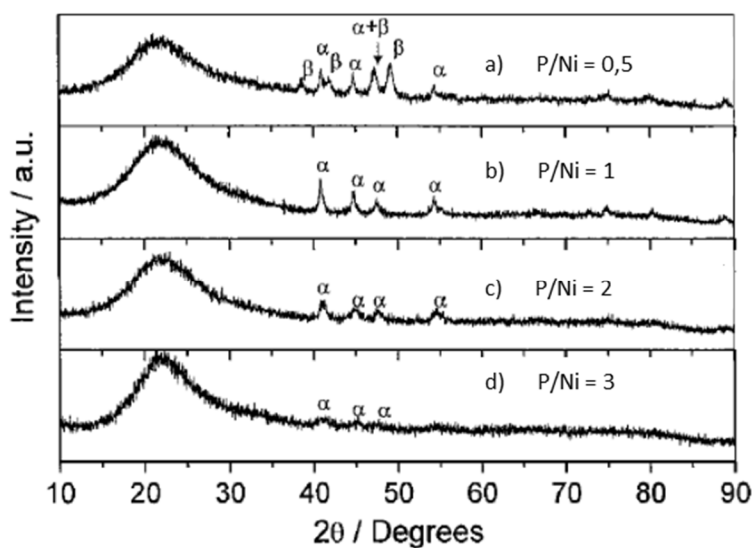
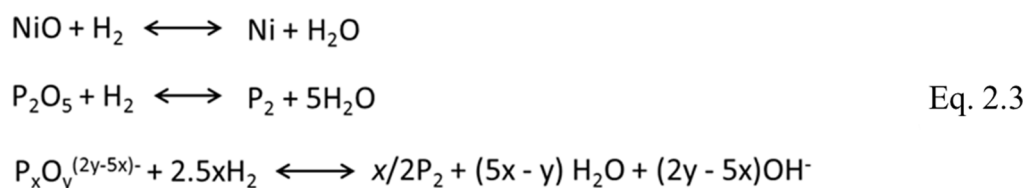


Figura 2.19 - Difração de RX das amostras de catalisadores Ni₂P/SiO₂, sendo α = Ni₂P e β = Ni₁₂P₅ (adaptado de OYAMA *et al.* [89]).

Outra variável importante da preparação dos fosfetos é a vazão do gás de redução. STINNER *et al.* [74] constataram que o aumento da vazão da mistura H₂/N₂ elevou as taxas de redução dos óxidos em fosfetos. Este fato pode ser explicado observando-se a reação de redução dos óxidos presentes após calcinação (Equação 2.3). Maiores vazões

de H₂ facilitam a remoção da água do meio reacional, reduzindo o deslocamento no sentido de formação dos óxidos.



LIU *et al.* [88] obtiveram resultados semelhantes ao mostrar que fases puras de Ni₂P foram obtidas ao aumentar a velocidade espacial de gás de 20 para 600 h⁻¹. Porém os autores demonstraram que mesmo em altas vazões de H₂/N₂, ocorreu a formação da fase Ni₁₂P₅ quando excesso de fósforo não foi empregado, isto é, razões P/Ni (<0,8). Nesse mesmo trabalho, os autores demonstraram que a quantidade de Ni utilizada na preparação é também um fator que influencia na estrutura final do catalisador obtido. Partindo de uma relação P/Ni igual a 0,8, os autores demonstraram que apesar da quantidade de níquel não governar a formação das fases Ni₂P e Ni₁₂P₅, ela leva à formação de cristais maiores a medida que se aumenta o teor de Ni na solução precursora.

A preparação dos fosfetos metálicos pela técnica de TPR utilizando fosfato como precursor, apresenta como desvantagem as altas temperaturas necessárias para redução dos fosfetos, geralmente acima de 500°C, o que está relacionado ao fato da ligação P-O ser muito forte. Um dos impactos destas temperaturas é a sinterização das partículas de fosfeto metálico, levando, à redução da atividade catalítica [87].

TEIXEIRA DA SILVA *et al.* [85] demonstraram que a adição de baixos teores de paládio (≤1 %p) diminuiu a temperatura de síntese do Ni₂P/SiO₂ de 650 para 500 °C. Este fato pode ser explicado pelo fenômeno de *spillover* que ocorre na superfície dos metais nobres. Uma vez que as partículas de Pd são formadas, as mesmas passam a promover a dissociação das moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico, o qual promove a redução do fosfato em menores temperaturas.

Alguns métodos propõem o uso de outras fontes de P em alternativa ao uso de sais fosfatos. YANG e PRINS [90] produziram fosfeto de níquel a partir da redução das partículas de Ni suportadas em SiO₂ e γ-Al₂O₃ utilizando mistura de fosfina (PH₃) e hidrogênio. O catalisador Ni/suporte é preparado partir das etapas de impregnação com sais de níquel, calcinação a NiO/suporte e posterior redução com hidrogênio a 400°C.

Este método tem como objetivo evitar a formação de ligações P-O na fase de calcinação, reduzindo assim a temperatura de redução. Os resultados mostraram que a 250°C as partículas de Ni foram reduzidas a Ni₂P para ambos os suportes. Os autores também apresentaram resultados que comprovaram a melhora na atividade catalítica. A grande desvantagem do método é o fato da fosfina ser altamente tóxica, dificultando assim sua aplicação na área de catálise. GUAN e LI [86] propuseram a utilização do hipofosfito como precursor, onde a etapa de redução pode ser suprimida já que os cátions metálicos são reduzidos pela fosfina, produzida por reações de decomposição do sal hipofosfito a temperaturas moderadas (~300 °C). Apesar dos resultados encontrados na literatura serem promissores, os estudos mostram a necessidade da utilização de razões P/Ni elevadas (P/Ni>2) quando comparados aos estudos utilizando fosfatos como precursores [91,92].

2.2.4.2 *Suportes*

A alumina é o suporte largamente utilizado no processo de hidrorrefino em função principalmente da sua grande resistência mecânica, característica fundamental para uso nos reatores industriais. Outras vantagens são a alta área específica, alta densidade de empacotamento, estabilidade térmica e regenerabilidade [93]. Porém o uso da alumina como suporte de fosfetos metálicos é praticamente inviável, já que o fósforo interage com a alumina formando AlPO₄ durante a etapa de calcinação, tornando assim indisponível grande parte do fosforo necessário para etapa de redução. Em estudo realizado por SAWHILL *et al.* [94], foram necessárias o uso de razões P/Ni acima de 2 para compensar a perda de fósforo e assim produzir a fase Ni₂P sobre a alumina. Neste mesmo estudo, considerando suportes inertes, como carbono e sílica, razões P/Ni em torno de 0,8 foram suficientes para produção da fase Ni₂P.

A sílica por não interagir fortemente com o fósforo, tem sido comumente utilizada nos estudos de reações de HDO, HDS e HDN utilizando fosfetos metálicos [35,46]. Porém a baixa densidade de empacotamento e ausência de acidez levam a limitações do seu uso em escala industrial.

Recentemente, o uso do carbono ativado como suporte tem atraído a atenção da comunidade científica na área do hidrorrefino. O carbono apresenta como principais

vantagens em relação à alumina, uma menor interação com a fase ativa, boa condutividade térmica, menor tendência a formação de coque devido à sua menor acidez e características texturais (porosidade e área superficial) que propiciam melhor distribuição das fases ativas [95,96]. Resultados utilizando catalisadores sulfetados suportados em carbono mostraram melhoria na atividade nas reações de HDS e HDN tanto para cargas modelo quanto para frações de petróleo [97]. Porém, o carbono apresenta como desvantagens a baixa resistência mecânica, baixa densidade de empacotamento e elevada microporosidade. No caso de suportes carbonosos mesoporosos, podem ser citadas como desvantagens a baixa densidade, baixa resistência mecânica e baixa área específica [98,99].

O uso do suporte de alumina recoberta com carbono (ARC) tem o objetivo de unir as propriedades catalíticas do carbono e as propriedades texturais e mecânicas da alumina. No processo de recobrimento da superfície da alumina por uma fina camada de carbono, são parâmetros fundamentais a serem acompanhados: as variações das propriedades da alumina, a área recoberta por carbono e os efeitos de diferentes fontes de carbono sobre o suporte. VISSERS *et al.* [99] avaliaram o efeito do suporte ARC nas reações de HDS do tiofeno catalisadas por cobalto. O método de recobrimento utilizado consistiu na pirólise de um hidrocarboneto, neste caso cicloexeno ou eteno, sobre a superfície da alumina. Segundo os autores a conversão do tiofeno aumentou linearmente com a área da alumina recoberta pelo carbono. Foram obtidas maiores atividades em comparação com um catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que segundo os autores, foi atribuída à barreira formada pela camada de carbono, reduzindo as interações metal-alumina e conseqüentemente levando à uma maior sulfetação dos óxidos. Estudo realizado por ALVARENGA [100] também demonstrou que MoS_2/ARC apresentou na reação de HDS do tiofeno uma maior atividade do que o catalisador $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Trabalhos envolvendo outras reações de hidrogenação também demonstraram que o recobrimento da alumina foi eficaz no aumento da conversão e seletividade [93,101].

Em termos de tipo de fonte de carbono, a sacarose tem sido bastante empregada devido a sua não toxicidade, biodegradabilidade e disponibilidade. Além disso, estudos mostraram que o controle de número de monocamadas de carbono pode ser feito de maneira precisa a partir da mudança do teor de sacarose impregnada na alumina [100], [101]. Cabe ressaltar também, que não foram encontrados relatos de alterações estruturais

importantes na alumina, apenas diminuição do volume total de poros e aumento da área específica de microporos com o aumento da razão sacarose/alumina.

Na literatura apenas o trabalho de ZHENG *et al.* [96] foi encontrado como fonte de referencia da utilização da ARC como suporte de carbetos, fosfetos e nitretos. Neste trabalho, os autores sintetizaram aluminas recobertas por carbono utilizando diferentes fontes de carbono (sacarose, álcool furfurílico e benzeno) como suportes na reação da decomposição da hidrazina. Todos os catalisadores apresentaram maiores atividades quando suportados em ARC quando comparado com aqueles suportados em alumina. Foi demonstrado pelos autores que os catalisadores recobertos com uma monocamada de carbono apresentaram os melhores resultados na reação de decomposição da hidrazina. Catalisadores recobertos com submonocamadas ou multicamadas de carbono apresentaram baixas atividades, que foram atribuídas às interações entre metal-alumina ou à baixa dispersão do metal no suporte. Em relação à fonte de carbono, o benzeno produziu uma superfície hidrofóbica, resultando em menor dispersão dos metais e consequentemente menores atividades dos catalisadores.

Apesar do pioneirismo ao utilizar ARC como suporte de fosfetos, o trabalho de ZHENG *et al* [92] não explorou o fenômeno da interação fósforo-alumina e o impacto do numero de monocamadas de carbono na estequiometria final do fosfeto de níquel. O presente trabalho tem como um dos objetivos preencher esta lacuna, através do uso de diversas técnicas de caracterização de catalisador. Adicionalmente, considerando a aplicação de novos catalisadores no HDT do bio-óleo e a importância da alumina como suporte, um estudo abrangente do uso de fosfetos de níquel suportados em ARC se torna relevante. A utilização de uma carga real, no caso um bio-óleo comercial, também se faz necessária, dada a importância de se avaliar as interações entre os diversos mecanismos de HDO já amplamente estudados com cargas modelos.

3 Metodologia

3.1 SÍNTESE DA ALUMINA RECOBERTA POR CARBONO

O suporte foi preparado pelo método de impregnação ao ponto úmido de uma solução de sacarose (Sigma Aldrich) sobre a alumina (BASF). Pellets de alumina foram previamente moídos e peneirados com objetivo de obter um pó com granulometria inferior a 200 mesh. A massa de sacarose utilizada foi calculada de forma a produzir duas e quatro monocamadas de carbono sobre a alumina. A escolha do número de camadas foi baseado em resultados prévios do Núcleo de catálise da COPPE (NUCAT), que mostraram que o recobrimento da alumina com duas monocamadas de carbono não foi suficiente para evitar o contato entre a alumina e fósforo, produzindo a fase $Ni_{12}P_5$. O objetivo de se aumentar o número de camadas foi a obtenção da fase Ni_2P . Os cálculos se encontram no Anexo A.1. Foram realizadas impregnações ao ponto úmido da solução de sacarose sobre a alumina, intercaladas com secagem de 1 hora a 110 °C em uma mufla.

Após a impregnação de toda solução de sacarose sobre a alumina, o suporte foi submetido ao processo de carbonização utilizando um sistema como mostrado na Figura 3.1, no qual um reator em “U” de quartzo é aquecido utilizando uma fornalha. O sistema ainda é composto por um controlador de temperatura e outro de vazão para alimentação de N_2 e H_2 (neste caso utilizado no processo de redução). A corrente de N_2 utilizada no processo de carbonização é alimentada por vazão de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ g}_{\text{amostra}}$. A temperatura foi elevada a uma taxa de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 800 °C, permanecendo neste patamar por 2 horas. Essas condições operacionais foram estabelecidas como sendo as mais propícias por ALVARENGA [100] no recobrimento da alumina utilizando sacarose como fonte de carbono, em função da obtenção de um material mais resistente termicamente.

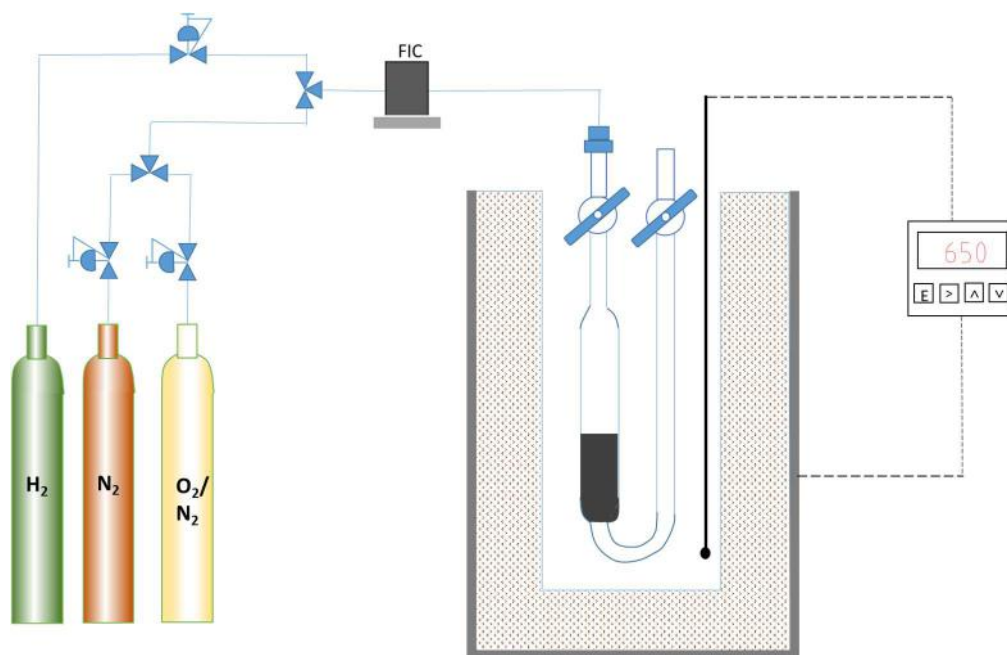


Figura 3.1 - Esquema representativo do equipamento utilizado para preparo de suportes, precursores e catalisadores.

3.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES DOS CATALISADORES

Além da ARC, foram utilizados como suporte um carvão ativado (C_{atv}) fornecido pela Merck e um carvão mineral (C_{min}) fornecido pela FBC (Fábrica Brasileira de Catalisadores, Paraná). O fósforo e o níquel foram incorporados ao suporte através do método de impregnação ao ponto úmido. Soluções de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, pureza de 97%) e $(NH_4)_2HPO_4$ (Scharlau, pureza de 98%) foram preparadas de modo a obter uma relação molar P/Ni igual a 0,8 e um teor final de fase ativa (Ni_2P) de 30 % em massa. As massas dos sais precursores, assim como os cálculos utilizados estão presentes no Anexo A.2. A solução de $(NH_4)_2HPO_4$ foi então adicionada gota a gota sob agitação à solução de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Após o término da mistura, uma solução de HNO_3 (Isotar, 65%) foi adicionada gota a gota com objetivo de solubilizar o precipitado formado pela mistura das soluções de P e Ni. A solução obtida foi então incorporada aos suportes por meio de sucessivas impregnações intercaladas por secagens de 1 hora a 110 °C.

Após a impregnação dos sais precursores ao suporte, o mesmo foi submetido ao processo de calcinação utilizando o sistema apresentado na Figura 3.1, sob uma corrente de nitrogênio (vazão de $10 \text{ mL min}^{-1} g_{\text{catalisador}}$), produzindo os precursores $Ni_xP_yO_z/ARC$ -

2, $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{ARC-4}$, $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{atv}}$ e $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{min}}$. A temperatura foi elevada a uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 500°C , permanecendo neste patamar por 6 horas.

3.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os precursores foram submetidos à técnica de redução a temperatura programada (TPR) para obtenção dos catalisadores 30 % (p/p) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-2}$, 30 % (p/p) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$ e 30 % (p/p) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$ 30% (p/p). Os precursores foram submetidos a uma corrente de hidrogênio (vazão de 100 mL min^{-1} por 100 mg de precursor) utilizando o sistema apresentado na Figura 3.1 e aquecidos a uma taxa de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 650°C . Atingida a temperatura final, o sistema foi resfriado sob corrente de nitrogênio. Com objetivo de produzir catalisadores para caracterização, foi realizada, posteriormente ao TPR, passivação com mistura de 0,5 % O_2/N_2 (vazão de $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Este procedimento teve como objetivo permitir o manuseio do catalisador fora do reator, já que o Ni_2P é um composto pirofórico. No caso da produção de catalisadores para as reações de HDO foram utilizados reator tipo “U” valvulados. Após o resfriamento com corrente de nitrogênio, as válvulas de entrada e saída foram fechadas para evitar o contato do catalisador com meio externo. A diferença de procedimentos é devido ao fato de não ser possível a redução do catalisador no sistema reacional. A produção de catalisadores para as reações de HDO foram realizadas no Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) utilizando sistema similar ao mostrado na Figura 3.1.

Os parâmetros utilizados na síntese dos catalisadores e precursores foram os mesmos adotados em estudos anteriores realizados no NUCAT e no trabalho publicado por FEITOSA *et al.* [6].

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES, PRECURSORES E CATALISADORES.

3.4.1 Difração de raios-X (DRX)

As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$) e filtro de níquel. Foi adotado ângulo de difração (2θ) entre 2 e 90° , velocidade de 2° min^{-1} e tempo de aquisição de 0,05 segundos por passo. As fases cristalinas obtidas no difratograma foram identificadas utilizando o banco de dados PC-PDF (Power Diffraction File – PDF) do programa JADE 5.0.

O diâmetro dos cristalitos (d_c) foi calculada pela equação de Scherrer (Eq. 3.1):

$$d_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde foi utilizado o valor de 0,9 para a constante k , λ é o comprimento de onda da radiação (foi utilizado o valor de 1.54), β é largura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de difração.

3.4.2 Fisissorção de N_2

As propriedades texturais (área específica, volume de poros, diâmetro médio de poros e distribuição de volume de poros) das diversas amostras preparadas neste trabalho foram determinadas utilizando-se a técnica de fisissorção de nitrogênio a -196°C (77 K) em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2000 da Micromeritics®.

Anteriormente à análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg, a 300°C por 6 horas, para eliminação de água e gases fisissorvidos. A área específica dos materiais foi obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O volume de microporos e área específica de microporos foram calculados pelo método t-plot enquanto que o diâmetro médio de poros foi obtido pelo método B.J.H. (Barret, Joyner e Halenda) a partir da isoterma de dessorção.

3.4.3 Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO₂)

O objetivo da análise foi avaliar a eficiência do recobrimento da alumina pelo carbono. A técnica se baseia no fato de que a interação do CO₂ com a alumina forma espécies carbonato (CO₃⁼) e bicarbonato (HCO₃⁻) que podem ser caracterizadas por espectroscopia de infravermelho.

A análise foi realizada em um espectrômetro de absorção no infravermelho da marca Nicolet modelo Nexus 470 FT-IR, equipado com detector MCT (HgCdTe) e resfriado por nitrogênio líquido. Os espectros foram obtidos com número de varreduras de 150 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 500°C por 1 hora com corrente de hélio (32 mL.min⁻¹), seguido de resfriamento até temperatura ambiente. Posteriormente foi realizada a etapa de adsorção empregando-se uma mistura gasosa 20 % (v/v) CO₂/He (40 mL/min) durante 20 minutos. Após saturação da superfície do suporte, foi realizada a remoção do excesso de CO₂ através da passagem de He.

3.4.4 Redução à temperatura programada acoplada ao detector de massas (TPR-MS)

A redução à temperatura programada foi realizada com objetivo de obter o perfil de redução dos catalisadores estudados, além de avaliar a perda de carbono dos suportes quando submetidos à atmosfera redutora. Para tal, foi utilizado sistema similar ao apresentado na Figura 3.1, porém neste caso os gases gerados no processo foram alinhados a um detector de massas modelo D-35614 Asslar da Pfeiffer Vacuum.

Após carregada no reator, a amostra foi mantida a 30°C durante 4 horas para estabilização dos sinais referentes aos íons estudados, no caso, m/z = 2 (H₂), 16 (CH₄) e 18 (H₂O). A vazão de H₂ foi controlada em 100 ml.g⁻¹_{amostra}. Após o tempo de estabilização a amostra foi aquecida até 1000°C numa taxa de 1°C.min⁻¹ e os sinais monitorados foram armazenados.

3.4.5 Quimissorção de CO

A utilização da técnica de quimissorção de CO teve como objetivo quantificar os sítios ativos dos catalisadores utilizados no estudo. Os ensaios foram realizados no mesmo equipamento onde as análises de TPR foram executadas. Após a redução dos óxidos suportados através da técnica de TPR, onde foi empregada a temperatura de 650°C, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente através de fluxo de He na vazão de 50 mL.min⁻¹. Após estabilização dos sinais monitorados no espectrofotômetro de massas, principalmente o m/z=28, foram injetados pulsos de uma mistura gasosa de 5% (v/v) CO/ He de um dado volume de loop (2,39 mL). A análise foi encerrada depois de observada estabilização do sinal de CO, traduzido pela obtenção de 3 picos consecutivos como mostra a Figura 3.2.

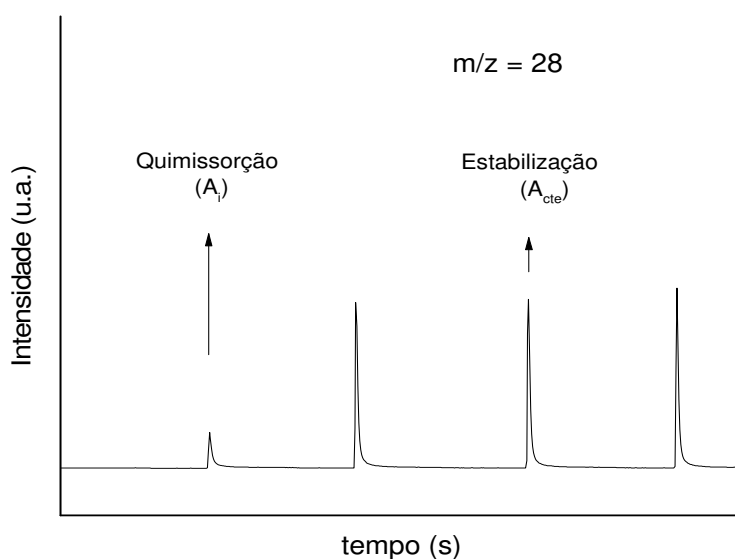


Figura 3.2 – Perfil do sinal de CO durante quimissorção de CO.

A quantidade de sítios ativos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) foi calculada pela equação 3.2:

$$CO_{total} = \frac{n_{CO_{loop}}}{m} \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}}\right) 10^6 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Sendo:

N_{inj} = número de pulsos injetados

A_i = área de pico “i”

A_{cte} = média das áreas constante dos picos

m = massa da amostra

n_{COloop} = quantidade de matéria de CO no loop calculada pela equação de estado do gás ideal.

3.4.6 Dessorção à temperatura programada de CO

Os catalisadores foram submetidos a análise de TPD de CO com o objetivo de avaliar a interação entre a molécula de CO e os sítios ativos. O perfil de TPD gerado permite que sejam avaliadas a força e natureza dos sítios existentes. Após análise de quimissorção de CO, a dessorção foi realizada aquecendo-se a amostra até 1000°C numa taxa de 15 °C/min e vazão de He de 50 mL.min⁻¹. O sinal do CO ($m/z=28$) foi monitorado continuamente durante toda a análise.

3.4.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para obtenção do grau de organização das estruturas carbonáceas dos suportes. Os ensaios foram conduzidos no CENPES. A análise foi realizada no Espectrômetro DXR Raman Microscope de fabricação da Thermo Fisher, utilizando objetiva de 10 x. Um laser de 780 nm e potência de 100 mW foi utilizada como fonte de excitação.

3.4.8 Fluorescência de raios-X (FRX)

As composições químicas dos catalisadores virgens e gastos (após reação) foram analisadas por FRX utilizando espectrômetro da PANalytical modelo Magix Pro no CENPES. Os resultados foram obtidos em percentagem mássica, e no caso do fósforo e níquel, foram utilizados para o cálculo do teor de fase ativa presente no catalisador.

3.4.9 Análise termogravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica teve como objetivo avaliar as alterações de propriedades físico-químicas dos suportes e catalisadores com a variação de temperatura. No caso da análise termogravimétrica (TG), observa-se a variação da massa da amostra de interesse com a temperatura. A curva DTG representa a derivada da perda de massa e auxilia na definição do início e fim de um evento de perda de massa.

As análises foram realizadas no analisador simultâneo TG/DTA, SDTQ600, da TA Instruments no CENPES. As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 700°C em atmosfera inerte (N₂), sendo então aquecida até 1000°C em atmosfera oxidante (ar) a uma vazão de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.5 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos de hidrodessoxigenação foram realizados no CENPES em um reator Parr de volume útil de 70 ml (Figura 3.3). O limite máximo de condições operacionais é de 300°C e 200 bar. O monitoramento e controle da temperatura e da agitação foi realizado através do supervisorio Spec View 2.5. A alimentação de H₂ (White Martins, pureza 99,9%) foi feita por cilindro e a pressão do reator foi ajustada por uma válvula reguladora de pressão e monitorada por manômetro tipo Bourdon. O reator foi dotado de válvula de alívio para abertura a 150 bar.

Foi utilizado como carga um bio-óleo produzido pela empresa BTG-BTL (Enschede-Holanda) a partir da pirólise térmica da madeira de pinho, a uma temperatura de 500 °C e utilizando reator tipo cônico e leito de areia. O bio-óleo foi armazenado sob refrigeração e sua viscosidade foi analisada regularmente para avaliar se houve degradação do material. Antes de cada teste o bio-óleo foi retirada da câmara fria, deixado em repouso até que atingisse a temperatura ambiente e agitado.

A quantidade de bio-óleo utilizada em cada teste foi em torno de 35 g. A massa de catalisador utilizada foi de 1,75 g, correspondendo a 5% da massa de bio-óleo. A escolha da relação da massa de catalisador/bio-óleo, assim como da duração dos testes, que foi de 4 horas, foi feita a partir da compilação de diversos trabalhos obtidos na literatura utilizando sistemas similares [8,102–104]. No caso dos testes em branco,

utilizando apenas o suporte, foi carregada uma relação de sólido/bio-óleo de 3,5%, o que correspondente a massa do suporte utilizado nos testes catalíticos.

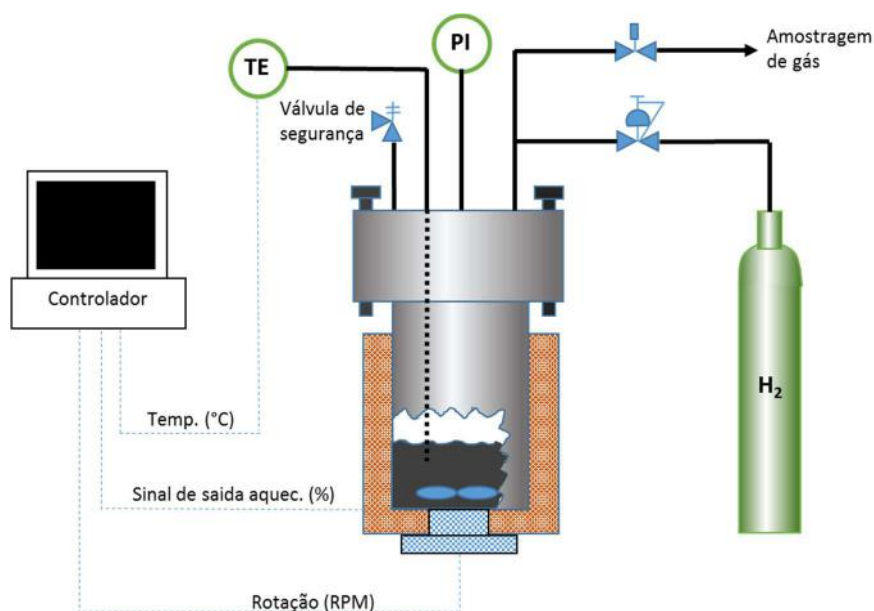


Figura 3.3 – Esquema representativo do reator em batelada utilizado nos testes de hidrotratamento.

3.5.1 Procedimento para carregamento do reator e realização dos testes

Após a etapa de redução do precursor no reator de quartzo (onde são realizadas as etapas de calcinação e redução), a massa de catalisador resultante é obtida pela diferença entre a massa do reator carregado e a massa do reator vazio. O reator de quartzo é então transferido para uma câmara seca inertizada com N₂ (Figura 3.4) no CENPES, para evitar o contato do catalisador com o ar e consequente oxidação. O reator Parr e o bio-óleo previamente pesados também são transferidos para a câmara. Após 30 minutos de purga da câmara com N₂ para remoção de oxigênio residual, o catalisador é então transferido para o reator e em seguida o bio-óleo.

Após o reator ser instalado na fornalha, é realizado teste de estanqueidade na pressão do experimento e em seguida é realizada uma sequência de três purgas com hidrogênio (a uma pressão de 30 bar) para eliminação de oxigênio do reator. A agitação

(700 RPM) é então ativada e o reator é pressurizado até pressão de 30 bar. O aquecimento é iniciado obedecendo a uma taxa de $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após atingida a temperatura de reação, a pressão é elevada até atingir a pressão parcial de hidrogênio do teste. Ao final de 4 horas de teste, a agitação, o aquecimento e alimentação de H_2 são cessados e o reator é imerso em sucessivos banhos de água fria até que a temperatura atinja em torno de 50°C . Depois do resfriamento, é realizada amostragem do gás em saco de PVC (8" x 16"). Após manobra de amostragem, o reator é totalmente despressurizado e o produto final é então deixado em repouso por no mínimo 12 horas a fim de permitir a separação de fases (aquosa e orgânica).

Para simular o processo em duas etapas de hidrogenação, após o término das primeiras 4 horas de reação, o reator foi aquecido até a temperatura da segunda etapa, a uma taxa de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Depois de 4 horas, o teste foi finalizado da mesma forma como foi descrito anteriormente, assim como a amostragem de gás. Procedimento similar foi adotado por ELKASABI *et al.* [103] para execução de experimentos em batelada, simulando duas etapas de hidrogenação.



Figura 3.4 – Câmara seca para carregamento do catalisador e bio-óleo no reator.

3.5.2 Descarregamento do reator e recuperação do catalisador

Depois de obtida a massa do reator carregado com o produto, a fase aquosa (menos densa) é transferida para um frasco e pesada. A massa do bio-óleo ou fase orgânica é

obtida pela diferença entre a massa total do reator após o teste e as massas da fase aquosa, do catalisador e do agitador.

Após descarregamento da mistura do bio-óleo e catalisador (denominado de “borra”), o reator é lavado com acetona P.A (Sigma-Aldrich), gerando uma corrente chamada de efluente de lavagem. A borra é então misturada com o efluente de lavagem. O volume resultante desta mistura é então filtrado sob vácuo utilizando uma membrana de PTFE 0,45 μm . O catalisador retido na membrana é então recuperado por um processo de extração líquido-sólido com acetona utilizando um extrator Soxhlet. A diferença entre a massa de catalisador obtida na extração e a massa de catalisador carregada no reator, é considerada como produção de coque. A corrente filtrada sob vácuo é submetida a um processo de secagem a temperatura ambiente utilizando fluxo de N_2 . Esta etapa é realizada até que a massa de bio-óleo seja atingida. Esta massa é obtida pela diferença entre a massa de bio-óleo resultante do teste e as perdas, ou seja, a massa de borra residual no reator e a massa de coque. Procedimentos similares utilizando lavagem com acetona foram adotados em diversos trabalhos na literatura [8,103–105]. No caso dos testes em branco sem uso de catalisador ou suporte, a amostra da fase orgânica foi retirada sem a necessidade de lavagem do reator com acetona.

3.5.3 Planejamento dos testes catalíticos

Tomando como base os limites operacionais do sistema catalítico, foi selecionada a temperatura de 150°C para os testes de HDO brando e a de 250°C para o HDO severo. Para os testes em duas etapas, o HDO a 150°C foi utilizado como etapa de estabilização e o HDO a 250°C como etapa de acabamento. A Figura 3.5 exibe um desenho esquemático do planejamento experimental. No HDO a 150°C foram testadas as pressões de 50, 75 e 100 bar com o objetivo de avaliar o efeito da pressão parcial de H_2 nos produtos finais. Nos testes a 250°C e em duas etapas foram utilizadas as pressões no qual foram obtidos os melhores resultados em termos de desoxigenação do bio-óleo. Os melhores sistemas catalíticos (catalisador/pressão) em cada etapa foram selecionados para comparação com dois catalisadores comerciais. O Ru/C é amplamente utilizado em estudos de HDO de bio-óleo e tem apresentado resultados promissores na remoção de oxigênio das cadeias do bio-óleo [4,70,106]. O NiMo/Al₂O₃ foi escolhido como referência ao HDT convencional, e neste caso é geralmente utilizado para hidrotreatamento

de nafta de coqueamento retardado de resíduo de vácuo. A Tabela 3.1 exibe as informações básicas dos catalisadores. Ambos os materiais foram fornecidos prontos para uso segundo os respectivos fabricantes.

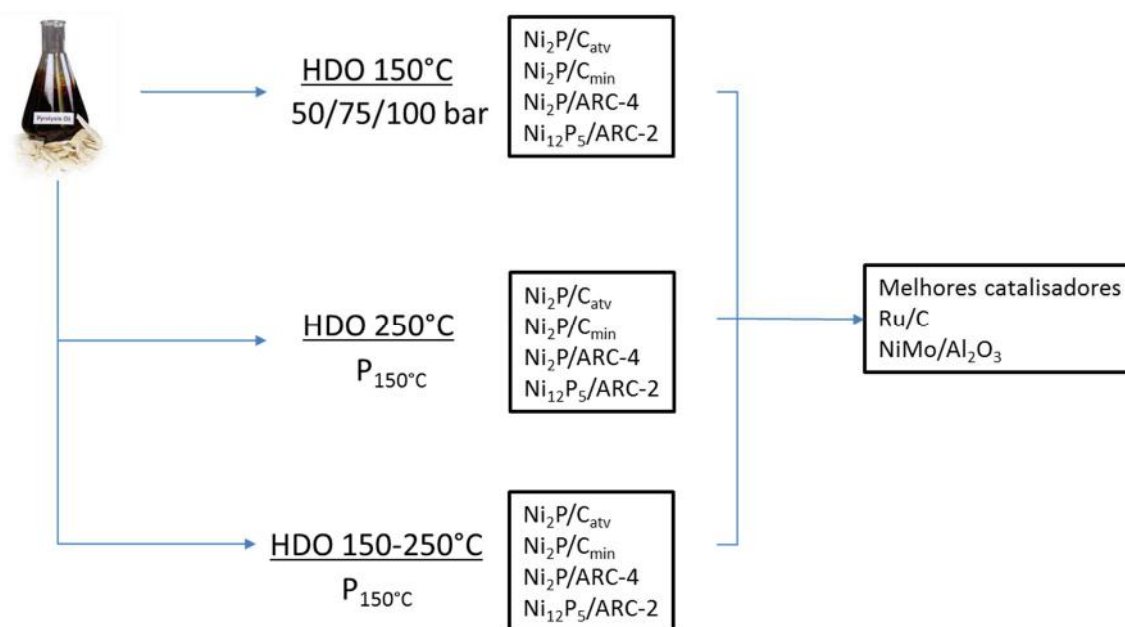


Figura 3.5 – Planejamento experimental dos testes catalíticos.

Tabela 3.1 – Informações dos catalisadores comerciais.

Catalisador	Teor de metal	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (m ³ /g)
Ru/C	5% de Ru	846	0.28
NiMo/Al₂O₃ (pré-sulfetado)	11% de Mo, 4% de Ni	211	0.03

3.5.4 Cálculo dos erros experimentais e de desempenho do processo

Os intervalos de confiança para a média dos rendimentos dos produtos foram calculados através da distribuição t-Student. Foi realizada uma tréplica de uma

determinada condição operacional e considerou-se assim que os erros de cada variável foram iguais e constantes ao longo de toda região experimental.

Adotando um nível de confiança de 95% e tendo-se um grau de liberdade (N) igual a 2, obtiveram-se através do software Statística® valores de $t_1 = 4.3$ e $t_2 = -4.3$. Este resultado foi utilizado para cálculo dos intervalos de confiança da média (μ), como mostra a equação 3.3.

$$\bar{X} - 4,3 \frac{s}{\sqrt{N}} < \mu < \bar{X} + 4,3 \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Para cálculo da média e do desvio padrão amostral foram utilizadas respectivamente as seguintes equações (3.4 e 3.5):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Uma das ferramentas bastante utilizadas na literatura para avaliar o desempenho do processo de hidrodesoxigenação do bio-óleo é o grau de desoxigenação (%DO). Este indicador expressa a razão entre a massa de oxigênio removida durante o processo de HDO e a massa de oxigênio da carga (Eq. 3.6). O erro experimental para este indicador também foi calculado pela distribuição t-Student.

$$\%DO = \frac{\text{oxigênio na carga (g)} - \text{oxigênio no produto (g)}}{\text{oxigênio na carga (g)}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

3.6 CARACTERIZAÇÃO DA CARGA E PRODUTOS

3.6.1 Análise elementar

As amostras da fase aquosa e bio-óleos foram analisadas no CENPES em equipamento ThermoFinnigan FLASH EA1112 baseado no método ASTM D 5291. O teor de oxigênio foi determinado por diferença como mostra a Equação 3.7.

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N \quad (\text{Eq. 3.7})$$

3.6.2 Teor de água

As análises de teor de água das fases aquosas e dos bio-óleos foram realizadas no CENPES, empregando titulação Karl Fischer utilizando o equipamento 702KFS Titrimo, fabricado pela Metrohm de acordo com o método Karl Fisher volumétrico (ASTM E-203/01).

3.6.3 Análise termogravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica teve como objetivo avaliar as alterações de propriedades físico-químicas dos bio-óleos com a variação de temperatura. No caso da análise termogravimétrica (TG), observa-se a variação da massa da amostra de interesse com a temperatura. A curva DTG representa a derivada da perda de massa e auxilia na definição do início e fim de um evento de perda de massa.

As análises foram realizadas no analisador simultâneo TG/DTA, SDTQ600, da TA Instruments no CENPES. As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 700 °C em atmosfera inerte (N₂), sendo então aquecida até 1000 °C em atmosfera oxidante (ar) a uma vazão de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.6.4 Acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação com KOH utilizando equipamento 905 Titrimo, fabricado pela Metrohm de acordo com o método utilizado para derivados de petróleo (ASTM D 664). Foi utilizado como solvente a mistura de isopropanol, tolueno e água. Os ensaios foram conduzidos no CENPES.

3.6.5 Caracterização química da carga e dos produtos do hidrotreatamento do bio-óleo

A identificação dos compostos presentes nos bio-óleos hidrogenados e na carga foi realizada utilizando a técnica de cromatografia a gás acoplada a um detector de

espectrometria de massas (GC/MS). As amostras foram preparadas para injeção no equipamento da seguinte forma: pesou-se em balança analítica aproximadamente 90 mg de amostra, adicionou-se 15 microlitros da solução de tolueno deuterado e avolumou-se com acetona para volume final de 1,5 mL. Foram utilizadas em cada injeção 0,2 µl de amostra correspondente a mistura do bio-óleo em acetona. As amostras foram injetadas em um cromatógrafo modelo Agilent HP 5975C XL equipado com uma coluna capilar VF-1701MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e em modo de injeção *splitless*. A temperatura do forno foi mantida a 40 °C por 30 segundos e então incrementada a uma taxa de 4 °C/min até 300 °C e mantida neste patamar por 5 minutos. O hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante de 1,0 mL.min⁻¹.

O tolueno deuterado foi utilizado como composto de referência para quantificação dos compostos, sendo adicionado em igual quantidade para todos os bio-óleos gerados. Os resultados foram apresentados como razão entre as áreas dos picos dos compostos de interesse e do tolueno deuterado, de forma a normalizar as áreas e possibilitar a comparação em função das razões de cada composto.

Os gases gerados no processo foram caracterizados utilizando um Micro GC da Agilent modelo 490 equipado com 4 colunas capilares (MS-5A, Porapack, 5 CB e Luminar) de 8 a 10m, para separação de H₂, O₂, N₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos até C₁₂. Os gases foram amostrados em saco de polietileno e injetados no equipamento através de compressor. Ambas as caracterizações (bio-óleo e gás) foram realizadas no CENPES.

4 Resultados

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARC, PRECURSORES E FOSFETO DE NÍQUEL SUPORTADO EM ARC

4.1.1 Preparo da ARC

A ARC foi preparada pelo método de impregnação úmida de uma solução de sacarose sobre a alumina e posterior calcinação a 800°C, conforme descrito na seção 3.1. Foi utilizada relação mássica sacarose/alumina de 0,74 para produzir uma ARC recoberta por 2 monocamadas de carbono (ARC-2) e outra de 1,48, para produzir uma ARC recoberta por 4 monocamadas de carbono (ARC-4). Ao final do processo, em ambos os casos foi obtido um sólido negro com aspecto característico de uma alumina recoberta por carbono como mostra a Figura 4.1.

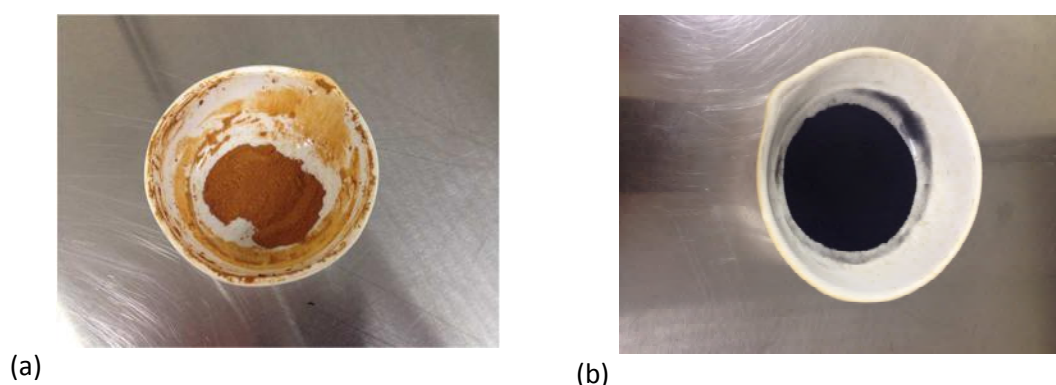


Figura 4.1 – Aspectos da alumina impregnada com sacarose (a) e ARC (b).

A Figura 4.2 apresenta os perfis e as derivadas das curvas de perda de massa dos materiais. As perdas de massa encontrada nas curvas de TGA representam a cobertura de carbono da ARC, considerando que a alumina não sofre processo de decomposição térmica durante a análise termogravimétrica. A diferença de perda de massa entre os materiais comprova a formação de espessura de camadas de carbono distintas. No caso da ARC-2 a cobertura de carbono correspondeu a 15% em massa do suporte, enquanto que na ARC-4 o valor encontrado foi de 23%. Este último valor está bem próximo do

valor teórico para 4 camadas de carbono, que seria de 26%, considerando o valor obtido para a cobertura de 2 monocamadas. Em ambos os casos a decomposição máxima ocorreu próximo a 540 °C, o que pode significar composições química similares entre as ARC, que segundo LUO *et al.* [101], no caso da sacarose, é composto provavelmente por olefinas e hidrocarbonetos poliaromáticos.

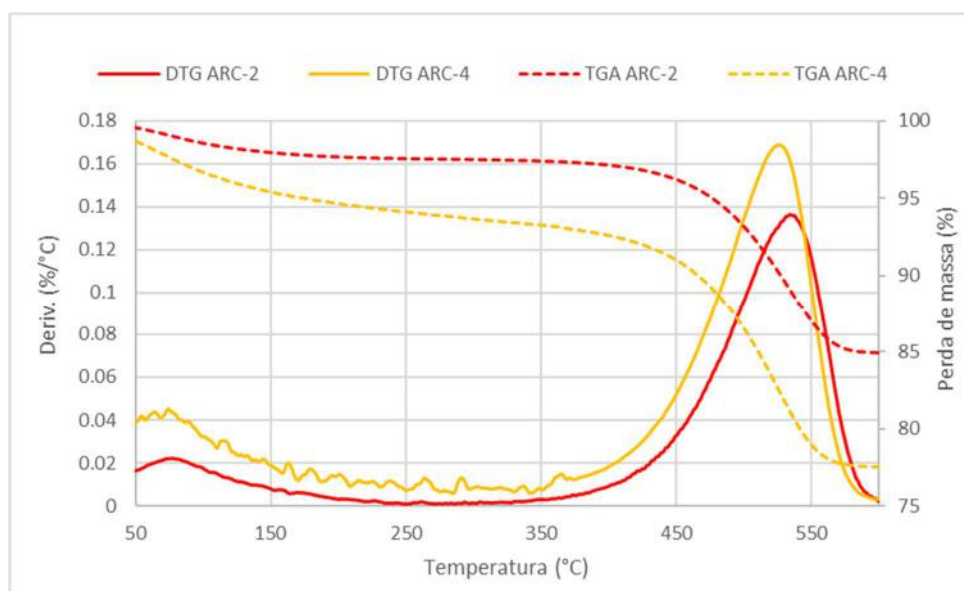


Figura 4.2 – Perfis e as derivadas das curvas de perda de massa da ARC-2 e ARC-4.

4.1.2 DRIFTS de CO₂

Com objetivo de avaliar a eficiência do recobrimento da alumina pelo carbono, as amostras calcinadas foram submetidas à análise de DRIFTS de CO₂. Na Figura 4.3 os picos bem definidos presentes no espectro da alumina a 1660, 1440 e 1228 cm⁻¹, correspondem às bandas características de espécies do tipo bicarbonato devido à adsorção de CO₂ na alumina. As ausências desses picos em ambas as ARC indicam que ocorreu o recobrimento total da alumina pelo carbono. Este fato, porém, não significa que o recobrimento com carbono não tenha impedido a interação entre o P e a alumina, já que resultados prévios do Núcleo de Catálise da COPPE (NUCAT) mostraram a formação da fase Ni₁₂P₅ no caso do uso de 2 monocamadas de carbono.

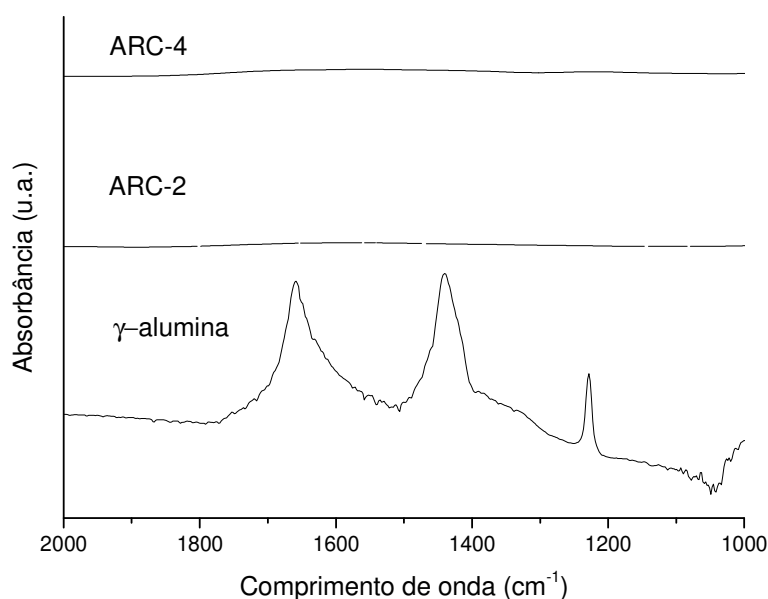


Figura 4.3 – Espectros de infravermelho na região entre 1000 e 2000 cm^{-1} das amostras de γ -alumina, ARC-2 e ARC-4.

4.1.3 Espectroscopia RAMAN

A Figura 4.4 apresenta o resultado de espectroscopia Raman para as amostras de ARC, onde se observa a presença de duas bandas: uma próxima a 1340 cm^{-1} e outra localizada em torno de 1600 cm^{-1} . Estes dois picos são comuns para diversas formas não cristalinas, amorfas e desordenadas de carbono. A largura, intensidades e dispersão destes picos variam para cada tipo de carbono [98]. A banda próxima a 1340 cm^{-1} , chamada de banda D, indica o grau de desordem da estrutura carbonosa. Já a banda G (próxima a 1600 cm^{-1}) é relacionada às redes de carbono com ligações do tipo sp^3 e sp , sendo característica de estrutura gráfitica altamente cristalina [107]. No caso do grafite, a banda G se situa em 1582 cm^{-1} , e o deslocamento observado para a ARC-2 e ARC-4, onde as bandas se situaram em 1600 e 1592 cm^{-1} respectivamente, pode ser relacionado, segundo LIN *et al.* [98], à presença de olefinas e estruturas poliaromáticas provenientes da pirólise da sacarose.

Uma forma de mensurar o grau de organização ou desordem da estrutura é pela razão entre as áreas das bandas D e G, sendo maior a organização quanto menor o valor de ID/IG. No caso da ARC-2 foi obtido valor de 1,65, enquanto que para a ARC-4 foi de

0,89, mostrando que o aumento da espessura da camada sobre a alumina levou a uma estrutura cristalina menos defeituosa. Em estudos conduzidos por ZHENG *et al.* [96] e WANG *et al.* [108] foi também relatado um maior ordenamento da estrutura cristalina ao incrementar o recobrimento da alumina por carbono.

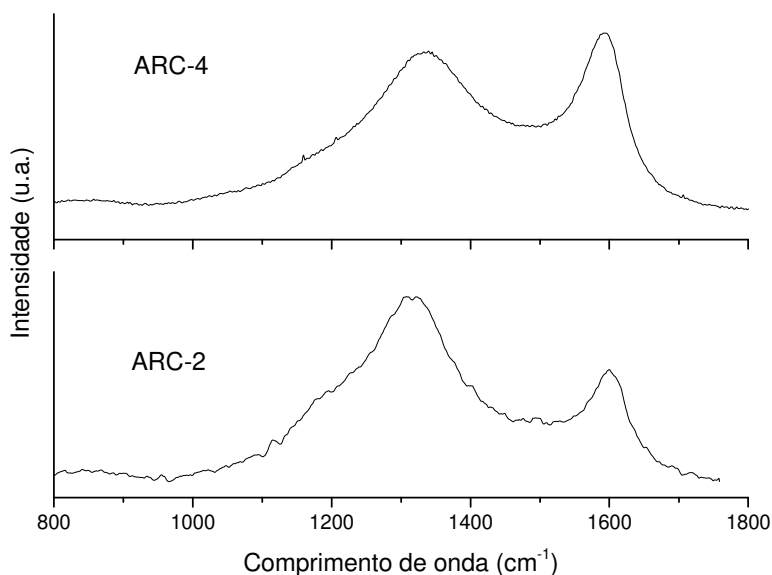


Figura 4.4 – Espectro Raman dos suportes ARC-2 e ARC-4.

4.1.4 Redução a temperatura programada acoplada ao detector de massas (TPR-MS)

Os suportes foram submetidos à etapa de TPR com objetivo de avaliar a perda de carbono por formação de metano (metanação). A Figura 4.5 mostra que ocorreu consumo do carbono na superfície da alumina para produção de metano a partir de 650 °C em ambos os materiais. A ocorrência de metanação a temperaturas abaixo de 650 °C poderia ser prejudicial na etapa de redução do fosfeto, ocasionando perda de massa do suporte. Este fato comprova que os dois materiais podem ser utilizados como suportes dos fosfetos de níquel para as condições de síntese aplicadas no presente estudo.

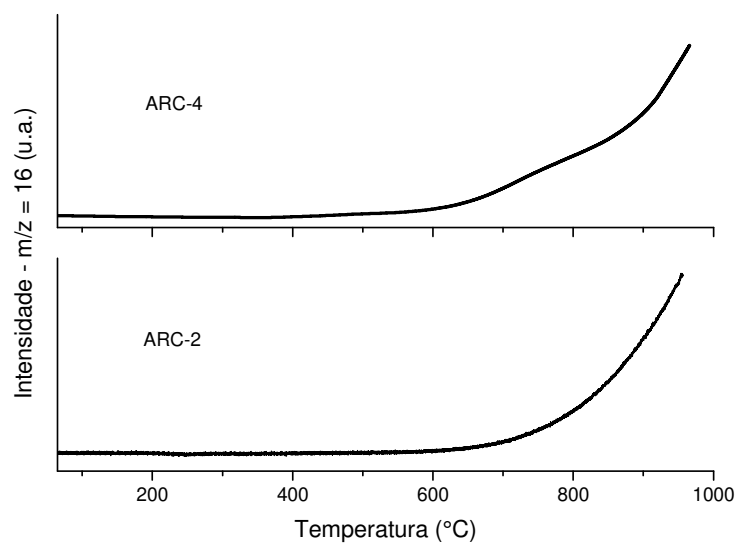


Figura 4.5 – Perfil de formação de CH₄ durante TPR dos suportes ARC-2 e ARC-4.

Após etapa de calcinação da ARC impregnada com sais de P e Ni, os precursores Ni_xP_yO_z/ARC-2 e Ni_xP_yO_z/ARC-4 foram submetidos à etapa de TPR com objetivo de avaliar a temperatura de formação dos fosfetos. Os perfis de redução exibidos na Figura 4.6 mostram a evolução da formação de H₂O na redução dos fosfatos a fosfetos. Em ambos os materiais foram obtidos perfis similares, mas com intensidade de picos diferentes. Foram observados um pico próximo a 100 °C (relacionado a água retida no material), um de grande intensidade em torno de 500 °C e outro de menor intensidade próximo a 830 °C. O perfil de TPR obtido na redução a fosfetos é governado pelas espécies dos óxidos presentes nos precursores. O pico formado entre 400 e 600 °C normalmente está relacionado com a redução de fosfatos de níquel [88]. Estudos utilizando suportes que apresentam fracas interações com a fase ativa, como sílica e carbono, também apresentam perfil de formação de fosfetos próximos a 500 °C [7,74,89]. Já a presença de um pico em 830 °C em ambos os suportes sugere que ocorreu interação do fosforo com a alumina para formação de AlPO₄ na etapa de calcinação, composto que necessita de elevadas temperaturas para ser reduzido a fosfetos. Resultados similares foram obtidos por LIU *et al.* [88] ao produzir fosfetos suportados em alumina. Contudo, relacionando o pico de formação do AlPO₄ e o que foi formado a 500 °C, fica claro que na amostra ARC-4 a formação de AlPO₄ foi relativamente menos intensa do que foi observado na amostra ARC-2. Isto pode ser um indicativo de menor perda de P e consequentemente uma maior efetividade para formação da fase Ni₂P sobre a ARC-4. O

aparecimento de um pico discreto a 370 °C somente no caso da ARC-2 é mais um forte indicio de que a interação P-Alumina possa ter ocorrido. Segundo OYAMA *et al.* [89] este perfil de TPR é típico de precursores com baixo teor de P, onde se encontra maior quantidade de espécies de óxidos e oxi-fosfatos de níquel, que são mais facilmente reduzidos do que os fosfatos de níquel.

Os resultados mostram que a escolha da temperatura de 650 °C para preparação dos catalisadores na etapa de TPR foi adequada, levando em consideração que os fosfetos foram formados próximos a 500 °C. O uso de temperaturas próximas 830 °C, que permitiriam a redução do AlPO_4 a fosfetos, além de ser muito elevada, levaria também a perda considerável de carbono por metanação (como mostrado na Figura 4.5), e possivelmente à sinterização da fase ativa.

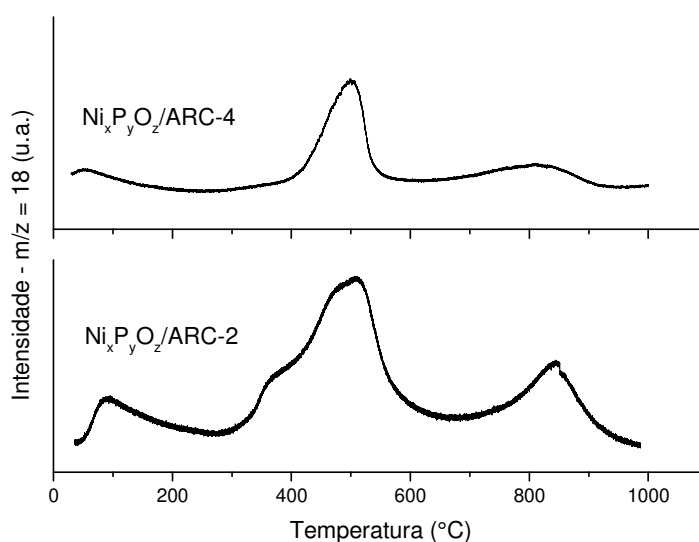


Figura 4.6 – Perfil de formação de H_2O durante o TPR dos precursores suportados em ARC.

4.1.5 Difração de raios X

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os difratogramas da alumina, ARC, precursores e catalisadores suportados em ARC. Em relação às ARC, os picos característicos da sacarose não foram identificados, indicando que a sacarose sofreu decomposição no processo de síntese do suporte. Observando-se as semelhanças entre o difratograma da alumina e os demais materiais, a presença dos picos característicos em $45,8^\circ$ e $66,9^\circ$ deixa

clara que a estrutura da alumina foi preservada tanto no processo de síntese das ARC quanto dos catalisadores. Este fato também permite afirmar que a fase $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ produzida é amorfa, já que somente picos característicos da alumina foram identificados nos precursores. Outros trabalhos demonstraram que os óxidos precursores de fosfeto de níquel são amorfos [43,74].

O difratograma do catalisador suportado em ARC-2 apresentado na Figura 4.7 mostra que foi produzida majoritariamente a fase deficiente em P (Ni_{12}P_5) sobre a ARC. Esta fase possui relação de P/Ni de 0,41, o que sugere que metade do fósforo utilizado na impregnação do suporte ($\text{P/Ni} = 0,8$) tenha sido perdido tanto por interação com a alumina, quanto também pela formação de PH_3 , que segundo observações feitas por OYAMA *et al.* [89], está relacionada com o mecanismo de formação dos fosfetos, sendo apenas observada quando se utiliza excesso de fósforo na preparação do catalisador. O resultado corrobora os dados apresentados no perfil de TPR (Figura 4.6) onde foram apresentados indícios de perda de fósforo por interação com alumina.

A presença de um pico característico do Ni metálico ($44,5^\circ$) comprova que ocorreu redução de óxidos de níquel presentes no precursor. Este fato reforça que parte do fósforo foi perdido, ficando inacessível para a formação de fostatos de níquel e levando consequentemente a formação de óxidos metálicos. Este fato está aderente com o perfil de TPR exibido na Figura 4.6, onde foi observado o pico de redução à temperatura próxima de 370°C .

A presença dos picos a 40° , 44° , 47° e 54° no difratograma do catalisador suportado em ARC-4 (Figura 4.8) atesta que a principal fase obtida sobre a ARC foi o fosfeto Ni_2P , indicando que o aumento da camada de carbono sobre a alumina foi eficiente no sentido de minimizar a perda de fósforo para formação de AlPO_4 . Todavia, ainda se observou a presença de um pico a 49° referente a fase Ni_{12}P_5 , o que comprova que ainda ocorreu pequena interação do P com a alumina. Os resultados estão de acordo com o que foi observado no perfil de TPR, onde foi obtida uma menor redução de fostato de alumínio a temperatura acima de 800°C quando comparado ao precursor suportado em ARC-2. Considerando que no presente estudo foi utilizada relação molar Ni/P = 0,8, é possível destacar a eficiência do uso do recobrimento da alumina quando comparado ao estudo realizado por SAWHILL *et al.* [94], onde só foi possível produzir a fase Ni_2P diretamente sobre alumina quando utilizadas razões P/Ni acima de 2. Como foi constatado

anteriormente, a presença da fase Ni_{12}P_5 na ARC-4 indica que a técnica DRIFTS de CO_2 não conseguiu detectar pequenas interações entre P e alumina.

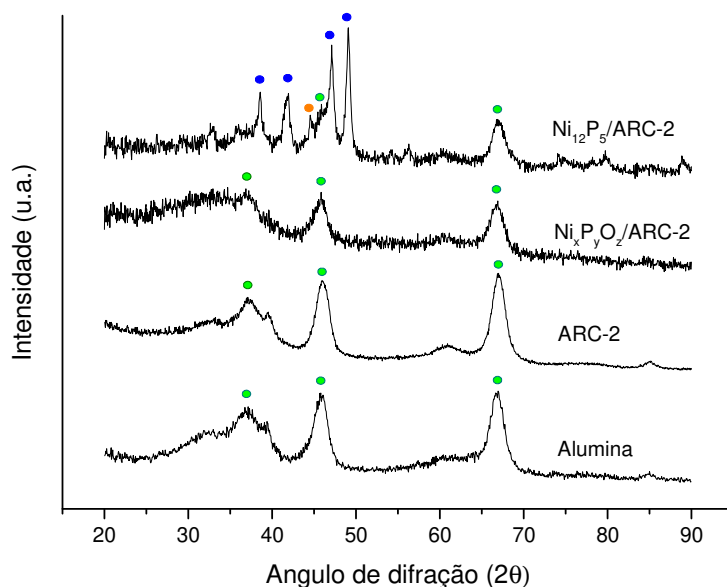


Figura 4.7 – Difratomogramas da alumina, ARC-2 e as amostras $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{ARC-2}$ e $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC-2}$: ● Ni_{12}P_5 (PDF#74-1381), ● γ -alumina (PDF#77-0396), ● Ni (PDF#04-0850).

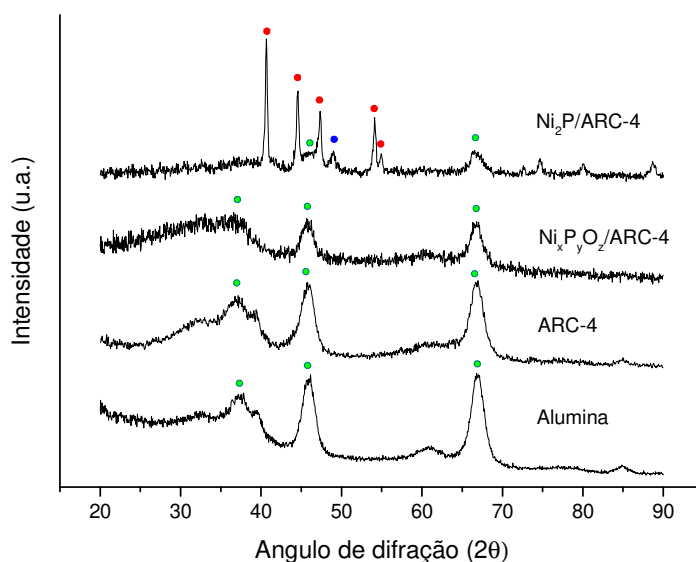


Figura 4.8 – Difratomogramas da alumina, ARC-4 e as amostras $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{ARC-4}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$: ● Ni_2P (PDF#74-1385), ● Ni_{12}P_5 (PDF#74-1381), ● γ -alumina (PDF#77-0396),

4.1.6 Fluorescência de raios X

A Tabela 4.1 apresenta a composição dos catalisadores suportados em ARC obtidos pela técnica de FRX. Os resultados das frações mássicas de cada elemento são expressos na forma de óxidos e os teores de P e Ni foram recalculados utilizando o valor do resíduo de calcinação obtido pela técnica de TGA. Os resultados mostram que o teor de fosfeto ficou abaixo do valor teórico esperado para as duas amostras, que seria de 30%. Considerando que os teores de fase ativa foram calculados assumindo que todo Ni estaria na forma de fosfeto, a maior contribuição para o erro da análise está no teor desse metal, isso porque não há perdas esperadas de Ni durante o processo de síntese do fosfeto, diferentemente do P, onde há perda inerente à produção do catalisador pela formação do gás PH_3 . Neste contexto, um erro maior é esperado para o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$, já que há a presença também da fase Ni_{12}P_5 , porém os cálculos foram realizados considerando apenas a fase Ni_2P . Todavia, para efeito de comparação entre os catalisadores, os resultados são válidos e permitem a conclusão que ambas as amostras apresentaram teores similares.

A técnica de FRX não é comumente utilizada para medir o teor de fosfeto na amostra, sendo a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) mais usual. Porém, dados obtidos em estudos que utilizaram esta técnica mostraram também desvios acima de 10% em relação ao de teor de fosfeto teórico [6,11,109].

Tabela 4.1 – Composição dos catalisadores por FRX.

Amostra	Ni (%p)	P (%p)	Ni_xP_y (%p)	Excesso de P (%p)
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-2}$	20,6	10,3	26,1	4,9
$\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC-4}$	19,8	8,6	24,1	3,6

4.1.7 Fisissorção de N_2

A Tabela 4.2 apresenta as propriedades texturais da alumina, ARC, precursores e catalisadores determinadas empregando-se fisissorção de N_2 a -196°C . Sendo o erro da

análise de 10%, as diferenças encontradas nos resultados de área específica entre as duas ARC e a alumina indicam que o recobrimento com carbono afetou as características texturais da alumina. Considerando que a área específica é a contribuição da área externa (representada por meso e macroporos) e a área de microporos, os efeitos produzidos na alumina foram distintos considerando cada suporte. No caso da ARC-2 pode-se considerar que essa diferença foi devido a microporosidade produzida pelo carbono na ARC, já que as áreas externas da ARC e alumina são estatisticamente iguais. No caso da ARC-4, o recobrimento adicional de carbono levou a um aumento da microporosidade quando comparada com a ARC-2 de 23 m²/g para 49 m²/g, o que significou a redução da área externa da alumina de 203 para 176 m²/g, sendo, portanto, estatisticamente distintas. Este fato sugere que parte dos mesoporos podem ter sido bloqueados pelo carbono.

Outros estudos envolvendo recobrimento de alumina por carbono também mostraram aumentos na área específica [98–100]. A formação de microporos está associada à microporosidade das estruturas carbonáceas formadas sobre a alumina após pirólise da sacarose [96,99]. A formação de camadas de carbono com presença de microporos pode justificar a interação entre partículas de fósforo e alumina, permitindo a formação de AlPO₄ na etapa de calcinação e a consequente produção da fase Ni₁₂P₅. No caso da ARC-4, a presença destes microporos também explicariam a presença da fase Ni₁₂P₅ no catalisador. Porém, neste caso, o aumento do número de camadas de carbono pode ter dificultado a difusão do fósforo na alumina, já que a presença desse fosfeto foi menor do que na ARC-2. A perda de P pode ter sido também influenciada pelo aumento da formação de PH₃ na etapa de TPR, já que o carbono tem caráter redutor.

A diminuição do diâmetro médio dos poros comprova que ocorreu recobrimento por meio de camadas de carbono da superfície dos poros e ainda possível bloqueio e/ou entupimento de alguns poros. Essa redução foi traduzida pelo decréscimo do volume de poros. No caso do recobrimento com 4 monocamadas, estes efeitos foram ainda mais pronunciados devido à maior quantidade de carbono na superfície da alumina.

Tabela 4.2 – Propriedades texturais da alumina, suportes, precursores e catalisadores.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Área específica de microporos (m ² /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Alumina	203	0,6	0	118
ARC-2	218	0,4	23	86
ARC-4	225	0,26	49	67
Ni _x P _y O _z /ARC-2	122	0,15	0	63
Ni _x P _y O _z /ARC-4	112	0,14	0	64
Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2	113	0,16	36	65
Ni ₂ P/ARC-4	110	0,12	56	62

Para análise dos resultados obtidos para o precursor Ni_xP_yO_z suportado em ARC, foi considerado que a área específica do precursor é a contribuição da área relativa da fração mássica do suporte, já que a fase Ni_xP_yO_z é amorfa como demonstrado nos resultados de DRX. Foi tomado como base de cálculo a fração mássica do suporte referente ao teor da fase ativa de cada catalisador. Sendo assim, a área específica e de microporos esperada do precursor Ni_xP_yO_z/ARC-2, assim como o volume de poros seriam em torno de 165 m²/g (=218 m²/g x (1-0,24)), 17 m²/g e 0,30 cm³/g, respectivamente. No caso do precursor suportado em ARC-4, os valores teóricos seriam de 166 m²/g, 36 m²/g e 0,19 m³/g. Comparando com os resultados obtidos de área específica e de volume poros, sugere-se que as características das duas ARC foram afetadas pela formação dos óxidos precursores, dado que todos os valores teóricos ficaram acima dos valores experimentais. O fato dos precursores não terem apresentado microporosidade, mostra que a ocorrência de bloqueio por partículas de fosfatos ocorreu também nos microporos. Este mesmo fato permite supor que as partículas de fosfatos de níquel formadas após a redução dos precursores estão localizadas também nos canais formados pela microporosidade das ARC, já que foram obtidas área específicas de microporos para os dois catalisadores.

Nas Figura 4.9 e 4.10 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção da alumina, ARC-2, ARC-4, precursores e catalisadores. Os formatos de todas as isotermas estão de acordo com a classificação da IUPAC, que são do tipo IV, indicando a presença de mesoporos. O ponto de inflexão presente a baixas pressões relativas corresponde à formação da monocamada. O efeito de histerese (associado à condensação nos poros) também é observado em todas as isotermas. A alumina apresentou isoterma bastante uniforme, podendo ser classificada como tipo H1, que segundo classificação da IUPAC, indica presença de poros cilíndricos e com estreita distribuição de tamanho. Observando a isoterma das duas ARC fica mais evidente a formação de uma nova estrutura de poros sobre a alumina no caso da ARC-4. Nota-se um aumento da histerese da isoterma de dessorção, assemelhando-se a histerese tipo H2, que é tipicamente observado em materiais porosos tendo redes de poros interconectados de tamanhos e formas progressivos [110]. O maior efeito da histerese na ARC-4 pode ser explicado pelo seu menor diâmetro médio de poros e menor volume de poros. O aparecimento de um ponto de inflexão entre $P/P_0=0,6$ e $0,8$, pode estar associado à formação de determinados tipos de poros, classificados como “potes de tinta” [99]. Esses poros são uma variação do poro cilíndrico, onde uma cavidade de maior diâmetro é fechada, enquanto outra de menor diâmetro é aberta.

A formação de óxidos, fostatos e fosfeto de níquel levou a uma alteração significativa na morfologia dos poros das ARC, dado o formato das isotermas serem distintos. Essas diferenças na morfologia entre o suporte e os precursores foram maiores para ARC-2, o que corrobora os dados de volume de poros e diâmetro médio de poros. Um aumento na histerese na isoterma em ambos os precursores pode ser explicado por um possível estreitamento da saída dos poros, levando a uma maior dificuldade na dessorção do N_2 . Ao se produzir as partículas de fosfetos, a histerese diminui no caso da ARC-2, se assemelhando ao da ARC, indicando que as partículas de fosfetos estão em grande parte presentes dentro dos poros do suporte. Os menores volumes de N_2 adsorvidos para os precursores e catalisadores estão de acordo com a redução do volume de poros quando comparado com os dois suportes.

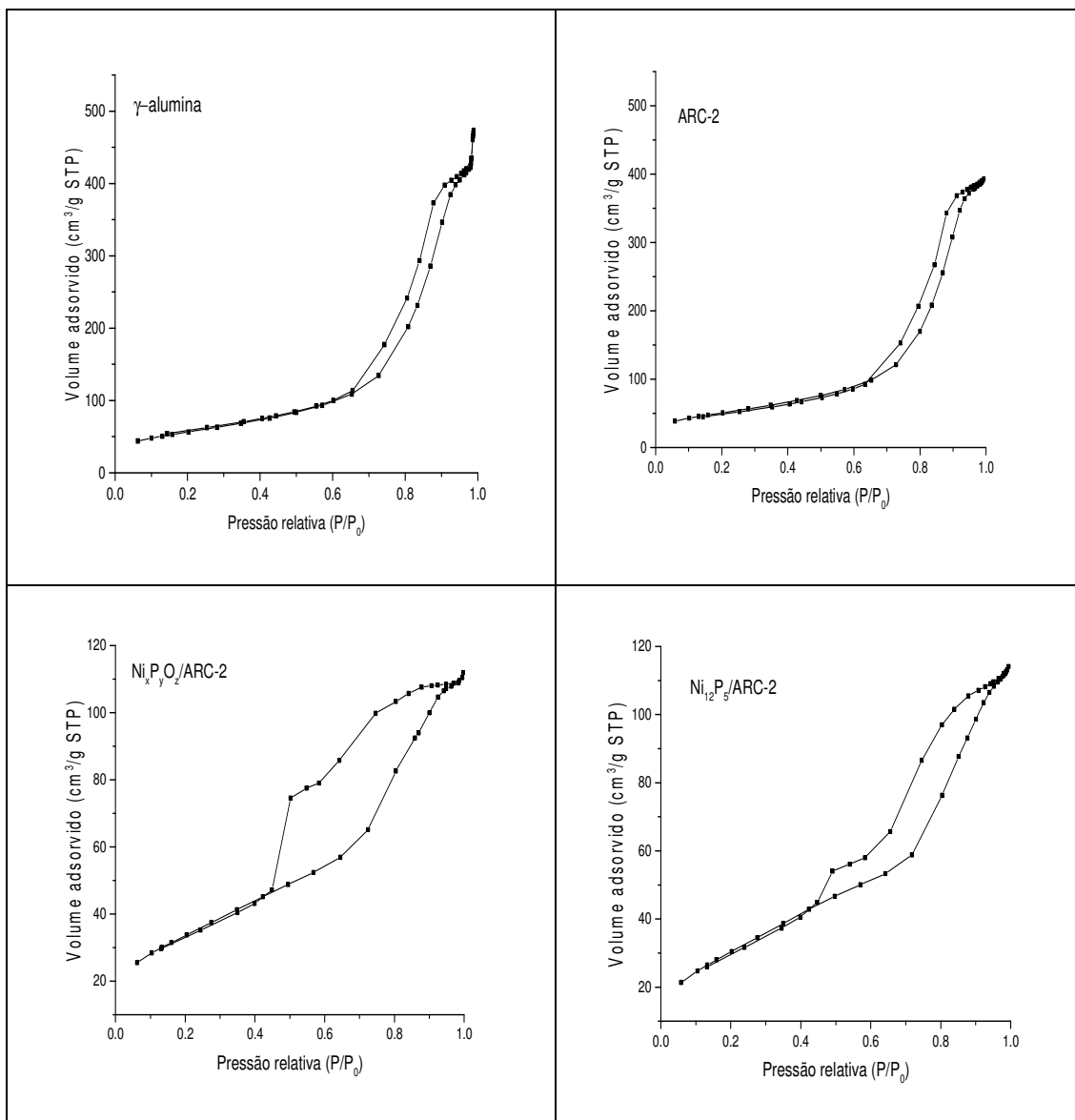


Figura 4.9 – Isotermas de adsorção e dessorção da alumina, ARC-2, precursor $Ni_xP_yO_z/ARC-2$ e catalisador $Ni_{12}P_5/ARC-2$.

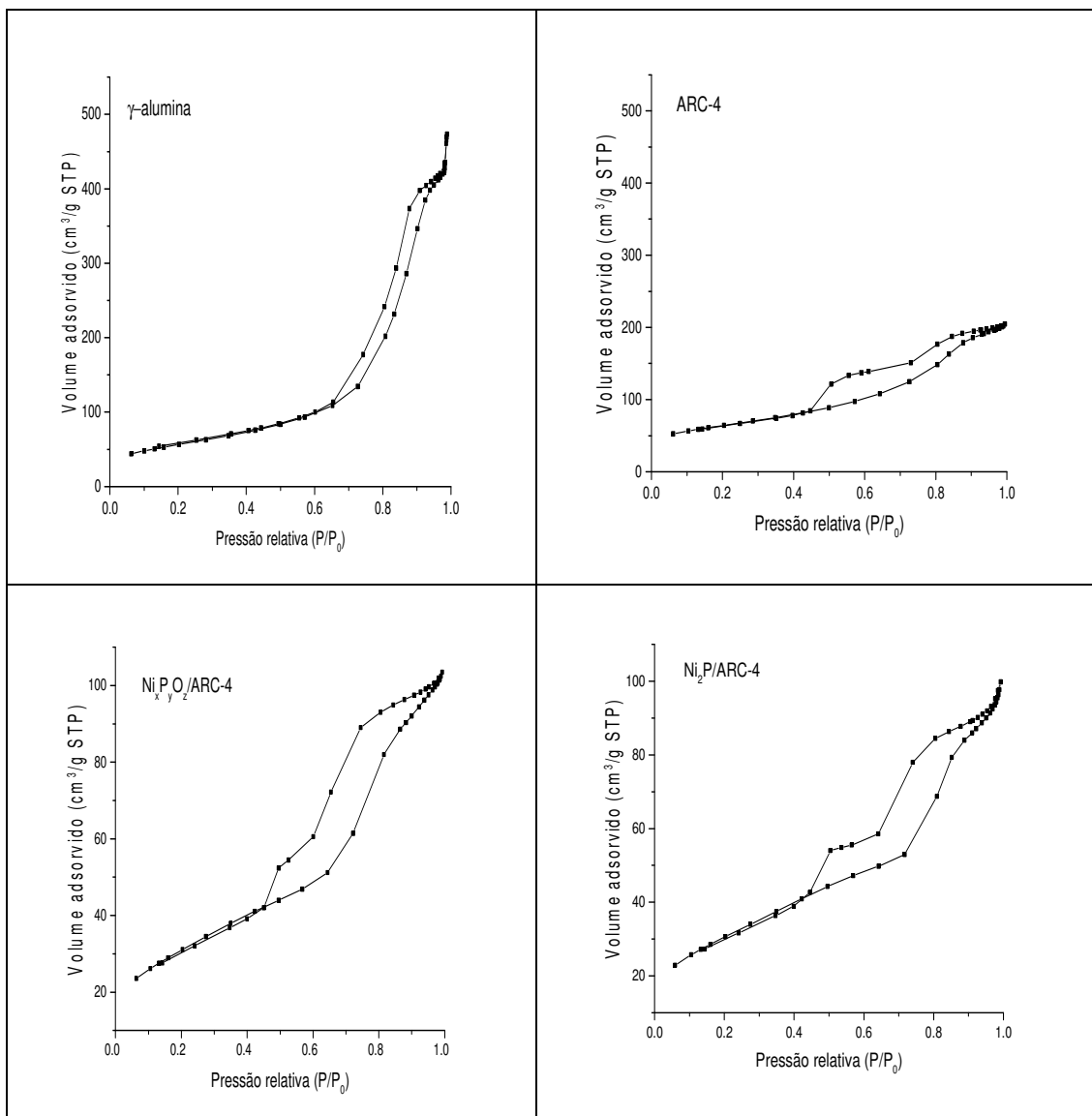


Figura 4.10 – Isotermas de adsorção e dessorção da alumina, ARC-4, precursor $Ni_xP_yO_z/ARC-4$ e catalisador $Ni_2P/ARC-4$.

4.1.8 Quimissorção de CO e TPD de CO

As quantidades de sítios ativos presentes nos catalisadores suportados em ARC estão relacionadas na Tabela 4.3. A amostra $Ni_{12}P_5/ARC-2$ apresentou valor ($32 \mu\text{mol/g}$) superior ao catalisador $Ni_2P/ARC-4$ ($26 \mu\text{mol/g}$). Estes resultados estão próximos dos valores obtidos por SHU e OYAMA [7] para fosfetos suportados em carvão, que ficaram entre 18 e $26 \mu\text{mol/g}$. É notável o valor quimissorvido pelo catalisador $Ni_{12}P_5/ARC-2$, considerando que esta fase é usualmente associada à baixa atividade quando comparada

a fase Ni₂P dado a sua deficiência em P (P/Ni = 0,41). O resultado obtido para a fase Ni₁₂P₅ foi superior também a diversos estudos utilizando Ni₂P suportado em outros materiais como sílica, alumina e MCM-41 [73,110,111]. Cabe ressaltar que alguns estudos mais recentes apontaram bons resultados em testes de HDO utilizando a fase Ni₁₂P₅, como por exemplo, no HDO do metil oleato [11] e no HDO do bio-óleo [112]. Apesar disso, poucas considerações foram feitas acerca do assunto pelo fato da fase Ni₁₂P₅ não ter sido o foco dos trabalhos citados.

A quantidade de CO adsorvido pelo catalisador é função de diversas variáveis, como por exemplo, teor de fase ativa incorporada, dispersão da fase ativa, tamanho de cristalito, entre outras. A Tabela 4.3 exibe também o tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer. Para os cálculos foram utilizadas as larguras da meia-altura dos picos mais intensos de difração de raios-X (Figuras 4.7 e 4.8), representados nos planos (111) a 40,6°, no caso do Ni₂P, e no plano (312) a 49°, no caso do Ni₁₂P₅. Os resultados mostram que a fase Ni₁₂P₅ apresentou menor tamanho de cristalito (16 nm) do que a fase Ni₂P (26 nm). SAWHILL *et al.* [94] também obteve menor tamanho de cristalito para a fase Ni₁₂P₅ suportada em alumina (15 nm) quando comparada ao catalisador Ni₂P/Al₂O₃ (22 nm). Considerando que os teores de fase ativa foram bem similares no presente estudo, o menor tamanho de cristalito do catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2 pode justificar uma maior quimisorção, já que está relacionado com uma maior dispersão da fase ativa sobre o suporte. Outros estudos na literatura estabelecerem uma relação inversamente proporcional entre o valor de CO quimisorvido e o tamanho de cristalito [6,7,113].

Tabela 4.3 – Quantidade adsorvida de CO e tamanho de cristalito para as amostras suportadas em ARC.

Amostra	μmol/g	Tamanho de cristalito (nm) ^a
Ni ₂ P/ARC-4	26	26
Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2	32	16

a – calculado pela eq. de Scherrer

Os resultados de TPD de CO (Figura 4.11) revelam que os catalisadores apresentaram perfis similares, onde foram obtidos um conjunto de picos de menor intensidade entre 79 e 290 °C e um pico de grande intensidade entre 746 e 760 °C. Os picos obtidos acima de 700 °C estão relacionados à decomposição de compostos superficiais presentes no carbono. Esta afirmação é corroborada pelo estudo feito por ALVARENGA [100], onde os resultados de TPD de CO em uma amostra de ARC com duas monocamadas de carbono (utilizando sacarose), não apresentaram picos à baixas temperaturas e apenas um pico próximo a 800 °C.

As superfícies de materiais carbonosos, como por exemplo carvões, são compostas por uma variedade de grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio, como lactonas, fenóis, quinona, carbonilas, ácidos carboxílicos, entre outros [114]. O perfil de decomposição destes compostos é apresentado na Figura 4.12, onde constata-se ao comparar com os resultados obtidos para os dois catalisadores do presente estudo, que a decomposição da sacarose produziu compostos como fenóis, carbonilados e quinonas. Segundo FIGUEIREDO e PEREIRA [114], materiais carbonosos com a presença destes compostos podem apresentar atividade catalítica para reações de desidrogenação oxidativa e desidratação de álcoois. Outro fato importante a se observar é que a relação entre a área do pico próximo a 750 °C e o grupamento de picos a temperaturas mais baixas foi maior para o catalisador Ni₂P/ARC-4, o que pode estar ligado à maior espessura da camada de carbono desse material.

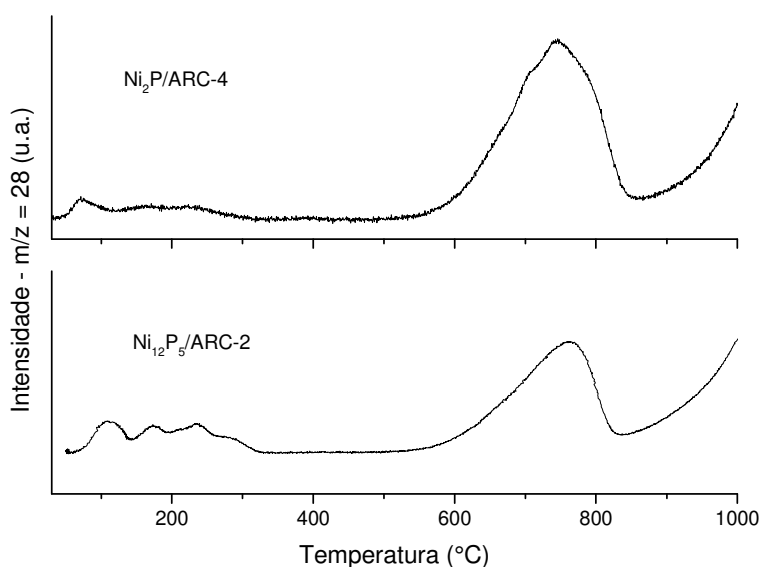


Figura 4.11 – Perfil do TPD de CO dos catalisadores Ni₁₂P₅/ARC-2 e Ni₂P/ARC-4.

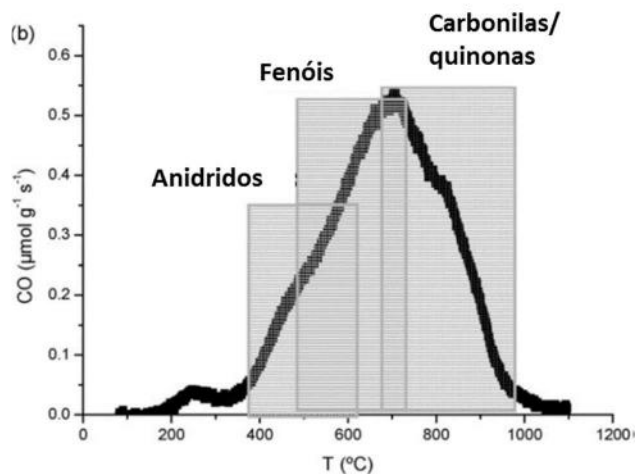


Figura 4.12 – Faixas de temperatura correspondente à evolução de CO a partir da decomposição de diversos tipos de grupos oxigenados (adaptado de FIGUEREIDO e PEREIRA [114]).

A presença dos picos a temperaturas mais baixas nos perfis de TPD de CO está relacionada com a força com que as moléculas de CO foram adsorvidas, permitindo dessa forma identificar a natureza de diferentes sítios ativos presentes no catalisador. OYAMA e LEE [115] propuseram através da técnica de EXAFS, a existência de dois tipos de sítios de Ni, organizados de diferentes formas na fase ativa Ni₂P:

- i. Ni(1), que apresenta uma estrutura quasi tetraédrica, onde o átomo de Ni é rodeado em sua vizinhança principal por 4 átomos de P e 8 átomos de P em sua vizinhança secundária;
- ii. Ni(2), que apresenta uma estrutura piramidal quadrada, onde o átomo de Ni é rodeado em sua vizinhança principal por 5 átomos de P e 6 átomos de Ni em sua vizinhança secundária.

Segundo FEITOSA *et al.* [6], estes dois tipos de sítios estão diretamente relacionados à força da ligação metal-CO. Os picos localizados em mais baixas temperaturas são relacionados aos sítios Ni(1), que são mais positivamente carregados e apresentam uma ligação mais fraca com as molécula de CO, enquanto que os sítios Ni(2) apresentam ligação mais forte com a molécula de CO, sendo necessária maiores temperaturas para dessorvê-la. A Figura 4.13 apresentam os resultados de TPD de CO dos dois catalisadores até 500 °C, permitindo uma melhor análise dos picos formados

nesta faixa de temperatura. O sinal $m/z = 28$ foi modelado utilizando uma função Gaussiana no software Origin®. Os dois primeiros picos observados no perfil de dessorção do catalisador Ni₂P/ARC-4 (a 76 e 160 °C) podem de ser relacionados aos sítios Ni(1) e Ni(2), respectivamente. Este resultado apresenta certa similaridade com o perfil obtido por FEITOSA *et al.* [6] para um catalisador Ni₂P/SiO₂, onde foi observado um primeiro pico entre 99 e 109 °C (Ni(1)) e outro entre 149 e 160 °C (Ni(2)). Porém, um terceiro pico é observado à 230 °C e neste caso pode ser em função da presença da fase Ni₁₂P₅, que foi identificada pelo DRX. Analisando o perfil de TPD do catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2, o mesmo pico a 230 °C é identificado, além de outro a 290 °C. Este fato sugere a presença de outros sítios de Ni, que neste caso apresentaria estruturas geométricas distintas daquelas que são características da fase Ni₂P, e que a julgar pelas temperaturas de dessorção mais elevadas, apresentariam ligações mais fortes com a molécula de CO. Adicionalmente, o fato dos dois primeiros picos estarem deslocados para temperaturas mais altas em relação ao Ni₂P/ARC-4, indica que estes não podem ser atribuídos a mesma coordenação dos sítios de Ni(1) e Ni(2).

OYAMA e LEE [115] associaram os sítios de menor número de coordenação (Ni(1)) à rota de desulfurização direta (DDS), enquanto que os sítios Ni(2) estaria relacionado às reações de hidrogenação (HYD). Analogamente, estes sítios poderiam ser associados aos mecanismos de DDO e HYD para as reações de HDO. Estas características podem significar diferentes comportamentos em relação aos mecanismos de reação envolvendo as fases Ni₂P e Ni₁₂P₅.

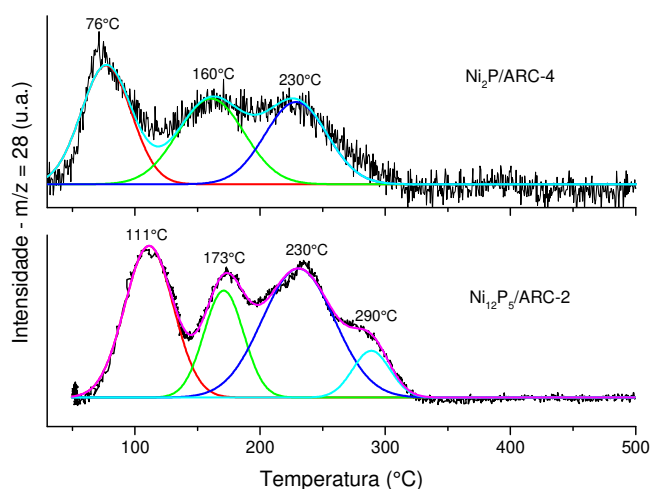


Figura 4.13 – Perfil do TPD de CO dos catalisadores Ni₁₂P₅/ARC-2 e Ni₂P/ARC-4.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES, DOS PRECURSORES E DOS FOSFETOS SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO E MINERAL

4.2.1 Termogravimetria e composição química

As composições químicas do carvão ativado e mineral foram avaliadas utilizando as técnicas de FRX e TGA. A análise termogravimétrica (Figura 4.14) mostrou que o carvão mineral possui elevada quantidade de inorgânicos (23,9 %) quando comparado ao carvão ativado (0,50 %). A Tabela 4.4 apresentam os resultados de FRX em relação às massas totais dos suportes. O carvão ativado possui quantidades insignificantes de elementos como Ca, Si e K (< 0,08 %), enquanto que o carvão mineral apresenta quantidades relativamente elevadas de Si, Al, S e Fe (entre 1 e 4,38 %). Estes metais presentes nas cinzas do carvão mineral são encontrados na forma de óxidos, como Fe₂O₃, Al₂O₃ e SiO₂, sendo estes dois últimos em maior abundância.

Tabela 4.4 – Teor dos elementos químicos (%p) presentes no carvão ativado.

Analito	C_{atv}	C_{min}
Ca	0.08	0.76
Cl	0.06	-
Si	0.04	4.78
K	0.03	0.86
Al	0.03	2.39
S	0.03	1.60
Fe	-	1.00
Ti	-	0.36

Os diagramas de TGA também apontam diferenças significativas em relação ao perfil de perda de massa em função da temperatura. A perda de água é mais expressiva para o carvão ativado, sendo 15% contra 8% do carvão mineral, resultado esperado dado a maior área superficial do carvão ativado. O carvão ativado se mantém estável até temperatura próxima a 700 °C (sob atmosfera inerte), com apenas 2,7% de perda de massa a partir de 100 °C. Já o carvão mineral apresenta expressiva perda de massa entre 450 e 700°C (15%). Estes resultados podem significar a presença de diferentes grupos funcionais na C_{min}, quando comparada ao C_{atv}.

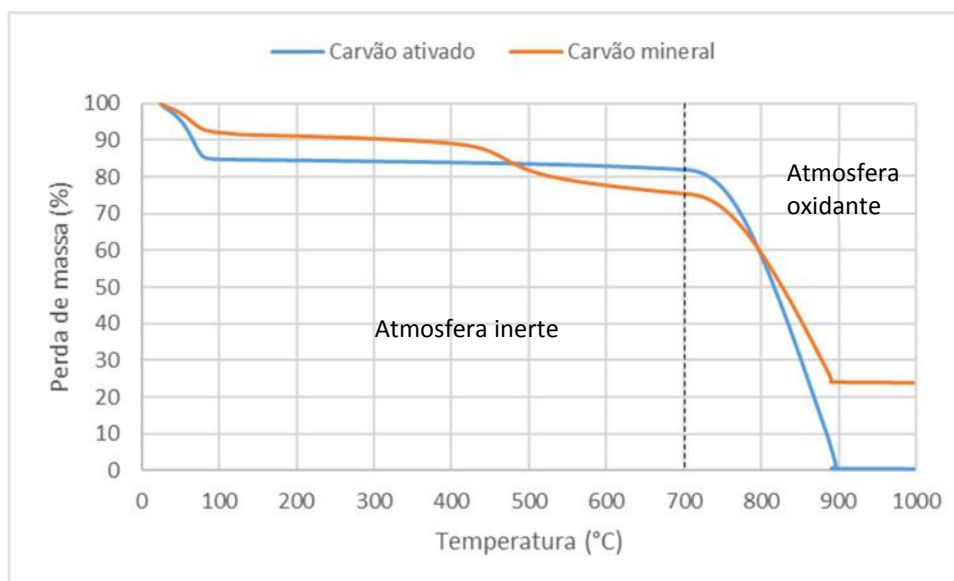


Figura 4.14 – Gráfico de TGA para o carvão ativado e carvão mineral.

4.2.2 Espectroscopia RAMAN

A Figura 4.15 apresenta os resultados de Raman para as amostras C_{atv} e C_{min} , onde se observa a presença de duas bandas: uma próxima a 1340 cm^{-1} e outra localizada em torno de 1600 cm^{-1} , típicos de estruturas carbonosas. O carvão ativado apresentou a razão ID/IG de 1.58, semelhante a ARC-2, indicando que os materiais apresentam grau de organização da estrutura carbonosa similar. Já o carvão mineral apresentou picos nas bandas D e G com baixa resolução, o que pode ter sido causado pela fluorescência dos contaminantes presentes na amostra. Por este fato, o cálculo da razão ID/IG (2.63) pode apresentar erros, entretanto a grande largura dos picos pode ser também um indicativo de menor organização da estrutura comparada com os outros suportes.

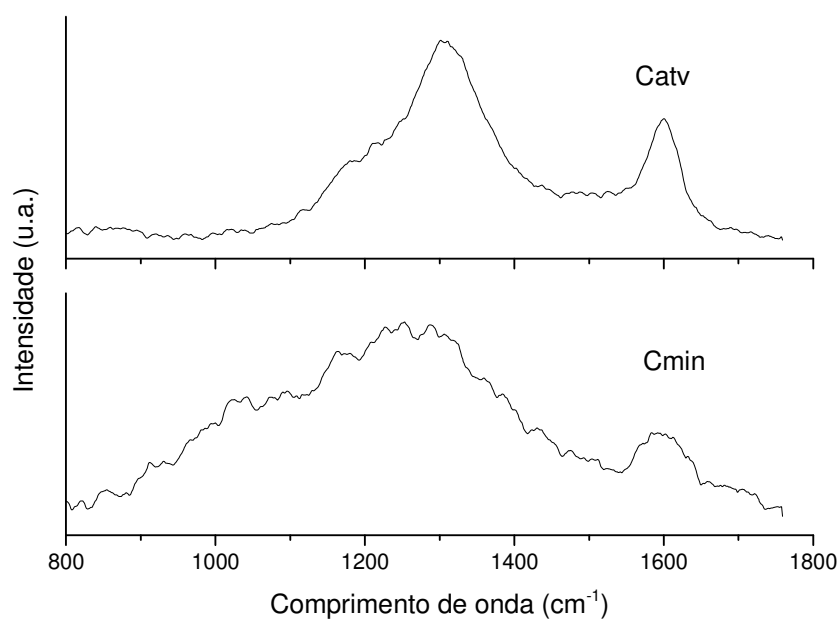


Figura 4.15 – Espectroscopia RAMAN dos suportes C_{atv} e C_{min} .

4.2.3 Redução a temperatura programada acoplada ao detector de massas

Os suportes foram submetidos à etapa de TPR com objetivo de avaliar a perda de carbono por formação de metano. A Figura 4.16 mostra que no caso do carvão ativado ocorreu consumo do carbono para produção de metano a partir de 700 °C, indicando que este material é estável termicamente nas temperaturas utilizadas na síntese do fosfeto. Porém no caso do carvão mineral, a partir de 400 °C ocorre o início do processo de metanação, o que pode significar maior perda de massa do suporte na etapa de redução dos fosfatos a fosfetos.

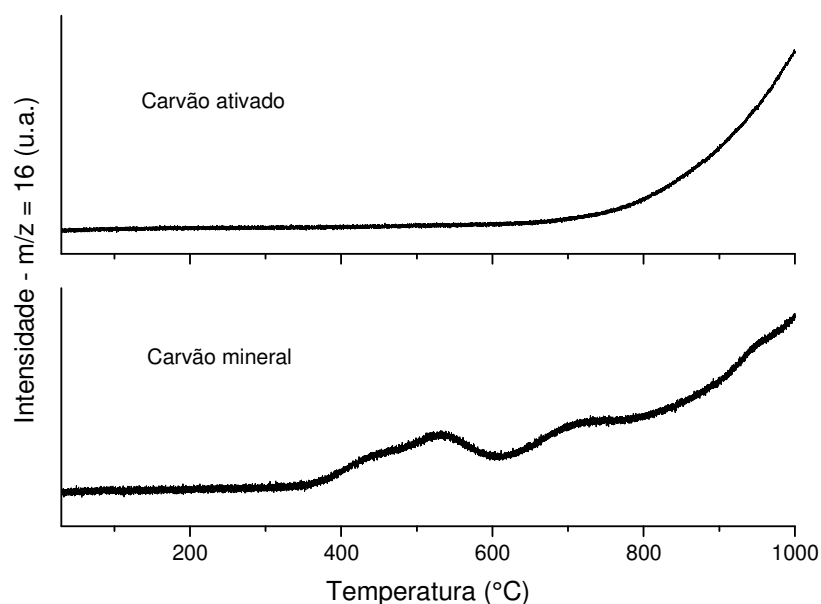


Figura 4.16 – Perfil de formação de CH_4 durante TPR do carvão ativado e mineral.

Os precursores $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{atv}}$ e $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{min}}$ foram submetidos à etapa de TPR com objetivo de obter o perfil de temperatura para formação dos fosfetos. A Figura 4.17 mostra que ambos os materiais apresentaram picos de formação de fosfetos próximos a 500°C , igualmente ao observado com as ARC. Porém, a presença de outros picos de formação de água, um em torno de 403°C , no caso do $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{atv}}$ e outro mais intenso em torno de 587°C , no caso do $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{min}}$, evidenciam diferenças significativas com as ARC. Em relação ao precursor suportado em C_{atv} , perfis de TPR similares foram encontrados em outros estudos na literatura para fosfeto de níquel suportado em carbono ativado. SHU e OYAMA [7] atribuíram a presença de dois picos às baixas razões P/Ni, mesmo utilizando razão $\text{P/Ni} = 1$. Segundo os autores, o primeiro pico seria caracterizado pela redução de espécies NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que por não contarem com ligações P-O (termodinamicamente mais estáveis), são mais fáceis de serem reduzidas do que os fosfatos. O segundo pico seria característico de redução das espécies fosfatos. FEITOSA *et al.* [6] preparou fosfetos de níquel em carbono com mesma razão P/Ni do presente estudo e também obteve perfil de redução de fosfetos em carbono com múltiplos picos. Os autores atribuíram este fenômeno a formação sequencial de camadas de fosfatos reduzidos, o que dificultaria a difusão do hidrogênio a camadas mais internas, gerando assim outros picos de maior temperatura. Uma outra hipótese foi levantada por YANG *et*

al. [11], que sugeriu que o Ni metálico produzido inicialmente poderia adsorver e dissociar o hidrogênio, levando a um processo de derramamento (“spillover”) sobre os fosfatos e promover a redução destas espécies em temperaturas mais baixas, para produção de fosfetos e espécies mais voláteis, como fósforo e fosfina (PH₃). Baseado nesta hipótese, as diferenças no perfil de TPR observadas na amostra Ni_xP_yO_z/C_{min} podem ser explicadas. Uma hipótese plausível para o fato do aparecimento de um pico à 587°C seria a redução do excesso de espécies fosfatos não associadas ao Ni, como o tetrafosfato P₄O₁₂⁴⁻ e outras espécies PO_xⁿ⁻ [11]. Neste caso a ausência de Ni metálico para promover o fenômeno de “spillover” levaria a redução dos fosfatos a temperaturas mais altas. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a escolha da temperatura de redução de 650 °C foi adequada para ambos os precursores, dado que os fosfetos são reduzidos abaixo de 600 °C.

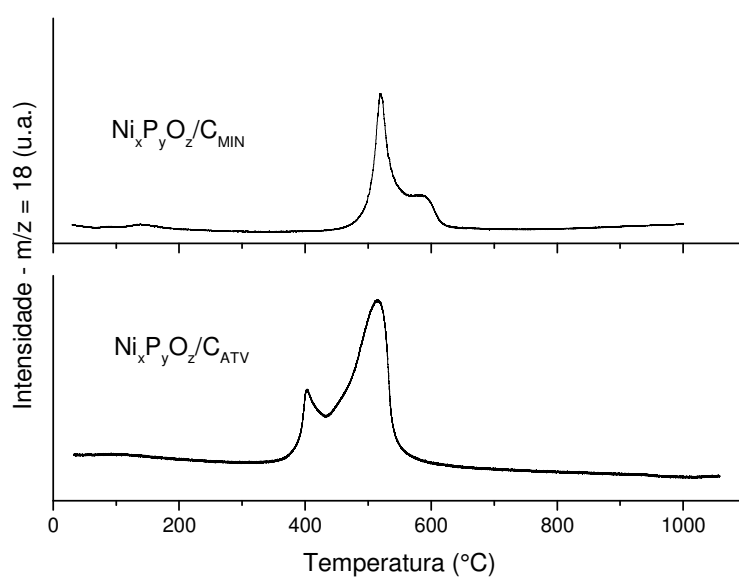


Figura 4.17 – Perfil de formação de H₂O durante TPR dos precursores suportados em carvão.

4.2.4 Difração de raios X

Os difratogramas apresentados nas Figura 4.18 e 4.19 revelam diferenças entre os dois suportes. O carvão ativado apresentou dois picos largos que são característicos deste material, um de maior intensidade a 24° e outro e menor intensidade a 43°. Já o carvão

mineral apresentou também um largo pico próximo a 26° , que indica a presença de carbono grafitado. A presença deste pico indicaria uma maior organização da rede cristalina de carbono, o que corrobora a hipótese de que o resultado da microscopia Raman para este material não foi conclusivo devido à interferência da possível fluorescência de outros elementos presentes no carvão mineral. A presença destes contaminantes podem também justificar a presença de picos estreitos entre 30 e 50° no difratograma do carvão mineral. A ausência de picos nos difratogramas dos precursores indica a presença de componentes sem cristalinidade, como ortofosfato $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, encontrado em diversos trabalhos na literatura [6]. A fase Ni_2P foi efetivamente produzida nos dois suportes sem a presença de outras fases, exibindo os picos característicos a $40,5^\circ$, $44,6^\circ$, $47,2^\circ$ e $53,8^\circ$. O resultado está de acordo com dados da literatura que mostram que suportes como carvão ativado e sílica não interagem com o Ni e P durante o processo de síntese dos fosfetos [7,78]. Os difratogramas também mostram que as estruturas do carvão ativado e mineral foram mantidas intactas.

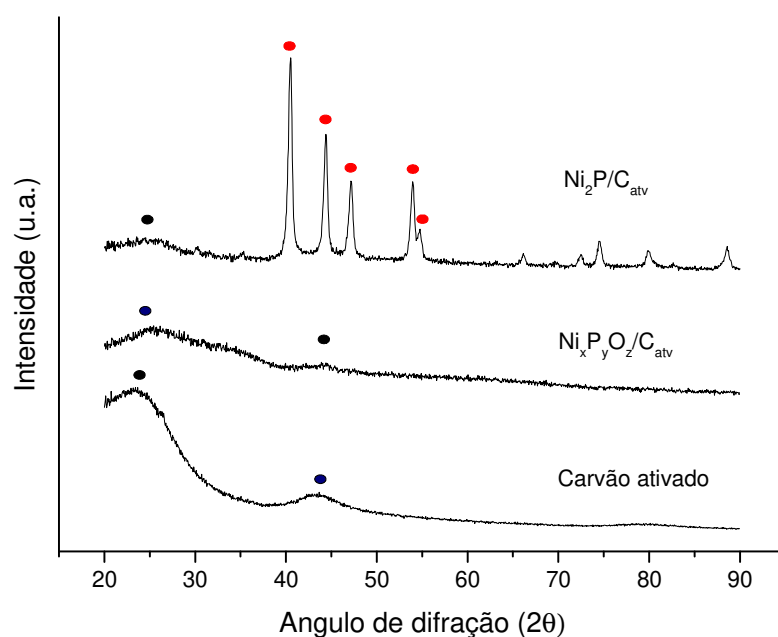


Figura 4.18 – Difratogramas do carvão ativado, precursor $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{atv}}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$:

● Ni_2P (PDF#74-1385) ● Carbono (PDF#26-1080).

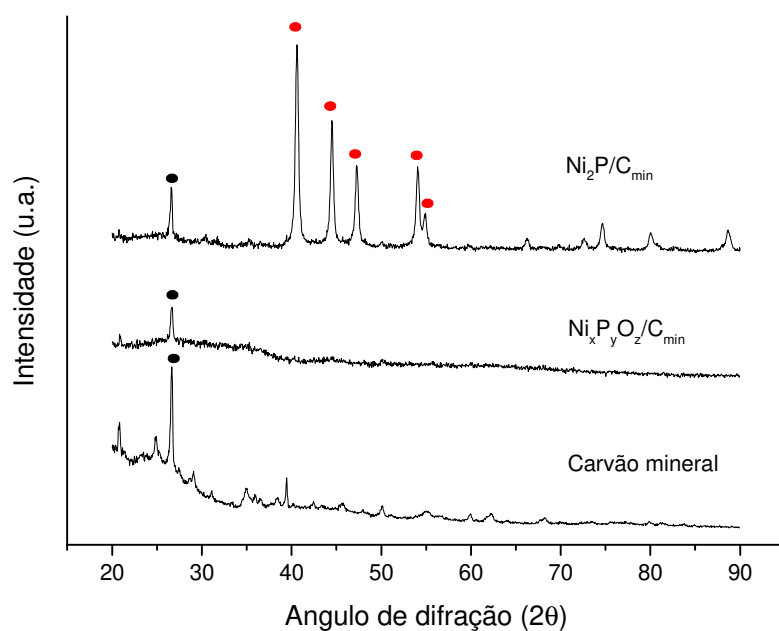


Figura 4.19 – Difrátogramas de raios-X do carvão mineral, precursor $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}_{\text{min}}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$: ● Ni_2P (PDF#74-1385), ● Carbono (PDF#26-1080).

4.2.5 Fluorescência de RX

A quantificação do P e Ni através da técnica de FRX é apresentada na Tabela 4.5. Da mesma forma como os catalisadores suportados em ARC, observa-se teores de fósforo diferentes do valor teórico (30%). No caso do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$ o teor de 22% ficou abaixo dos fósforos em ARC e por esse motivo o excesso de P ficou bastante elevado. Diferentemente dos demais catalisadores, o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$ apresentou teor de fase ativa superior ao valor teórico e neste caso, a perda de massa observada na análise TGA próximo à temperatura de calcinação, assim como a perda de carbono por metanação observada na análise de TPR, podem justificar o aumento do teor de fósforo sobre o suporte.

Tabela 4.5 – Resultados de FRX para os catalisadores suportados em carvão.

Amostra	Ni (%)	P (%)	Ni_xP_y (%)	Excesso de P (%p)
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$	17,4	10,4	22,0	5,7
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$	27,2	9,3	34,3	2,2

4.2.6 Fisissorção de N₂

A Tabela 4.6 apresenta as propriedades texturais dos suportes carvão ativado, carvão mineral, precursores e catalisadores, determinadas empregando-se fisissorção de N₂ a -196 °C. A redução da área específica após calcinação no caso do C_{atv} e C_{min} mostra que a incorporação dos precursores nos suportes levou ao bloqueio e/ou entupimento dos poros. Este fato também se traduziu na redução do volume total de poros em ambos os casos. No caso do Ni_xP_yO_z/C_{atv}, os meso e macroporos foram mais afetados, dado que a área específica obtida foi bastante próxima da área de microporos. No caso do carvão mineral ocorreu fenômeno similar, porém a área de microporos foi relativamente menor. Ao se produzir as partículas de fosfeto de níquel sobre os suportes, foi observado um acréscimo de área específica e de microporos em ambos os casos, porém se mantiveram inferior aos suportes, indicando que as partículas de fosfeto bloquearam poros e canais dos carvões. Observações semelhantes foram feitas por LI *et al* [43] e YANG *et al.* [11] ao sintetizar fosfeto de níquel suportado em sílica e SBA respectivamente. No caso do catalisador Ni₂P/C_{min}, observou-se um aumento considerável do diâmetro médio de poros de 62 para 159 Å ao se produzir se produzir o fosfeto de níquel, fato que pode estar associado às transformações na estrutura da superfície do carvão ao submeter o material a um processo térmico. Dados apresentados de TPR do suporte mostraram um efeito de metanação considerável acima de 400 °C, o que ocasionou perda de carbono do material.

Tabela 4.6 – Análise textural dos suportes, precursores e catalisadores.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Área específica de microporos (m ² /g)	Diametro médio de poros (Å)
Carvão ativado	750	0,30	424	60
Ni _x P _y O _z /C _{atv}	322	0,04	303	44
Ni ₂ P/C _{atv}	460	0.11	377	44
Carvão mineral	120	0,05	85	58
Ni _x P _y O _z /C _{min}	65	0,03	49	62
Ni ₂ P/C _{min}	103	0.05	90	159

Nas Figura 4.20 e 4.21 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção dos suportes, precursores e catalisadores. De acordo com a classificação da IUPAC, em todos

os casos nota-se a formação de isoterma tipo IV, característico de materiais mesoporosos. As isotermas do carvão ativado e carvão mineral evidenciam as diferenças de morfologia em relação à alumina e à ARC. O formato das isotermas são característicos da ocorrência de histereses similares ao tipo H4 e H3 respectivamente, que segundo HORIKAWA *et al* [110], é observada em sólidos com poros tipo fenda (“slit-shaped pores”). Este tipo de poros é usualmente encontrado em carvões dada a estrutura de placas gráficas sobrepostas característica destes materiais [7].

As isotermas dos precursores $Ni_xP_yO_z/C_{atv}$ e $Ni_xP_yO_z/C_{min}$ demonstram que a incorporação de partículas de fosfato sobre os suportes modificou a morfologia dos poros. No caso do precursor suportado em carvão ativado, a evaporação abrupta em P/P_0 próximo a 0,4 pode indicar um estreitamento da saída dos poros, similar ao que acontece com os poros tinteiros. Este fato está de acordo com os resultados obtidos para volume e diâmetro médio de poros. Já no caso do precursor $Ni_xP_yO_z/C_{min}$, o processo de calcinação também levou a um estreitamento da saída dos poros, porém de forma mais contundente, já que se observa uma mudança mais abrupta na curva de dessorção, sinalizando uma dificuldade maior na dessorção do N_2 condensado nos poros. Esse tipo de histerese é próximo ao classificado por THOMMES *et al* [116] como H2(a), e pode ser atribuído ao bloqueio de poros ou a evaporação induzida por cavitação. Esta hipótese denotaria uma modificação profunda na estrutura do carvão mineral.

Como ocorreu com os catalisadores suportados em ARC, a redução dos fosfatos levou ao desbloqueio dos microporos, o que pode significar que grande parte das partículas de fosfatos está presente nos microporos. No caso do Ni_2P/C_{atv} o processo de redução não afetou praticamente a morfologia dos poros já que a isoterma se manteve similar à do precursor. Porém em relação ao catalisador Ni_2P/C_{min} , a etapa de redução levou a uma modificação relevante no formato da isoterma. Não se observou praticamente histerese e este fato está associado ao grande diâmetro médio de poros final do catalisador.

Um fenômeno ocorrido nas isotermas do carvão mineral e nos materiais produzidos a partir dele, foi a descontinuidade da histerese. Segundo SING *et al.* [117], este efeito está associado ao inchamento de uma estrutura porosa não rígida, ou à adsorção irreversível das moléculas nos poros ou em entradas tão pequenas como as moléculas de adsorvato. Esta última hipótese pode ser descartada já que foram obtidos tamanhos de poros elevados no catalisador final.

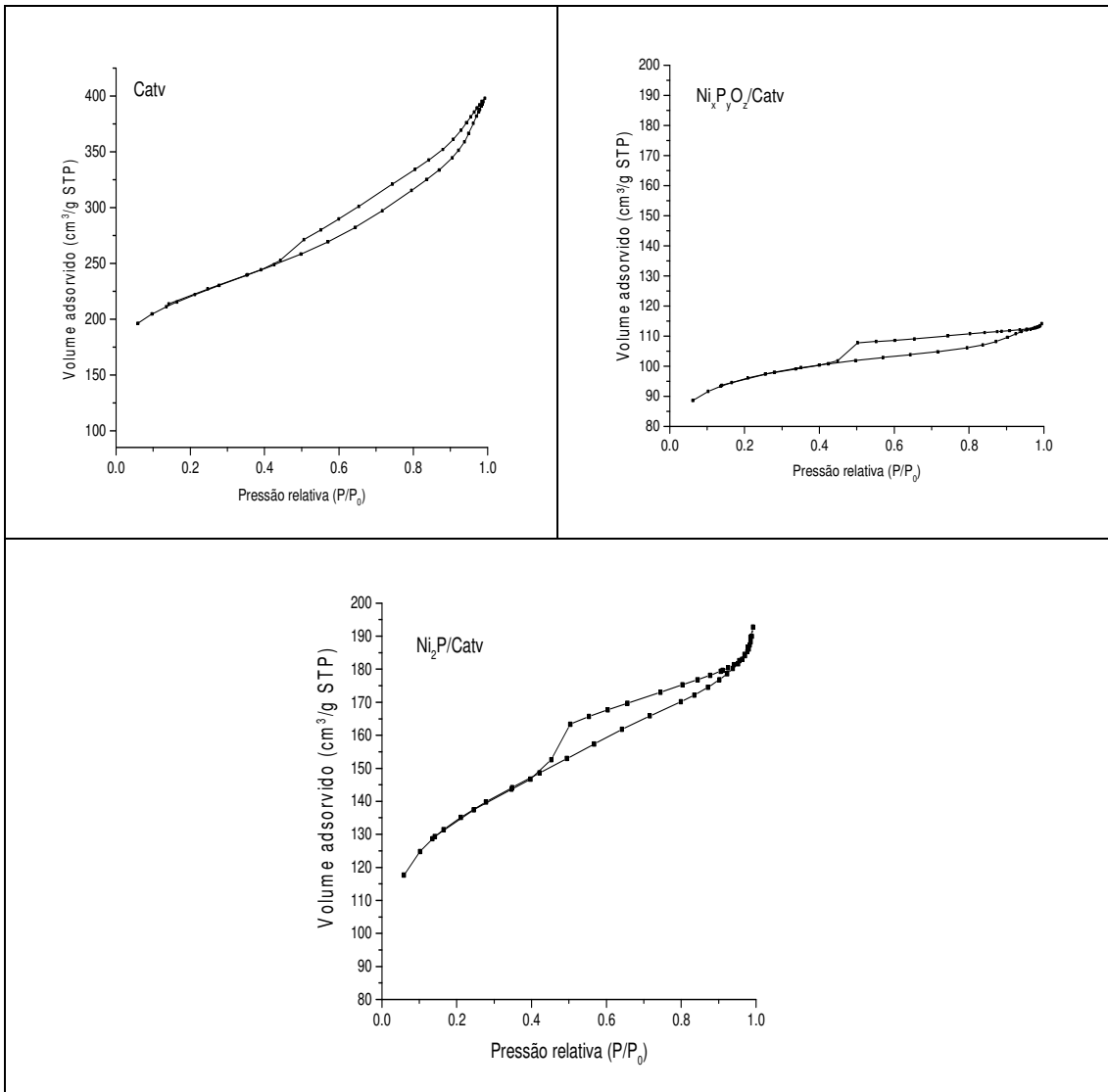


Figura 4.20 – Isothermas de adsorção e dessorção do suporte carvão ativado, precursor $Ni_xP_yO_z/C_{atv}$ e catalisador Ni_2P/C_{atv} .

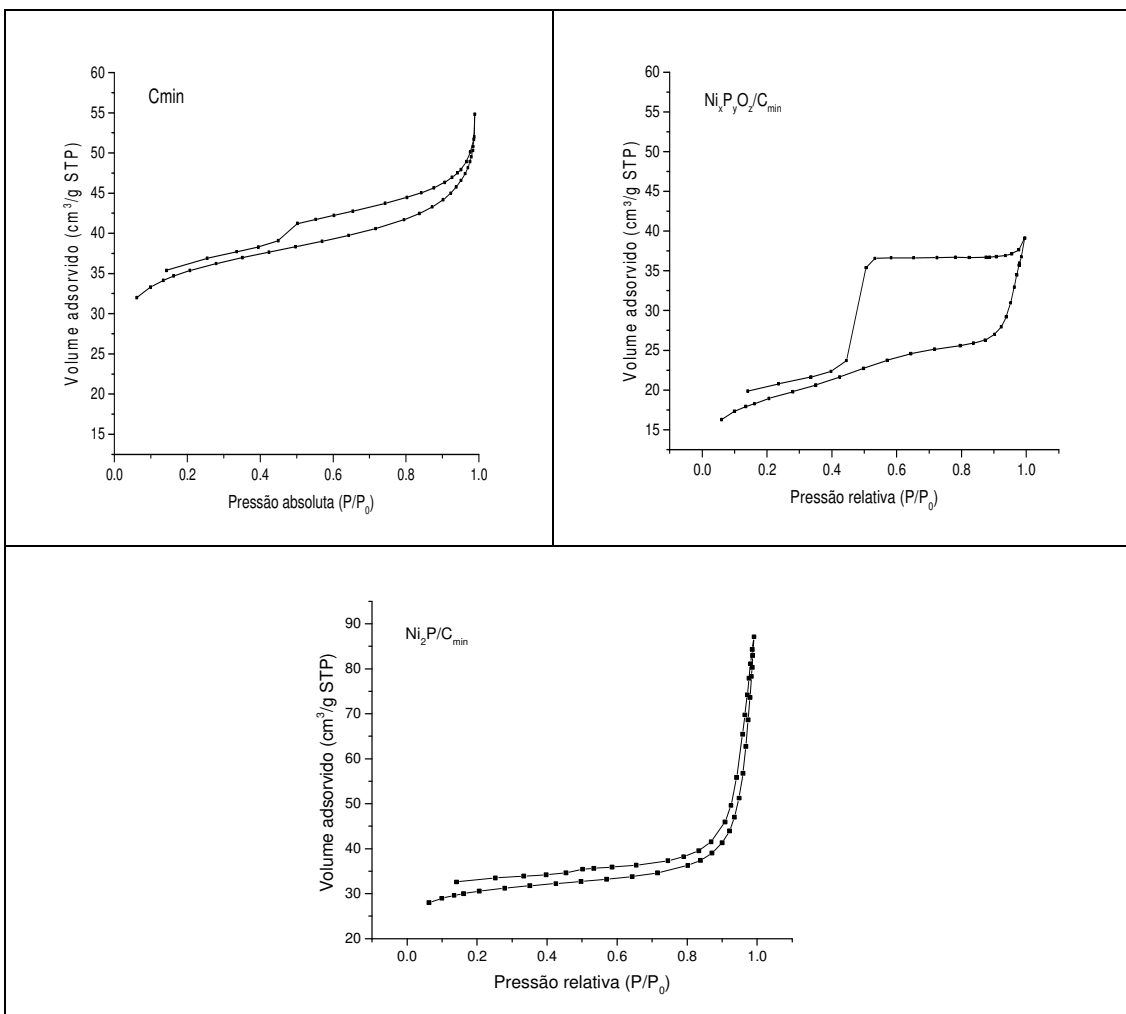


Figura 4.21 - Isothermas de adsorção e dessorção do suporte carvão mineral, precursor $Ni_xP_yO_z/C_{min}$ e catalisador Ni_2P/C_{min} .

4.2.7 Quimissorção de CO e TPD de CO

A Tabela 4.7 mostra que as quantidades adsorvidas de CO para os catalisadores suportados em carvão ativado e mineral foram inferiores aos suportados em ARC. Este fato evidencia que as diferenças entre os dois tipos de suportes (ARC e carvões) afetaram a atividade do catalisador. O Ni_2P/C_{min} apresentou o menor valor de CO adsorvido dentre os catalisadores, o que pode estar associado à sua morfologia, que mostrou certas particularidades associadas à baixa dispersão, como baixa área específica e elevado tamanho médio de poros. O catalisador Ni_2P/C_{min} também apresentou maior teor de fase ativa dentre os demais, o que segundo OYAMA et al. [113], pode levar a um processo de aglomeração de partículas resultando em baixa dispersão. FEITOSA [118] também

observou uma relação inversamente proporcional entre o a quantidade de CO quimissorvido e o teor da fase ativa.

A Tabela 4.7 também exibe o tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer. Para os cálculos foram utilizadas as larguras da meia-altura dos picos de raios-X mais intensos (Figuras 4.18 e 4.19), representados nos planos (111) a 40,6° da fase Ni₂P. O catalisador Ni₂P/C_{atv} apresentou menor tamanho de cristalito (17 nm) do que o Ni₂P/C_{min} (21 nm), o que pode significar uma melhor dispersão da fase ativa. O valor obtido para o Ni₂P/C_{atv} está compatível ao catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2, porém apresentou menor valor quimissorvido.

Tabela 4.7 - Quantidade adsorvida de CO e tamanho de cristalito para as amostras suportadas em carvão.

Amostra	μmol/g	Tamanho de cristalito (nm) ^a
Ni ₂ P/C _{atv}	16	17
Ni ₂ P/C _{min}	10	21

a – Calculado pela equação de Scherrer

A Figura 4.22 mostra a evolução do sinal m/z=28 referente ao CO para os catalisadores. Como foi observado nos catalisadores suportados em ARC, os gráficos mostram a formação de dois conjuntos de picos: um a temperaturas abaixo de 200 °C e outra numa faixa de 600 a 1000 °C. A primeira faixa diz respeito à dessorção das moléculas de CO que foram quimissorvidas pelos sítios ativos presentes nos suportes e a segunda faixa é referente à decomposição dos grupamentos funcionais presentes na superfície dos carvões. No caso do Ni₂P/C_{atv}, a decomposição desses grupos ocorreu a um pico próximo a 700°C, que segundo dados obtidos do estudo de FIGUEIREDO e PEREIRA [114] corresponde aos fenóis, e um segundo pico mais largo que correspondem às carbonilas e quinonas. A decomposição do Ni₂P/C_{min} se inicia a uma temperatura mais elevada (650°C) e segue até temperaturas maiores do que 1000°C, o que significa que outros grupos funcionais, além daqueles identificados para o C_{atv}, estão presentes na superfície do carvão mineral. Além disso, a intensidade dos picos referentes à decomposição do suporte foi mais elevada para o Ni₂P/C_{min}, sugerindo que ocorreu maior perda de compostos superficiais para este catalisador.

A Figura 4.23 exibe a evolução do CO até a temperatura de 500°C. Nota-se a presença de dois picos entre 70 e 160 °C para ambos os materiais, que segundo OYAMA e LEE [115] e FEITOSA *et al* [6], correspondem à presença de dois tipos de sítios de Ni na estrutura cristalina da fase Ni₂P. Resultados similares foram obtidos para o catalisador Ni₂P/ARC, porém neste, outro pico foi identificado à temperatura mais elevada devido à presença da fase Ni₁₂P₅. Como foi frisado no item 4.1.8, por analogia os sítios Ni(1) e Ni(2) poderiam ser relacionados aos mecanismos de desoxigenação direta (DDO) e hidrogenação (HYD) no caso de moléculas oxigenadas. Neste contexto, a relação entre as áreas dos dois picos (A₁/A₂) pode ser um indicativo da seletividade do catalisador. O Ni₂P/C_{atv} foi o que apresentou maior relação A₁/A₂ (1,25), o que pode significar uma maior seletividade para reações de desoxigenação direta, comparado aos catalisadores Ni₂P/C_{min} (1,0) e Ni₂P/ARC-4 (0,9).

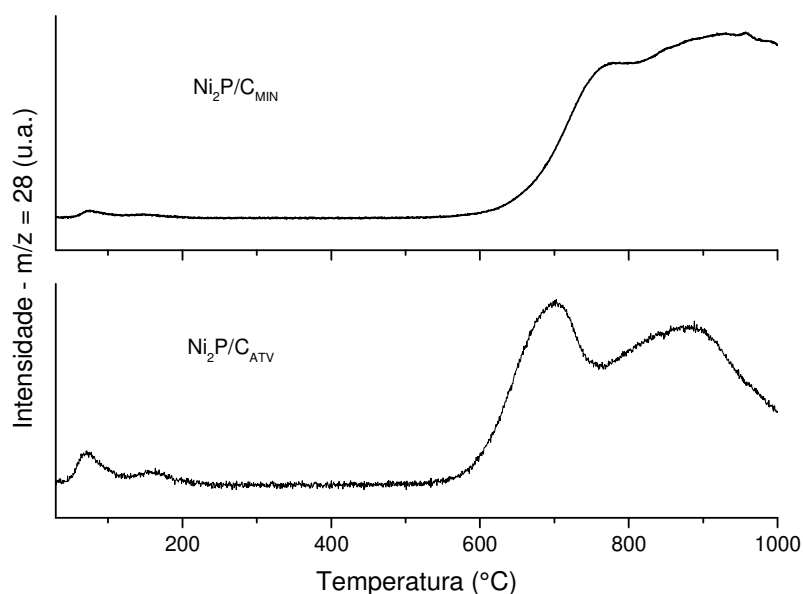


Figura 4.22 – Perfis de TPD de CO dos fosfetos suportados em carvão até 1000°C.

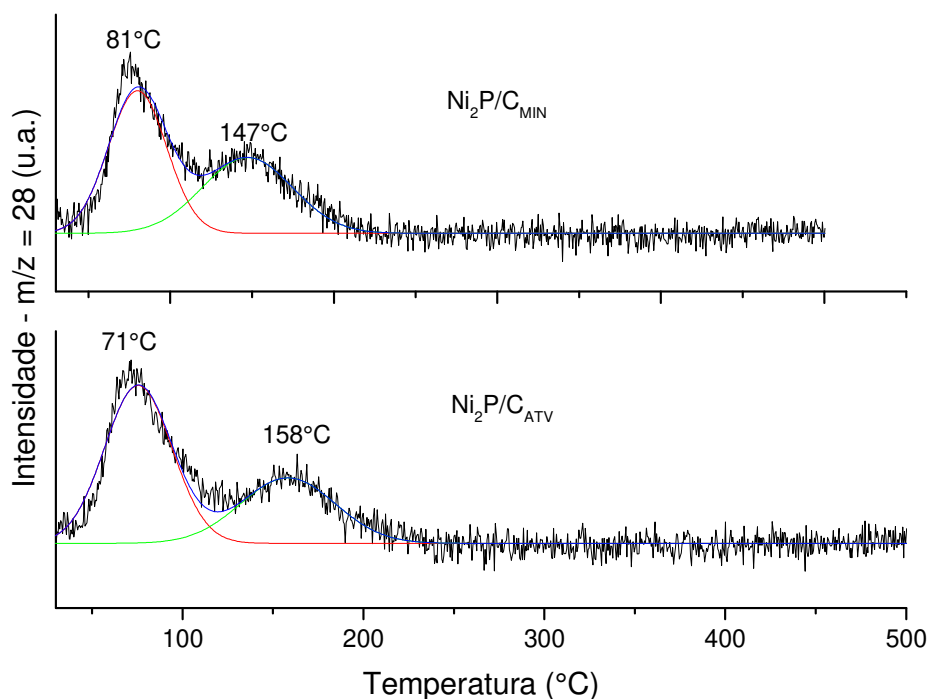


Figura 4.23 – Perfis de TPD de CO dos fosfetos suportados em carvão até 500°C.

4.3 HIDROTRATAMENTO DO BIO-ÓLEO

4.3.1 Caracterização do bio-óleo

A Tabela 4.8 apresenta a caracterização do bio-óleo produzido a partir de madeira de pinho pela empresa BTG (Enschede-Holanda) utilizando reator cônico e temperatura de reação de 500°C. Os resultados de teor de água, densidade e viscosidade estão enquadrados dentro dos limites estabelecidos pela ASTM D7544, que determina as especificações básicas do bio-óleo comercial. O teor de oxigênio é compatível com bio-óleos produzidos a partir de madeira encontrados na literatura [4,50,119].

Tabela 4.8 – Características físico-químicas do bio-óleo (carga).

		Bio-óleo BTG	ASTM D7544
Karl Fischer	(p%)	21.3	Max. 30
Acidez	(mgKOH/g)	80	n.e
Densidade	(g/cm³)	1.2	1,1 - 1,3
CHN-S (%) - C	(p%)	45.7	n.e
CHN-S (%) - H	(p%)	7.3	n.e
CHN-S (%) - N	(p%)	<0.3	n.e
CHN-S (%) - S	(p%)	n.a	n.e
Oxigênio por diferença	(p%)	46.7	n.e
Resíduo de carbono^a	(p%)	14	n.e
Viscosidade @37°C	(mm/s²)	56.8	Max 125
Viscosidade @60°C	(mm/s²)	18.3	n.e
Viscosidade @82,2°C	(mm/s²)	7.2	n.e

n.e – não estabelecido

a – obtido por análise de TGA

4.3.2 Cálculo do erro experimental

Como não foi possível realização de réplicas para todas as condições operacionais, foi considerado que os erros de cada variável são iguais e constantes ao longo de toda região experimental, sendo utilizados para cálculos os dados obtidos de três réplicas da condição Ni₂P/C_{atv}_150°C_100 bar. Os erros experimentais foram calculados através da distribuição t-Student, considerando intervalo de confiança de 95%. A Tabela 4.9 apresenta os erros experimentais dos rendimentos dos produtos, além do erro referente ao grau de desoxigenação (%DO). Os erros relativos à média ficaram abaixo de 5%, com exceção do rendimento de coque, que ficou em 52%. Neste caso, o elevado erro está ligado provavelmente aos procedimentos de recuperação do catalisador, como filtração e extração.

Tabela 4.9 – Erros experimentais dos rendimentos e %DO.

	T.1	T.2	T.3	Média	Desv. pad	Erro
Líquido, %p	97.66	97.00	97.62	97.43	0.37	1.12
Coque, %p	1.32	1.20	0.92	1.15	0.20	0.62
Bio-óleo, %p	57.59	55.99	56.77	56.78	0.80	2.43
F.A^a, %p	41.00	42.28	41.85	41.71	0.65	1.98
Balanço, %p	98.96	98.20	98.55	98.57	0.38	1.15
%D.O^b, %	43.90	43.37	42.97	43.42	0.47	1.43

a – Fase aquosa b – Grau de desoxigenação

4.3.3 Hidrotratamento a 150 °C

Os testes da etapa de estabilização foram realizados a 150 °C e pressões parciais de hidrogênio de 50, 75 e 100 bar. Os experimentos tiveram duração de 4 horas e em todos os casos foi utilizada rotação de 700 RPM e taxa de aquecimento de 4 °C/min. Os produtos após o hidrotratamento consistiram em um produto líquido, coque e gases não condensáveis correspondendo principalmente a CO₂, CO e hidrocarbonetos leves. O produto líquido foi obtido em duas fases em todos os sistemas testados, uma mais densa e de cor escura chamada de bio-óleo hidrotratado e outra menos densa e de cor castanha clara chamada de fase aquosa (F.A) (Figura 4.24). Em todos os casos o bio-óleo hidrotratado apresentou aspecto e viscosidade similares à carga.

A separação de fases é resultado do aumento de quantidade de água devido às reações de hidrodesoxigenação. Este aumento leva à quebra das microemulsões presente no bio-óleo original, fazendo com que os compostos oxigenados de menor peso molecular e mais polares se separem dos compostos mais pesados formando uma fase aquosa [120]. Como ocorre em grande parte dos trabalhos de HDO de bio-óleo [8,103,121], a fase aquosa será considerada como sub-produto e por isso, não será utilizada para avaliar o desempenho dos sistemas catalíticos.

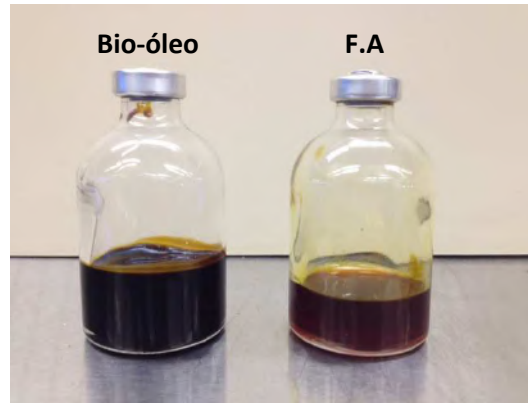


Figura 4.24 – Aspecto da F.A e bio-óleo hidrotratado nos testes de HDO a 150°C.

Foram obtidos balanços de massa entre 93.7 e 99.1 % e balanços de C, H e O entre 86.3 e 105.1 %, 88.3 e 108.5 %, 79 e 97.3 %, respectivamente. As perdas podem estar associadas ao arraste de bio-óleo para linhas conectadas ao reator e à não quantificação do volume de gás produzido. Comparando com outros estudos em batelada a 150 °C, onde foram obtidos balanços entre 76 e 95 % [102,122], as perdas podem ser consideradas aceitáveis. A Figura 4.25 exibe os gráficos dos rendimentos de fase aquosa, bio-óleo hidrotratado e coque para cada sistema testado na etapa de estabilização. Os resultados mostram que os testes utilizando o catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2 obtiveram rendimentos de bio-óleo superiores a 65 %, enquanto que os testes com os demais catalisadores produziram rendimentos entre 57 e 60 %. Em estudos realizados em reator em batelada por WHIFFEN [72] e GUO *et al* [8] com fosfetos e metais nobres suportados em carvão, foi obtida faixa de rendimentos similares de bio-óleo, entre 50 e 65 %. Conseqüentemente, os rendimentos de fase aquosa para os testes com o catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2 foram inferiores aos demais catalisadores, apresentando valor máximo de 30,1 %. Os resultados mostraram também uma baixa tendência de formação de coque para todos os catalisadores testados. Porém, uma análise comparativa entre os catalisadores se torna difícil dado o elevado erro experimental para o rendimento de coque. Mesmo assim, é possível supor que o carvão ativado apresentou uma tendência à maior formação de coque, que pode ser atribuída à sua maior área específica e de microporos. Os dados também sugerem que o aumento de pressão não exerceu influência no rendimento de bio-óleo, independente do catalisador utilizado.

As Tabelas 4.10 e 4.11 exibem a composição elementar dos bio-óleos e fases aquosas obtidos nos testes catalíticos. Estes dados, juntamente com os rendimentos, são a base de cálculo para os principais indicadores que avaliam o desempenho do processo de hidrotratamento. Adicionalmente, os resultados em si já são úteis para realização de uma avaliação preliminar do processo. Devido a possível perda de água dos bio-óleos hidrotratados no processo de evaporação da acetona, os teores de oxigênio também são exibidos em base seca, assim como o do bio-óleo original. Em todos os casos ocorreu redução da concentração de oxigênio nos bio-óleos hidrotratados e em consequência o aumento do teor de carbono e hidrogênio. É importante salientar a redução de oxigênio observada no bio-óleo hidrotratado com Ni₁₂P₅/ARC-2, comprovando a atividade desta fase ativa para as reações de HDO e corroborando os dados de quimissorção de CO apresentados na seção 4.1.8.

De modo geral, o uso dos catalisadores suportados em carvão gerou bio-óleos com menores teores de oxigênio, com destaque para o catalisador Ni₂P/C_{atv} na pressão de 100 bar, que obteve uma concentração final 20% menor em relação ao bio-óleo original. Já o teste utilizando o catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2 a 100 bar foi o que obteve o maior teor de oxigênio no bio-óleo tratado (33,3 %) significando uma redução de apenas 6%.

Todos os sistemas testados resultaram no aumento do poder calorífico do bio-óleo cru. Os melhores resultados foram obtidos nas condições que levaram à produção de bio-óleos com um menor teor de oxigênio (Ni₂P/C_{atv_100bar}) e com o maior teor de carbono (Ni₁₂P₅/ARC-2_75 bar), resultando num aumento de 18,9 para 26,2 e 26,3 MJ/kg respectivamente. As fases aquosas exibiram maiores quantidades de oxigênio e hidrogênio devido aos maiores teores de água. Os bio-óleos hidrotratados apresentaram teores de carbono próximos a 30%, ficando evidente a significativa transferência de carbono pela separação de fases. Cadeias oxigenadas de baixo peso molecular, que são mais polares, estão possivelmente envolvidas nesse processo de transferência.

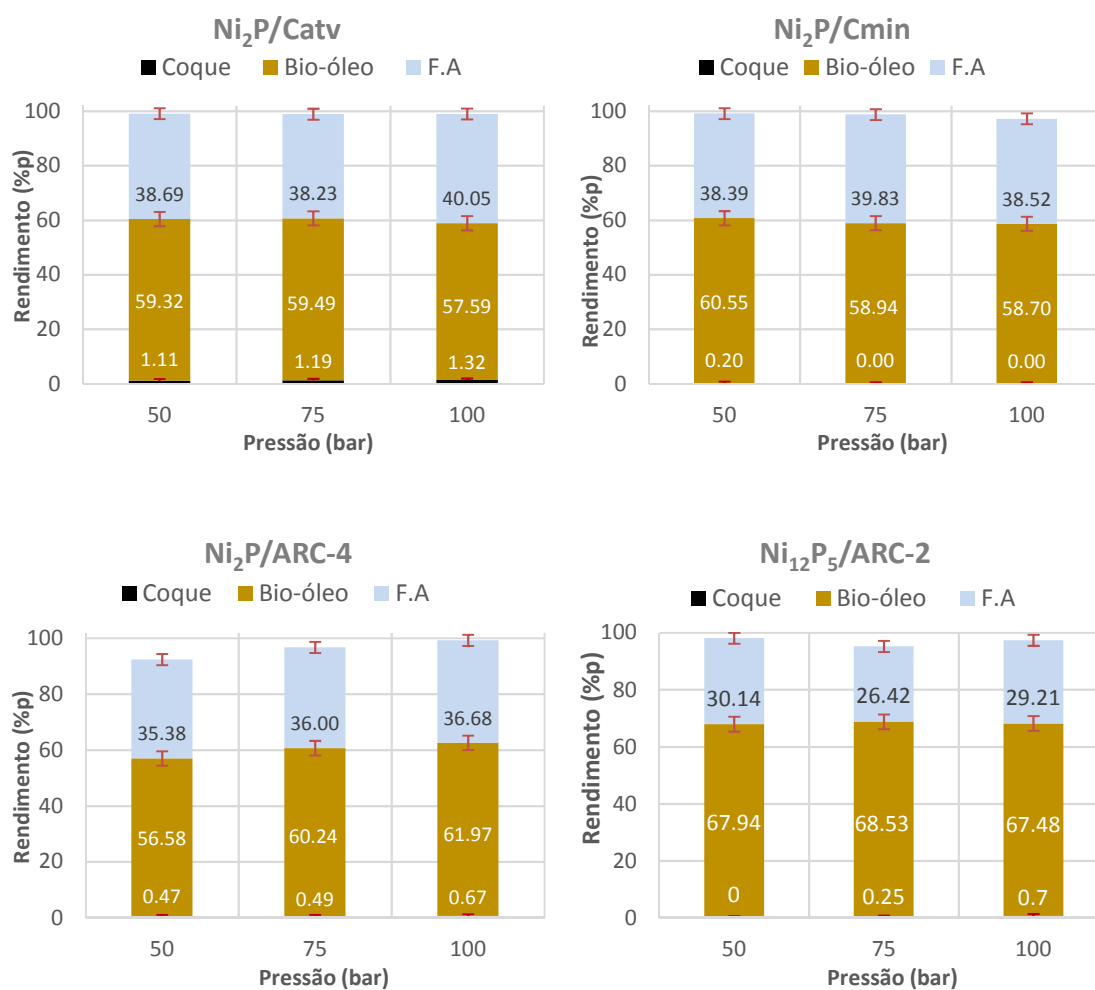


Figura 4.25 – Rendimentos de fase orgânica, aquosa e de coque dos testes de HDO realizados a 150 °C.

Tabela 4.10 – Análise elementar da carga e dos bio-óleos hidrotratados a 150°C.

	Carga	Ni ₂ P/C _{atv}			Ni ₂ P/C _{min}			Ni ₂ P/ARC-4			Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2		
		50 bar	75 bar	100 bar	50 bar	75 bar	100bar	50 bar	75 bar	100bar	50 bar	75 bar	100 bar
C, %m	45,7	61,7	57,9	61,9	62,5	55,4	60,5	59,0	60,4	59,2	55,4	62,4	55,9
H, %m	7,3	6,6	7,9	6,8	6,8	6,4	6,9	6,7	6,9	7,0	6,7	6,6	6,7
N, %m	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
O, %m	46,7	31,4	33,9	31,0	30,4	37,9	32,3	34,0	32,4	33,5	37,6	30,7	37,1
O (b.s) ^a , %m	35,3	30,6	29,6	28,3	29,7	32,9	30,7	32,6	30,3	31,3	32,3	29,3	33,3
H ₂ O, %m	21,3	1,3	7,2	4,4	1,2	8,8	2,7	2,6	3,6	3,9	9,3	2,2	6,8
P.C.S ^b	18,9	26,0	25,7	26,2	26,6	22,6	25,8	24,9	25,7	25,3	23,0	26,3	23,3
B.C ^c	-	102,7	97,1	101,2	105,1	94,6	98,7	86,3	86,8	92,4	94,4	101,3	97,0

a – teor de oxigênio em base seca normalizada.

b – Poder calorífico superior (MJ/kg) calculado por método proposto por CHANNIWALA et al. [123]: $0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H - 0,1034 \cdot O - 0,015 \cdot N$

c – Cálculo do balanço de carbono (%p) considerando também a fase aquosa

Tabela 4.11 - Análise elementar das fases aquosas produzidas no HDO a 150°C.

	Ni ₂ P/C _{atv}			Ni ₂ P/C _{min}			Ni ₂ P/ARC-4			Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2		
	50 bar	75 bar	100 bar	50 bar	75 bar	100 bar	50 bar	75 bar	100bar	50bar	75 bar	100bar
C, %m	29,2	28,7	29,2	27,9	28,2	28,2	26,9	28,1	28,4	21,0	22,7	28,5
H, %m	8,9	8,9	8,9	8,9	9,1	9,0	9,1	8,8	8,6	9,7	9,6	6,5
N, %m	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
O, %m	61,6	62,1	61,6	62,9	62,4	62,5	63,7	62,8	62,7	69,0	67,4	64,7
H ₂ O, %m	42,1	43,2	44,4	42,7	45,0	50,8	45,4	46,5	46,5	58,4	52,5	49,3

A avaliação do processo de hidrotreamento levando-se em consideração apenas a concentração de oxigênio, não retrata o desempenho do processo de forma global dada a ocorrência de separação de fases, levando a perda de compostos orgânicos para a fase aquosa. Por essa razão, o grau de desoxigenação (%DO) é amplamente utilizado na literatura como ferramenta para a avaliação da atividade dos catalisadores para as reações de HDO [8,84,103].

Os resultados apresentados na Figura 4.26 indicam que a pressão foi um parâmetro importante nos testes a 150°C para os catalisadores suportados em ARC e C_{atv}, porém não foi relevante para o catalisador Ni₂P/C_{min}. Em termos gerais o catalisador Ni₂P/C_{atv} apresentou melhor desempenho nos testes a 150 °C que os demais catalisadores, exibindo um aumento de atividade para as reações de HDO com o aumento da pressão, sendo atingido o valor máximo de 43,9 % a 100 bar. O catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2 apresentou resultados inferiores aos demais catalisadores nas três pressões estudadas. Em ambos os catalisadores suportados em ARC não foram observadas diferenças de %DO entre as pressões de 50 e 75 bar, porém a diminuição de atividade na pressão de 100 bar, indica que possa ter ocorrido mecanismo de desativação do catalisador ou mudança de sua fase ativa. Os fenômenos associados à desativação dos catalisadores serão discutidos na seção 4.3.10. Não foram encontradas referências do uso do %DO para estudo com fosfetos em condições similares, porém analisando dados obtidos com outras fases ativas, condições mais severas e também utilizando bio-óleo cru, os resultados se mostram promissores. CAPUNITAN e CAPAREDA [121] obtiveram valor máximo de %DO de 39 %, utilizando catalisador de metal nobre (Ru/C) a 300 °C/ 125 bar. GUO *et al* [8] obtiveram resultado similar com Ru/C a 300 °C/ 50 bar (%DO de 42%), porém utilizando fosfetos (MoP e NiP), os resultados foram superiores (entre 46 e 53 %).

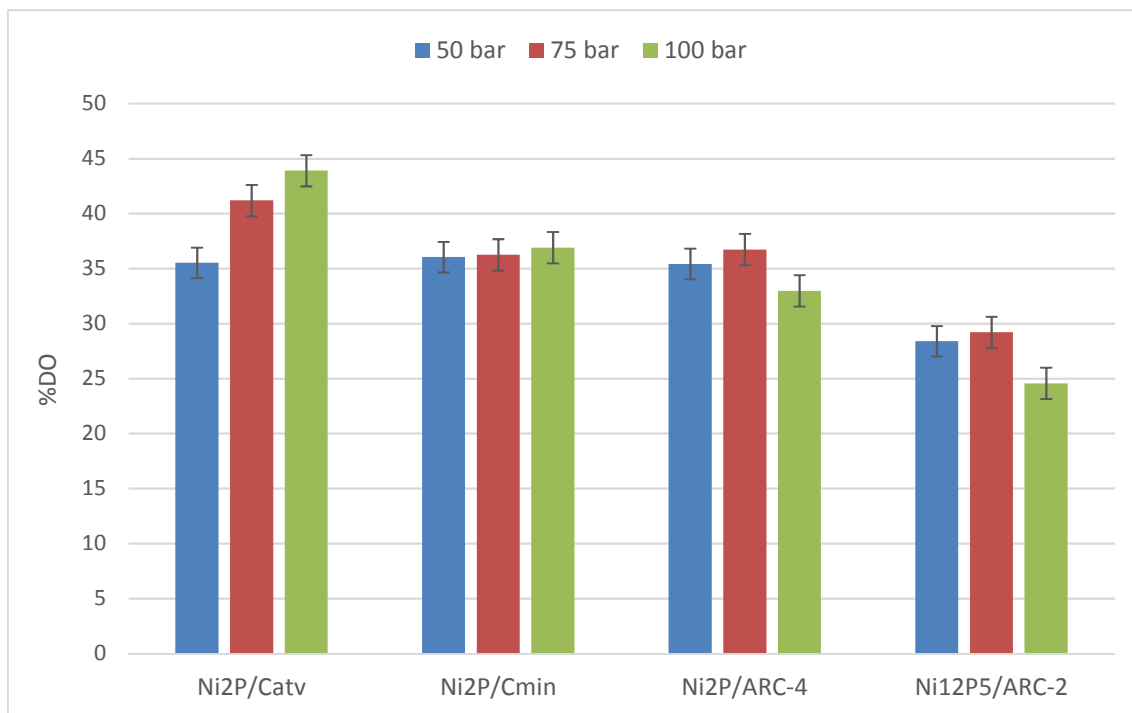


Figura 4.26 – Grau de desoxigenação dos testes de HDO a 150°C.

A redução do oxigênio no bio-óleo pode estar associada não somente às reações de HDO para produção de água e CO₂, mas também à transferência de cadeias oxigenadas de menor peso molecular para a fase aquosa, que podem ser provenientes da carga, mas também produto de desoxigenação parcial de moléculas mais complexas. Estudos na literatura indicam que processos que levam a elevados graus de desoxigenação podem ser acompanhados também de perdas expressivas de rendimento de carbono [8,103]. Com o intuito de ilustrar o efeito do deslocamento de compostos oxigenados para a fase aquosa, a Figura 4.27 exibe os valores de %DO para cada sistema, considerando no cálculo o efluente total, ou seja, também o oxigênio presente na fase aquosa. Em todos os casos os valores de %DO ficaram abaixo de 16%, bastante inferiores daqueles apresentados na Figura 4.26. Este fato sugere que o processo de transferência de oxigenados para a F.A contribuiu fortemente para os altos valores de %DO obtidos, considerando apenas o bio-óleo hidrotratado. Comparando os perfis obtidos em cada gráfico, fica evidente que os testes com o catalisador Ni₂P/C_{min} sofreram os maiores efeitos da transferência de compostos para a fase aquosa. Porém, tendo em vista que a F.A é considerada no presente trabalho como subproduto do processo, apenas os valores de %DO do bio-óleo hidrotratado foram considerados para avaliar o desempenho de cada sistema catalítico.

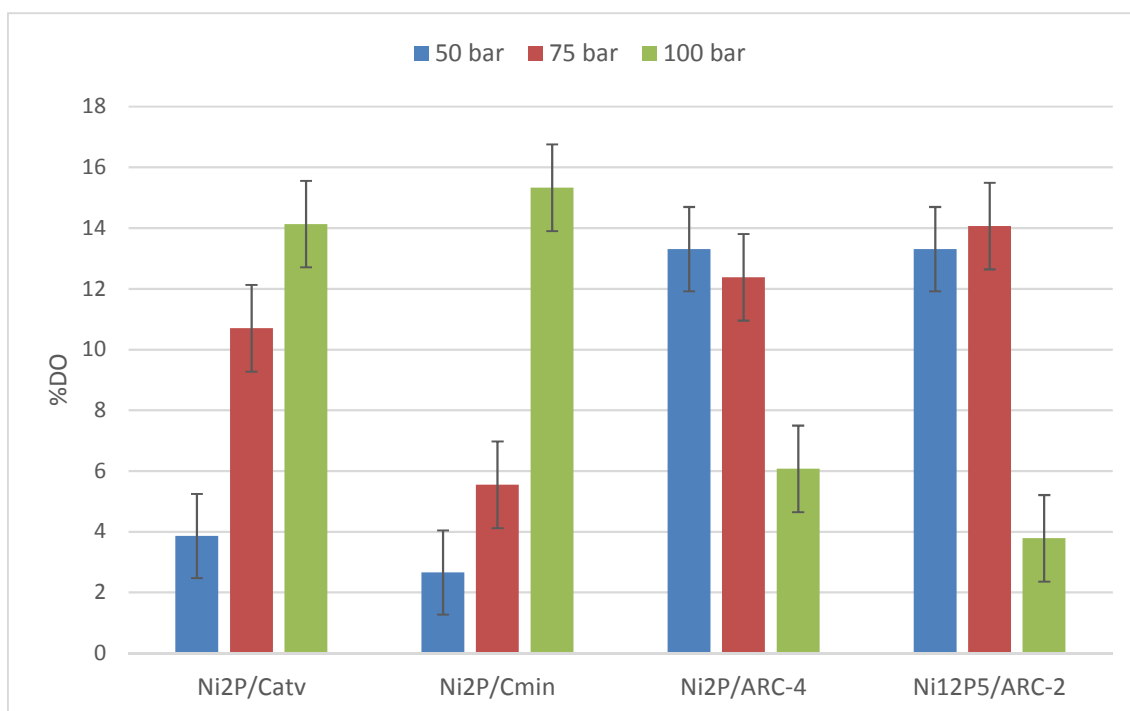


Figura 4.27 – Grau de desoxigenação dos testes de HDO a 150°C considerando o efluente total.

A Figura 4.28 exibe o gráfico Van Krevelen dos bio-óleos produzidos na etapa de estabilização. Este tipo de gráfico relaciona as razões molares O/C e H/C do bio-óleo e possibilita a análise da desoxigenação levando em conta a capacidade de hidrogenação do processo, assim como a transferência de carbono para a fase aquosa e por formação de CO₂. A obtenção de bio-óleos hidrotratados com maior conteúdo energético, ou seja, menores valores de O/C e maiores de H/C, indica um maior potencial para integração em processos de refino de frações fósseis. Analisando os dados de O/C da Figura 4.5, fica evidente que os fosfatos apresentaram atividade para remoção do oxigênio das cadeias do bio-óleo. Porém a razão H/C não foi incrementada ao se utilizar os catalisadores, sendo de modo geral, ligeiramente menor do que a do bio-óleo, o que pode indicar a preponderância de reações de desoxigenação direta ao invés de reações de hidrogenação. A tendência apresentada no gráfico pode também ser reflexo da ocorrência em paralelo de outros mecanismos de reação que produzem água, como por exemplo, craqueamento térmico e reações de condensação/polimerização.

Em relação aos testes realizados com o catalisador Ni₂P/C_{min}, apesar de apresentarem resultados de grau de desoxigenação estatisticamente iguais, o teste a 50 bar obteve relação O/C mais baixa devido ao seu maior rendimento carbono no bio-óleo

hidrotratado (37,8%). Este mesmo efeito pôde ser observado em relação ao catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2. Apesar de ter obtido os resultados de %DO mais baixos dentre os materiais testados, no experimento realizado a 75 bar foi obtido o segundo melhor resultado da série (O/C de 0,34). Este fato também é justificado pelo maior rendimento de carbono obtido dentre os sistemas testados (42,7%), compensando a maior quantidade de oxigênio presente no bio-óleo hidrotratado. Já os testes utilizando os catalisadores Ni₂P/ARC-4 (50 bar) e Ni₁₂P₅/ARC-2 (50 e 100 bar) apresentaram resultados de O/C acima de 0,4, ou seja, próximos ao bio-óleo. Esta diferença pode ser explicada pela composição química presente em cada bio-óleo. Uma forte perda de carbono para fase aquosa pode estar associada à transferência de moléculas oxigenadas de maior peso molecular, mais ainda assim bastante polares. No caso de menor transferência de carbono, este efeito pode ter sido causado pela desoxigenação parcial de moléculas mais complexas, produzindo moléculas oxigenadas mais simples, como por exemplo cetonas e álcoois, que são mais polares e hidrofílicas. Entre os testes realizados a 150°C, o catalisador Ni₂P/C_{atv} foi o que obteve melhor resultado em termos de eficiência de desoxigenação, pois reduziu a relação molar O/C, tendo obtido valor igual a 0,33, e também obteve o maior %DO dentre os sistemas testados.

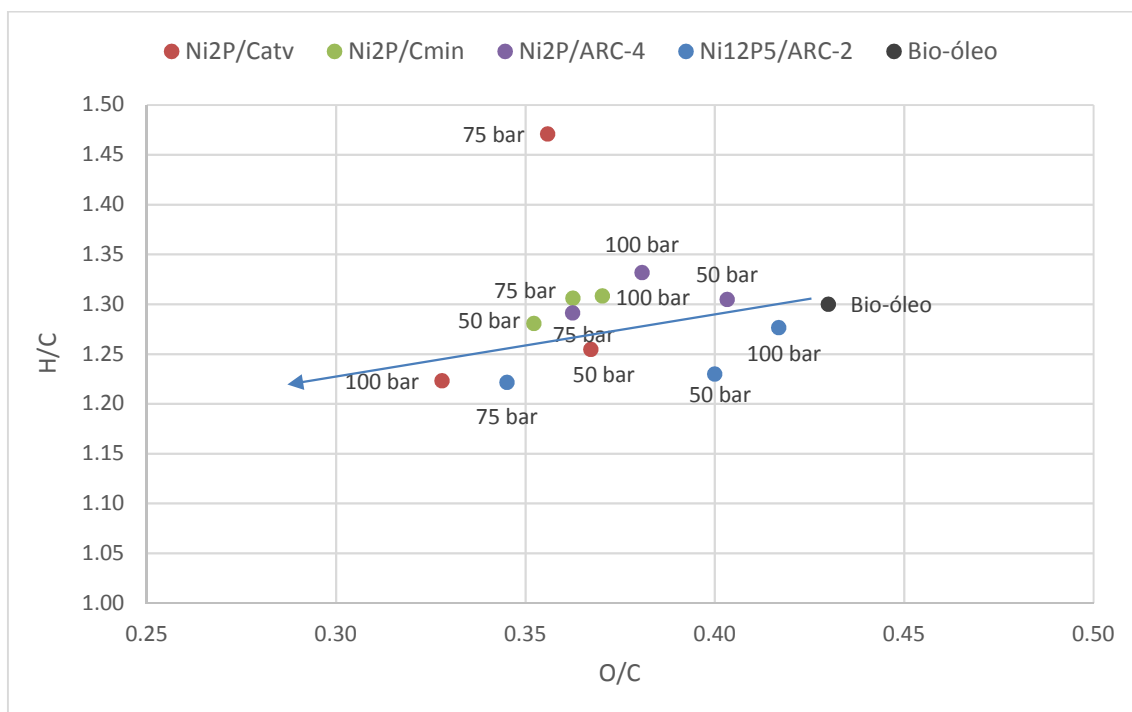


Figura 4.28 – Gráfico Van Krevelen dos bio-óleos hidrotratados à 150°C.

Estudos encontrados na literatura utilizando reatores em batelada e catalisadores de metais nobres e fosfetos obtiveram bio-óleos hidrotratados com menores razões de O/C, porém em condições mais severas que no presente estudo. WHIFFEN [72] testou catalisador Ru/C a 350 °C/200 bar e os resultados indicaram forte desoxigenação e O/C final de 0,1. GUO *et al.* [8] realizaram testes em pressão similar ao presente estudo (50 bar) e temperatura de 300 °C, obtendo resultados de O/C para Ru/C e NiP/C de 0,22 e 0,20 respectivamente, indicando que a temperatura é um fator de grande importância nas reações de HDO. ELKASABI *et al.* [103] testou um bio-óleo proveniente do eucalipto com Ru/C a 320 e 140 °C. Em 4 horas de reação obteve redução de O/C de 0,43 para 0,25.

A Figura 4.29 exibe os valores de acidez (mg de KOH/g_{amostra}) do bio-óleo cru e dos bio-óleos hidrotratados. Os catalisadores suportados em carvão apresentaram resultados semelhantes entre si e com menor acidez em comparação com aqueles suportados em ARC. Os bio-óleos produzidos empregando os fosfetos Ni₂P e Ni₁₂P₅ suportados em ARC também apresentaram valores de acidez similares entre si. O efeito da pressão não pôde ser comprovado devido às pequenas diferenças encontradas entre as severidades para todos os sistemas, ao contrário do que mostrou o gráfico Van Krevelen (Figura 4.5). Esta discrepância pode estar relacionada à ocorrência de mecanismos de reação envolvendo outras moléculas oxigenadas, supondo que nestes casos, a pressão parcial de hidrogênio possa ter exercido efeito sobre as conversões.

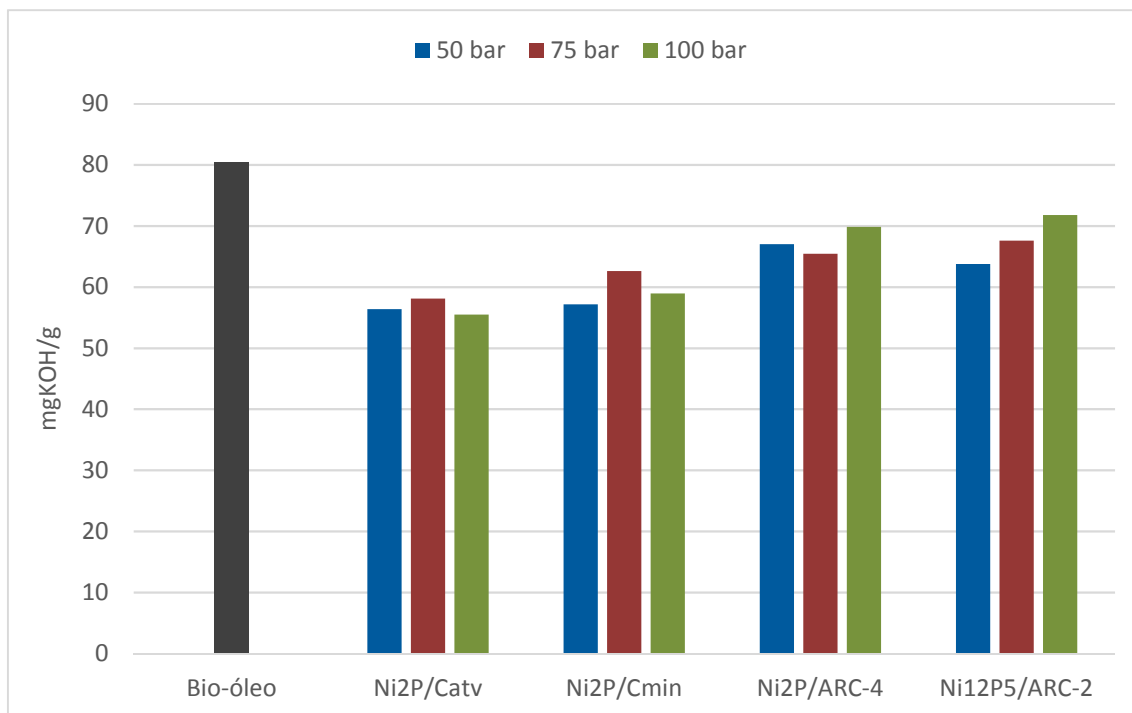


Figura 4.29 – Acidez dos bio-óleos hidrotratados a 150°C.

A redução de acidez no hidroprocessamento de bio-óleo é demonstrada em estudos encontrados na literatura [121,124] e está diretamente relacionada à conversão de ácidos carboxílicos, como por exemplo ácido acético e ácido fórmico. Entretanto este comportamento pode estar ligado também à separação de fases que ocorre no processo de hidrogenação, onde os oxigenados de menor peso molecular e mais polares, neste caso cetonas, aldeídos e ácidos, migram para a fase aquosa. Para elucidar esta questão, a acidez foi recalculada para o efluente total considerando as contribuições relativas à acidez e massas dos bio-óleos e das fases aquosas. De modo geral, a Figura 4.30 mostra que o bio-óleo teve uma maior contribuição no valor final de acidez do efluente total. Por isso, os dados refletem um comportamento parecido com o do bio-óleo, onde os catalisadores suportados em carvão apresentaram melhores desempenhos em termos de redução de acidez. Contudo, os resultados obtidos para os fosfetos suportados em ARC mostram que a redução não foi tão significativa, indicando haver quantidades consideráveis de ácidos orgânicos na fase aquosa.

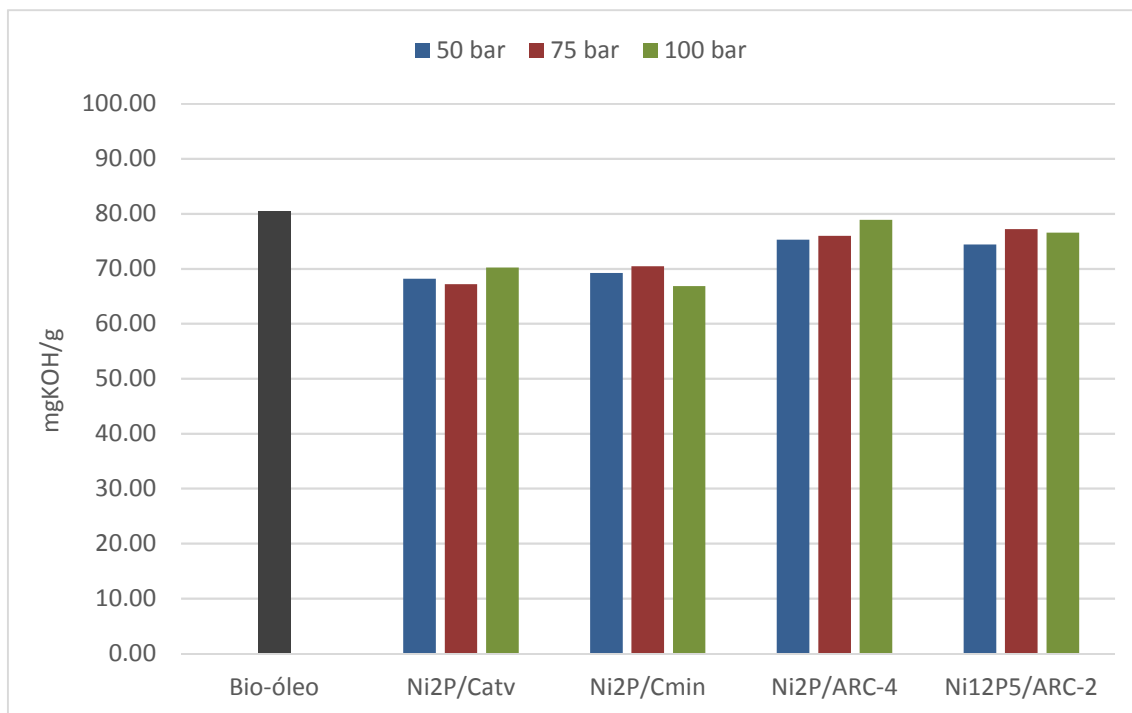


Figura 4.30 – Acidez do efluente total produzido no HDO a 150 °C.

4.3.4 Hidrotratamento a 250 °C e 2 etapas (150-250 °C)

Esta etapa do estudo teve como objetivo avaliar os efeitos do aumento da temperatura nos rendimentos e qualidade dos produtos na hidrodessoxigenação do bio-óleo. De acordo com resultados obtidos na literatura [4,34], é esperado que o uso de duas etapas de hidrogenação leve à estabilização do bio-óleo gerado na etapa a 150 °C, trazendo benefícios em termos de qualidade do bio-óleo e rendimento de coque, quando comparado com o HDO severo em etapa única. Nesta série de experimentos foi adotada para cada catalisador a pressão parcial de H₂ que gerou os melhores resultados em termos de desoxigenação na etapa branda. Foram avaliados os resultados baseados nos dados de %DO e relação molar H/C e O/C, e acidez. Considerando estes indicadores, os sistemas Ni₂P/Catv (100 bar), Ni₂P/C_{min} (50 bar), Ni₂P/ARC-4 (75 bar) e Ni₁₂P₅/ARC-2 (75 bar) foram selecionados.

A Figura 4.31 mostra o aspecto do bio-óleo e da fase aquosa na hidrogenação a 250°C, onde observa-se uma fase aquosa mais translúcida quando comparado à etapa a 150°C. Esse mesmo aspecto foi obtido nos testes em 2 etapas. Essa característica é

decorrente da maior produção de água e menor transferência de carbono devida à maior severidade das reações de HDO.

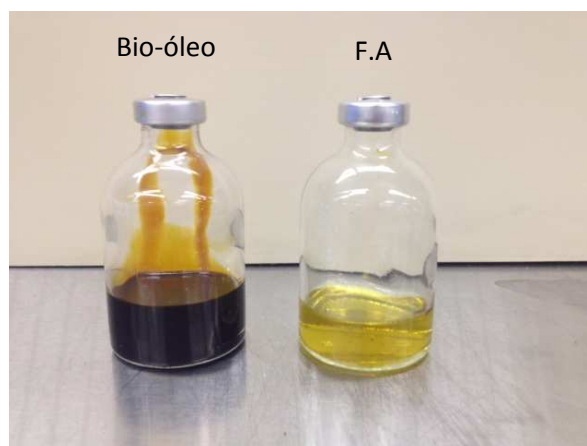


Figura 4.31 – Aspectos do bio-óleo hidrotratado e da fase aquosa nos testes de HDO a 250°C.

A Figura 4.32 mostra os rendimentos de bio-óleo, fase aquosa e coque dos testes a 250°C e 150-250°C para os quatro catalisadores testados. Para termos de comparação, o melhor resultado obtido na etapa branda para cada catalisador é exibido nos gráficos. De modo geral, os testes a 250 °C tiveram balanços materiais ligeiramente menores do que os testes a 150 °C e 2 etapas. Apesar das viscosidades não terem sido medidas, notou-se que aparentemente foram superiores para os testes a 250 °C. Neste caso as perdas de massa estão relacionadas ao arraste de material viscoso para as linhas e conexões da tampa, provavelmente no procedimento de despressurização. Como a massa da tampa e seus acessórios extrapolavam o limite da balança analítica, estes componentes do reator não foram pesados para fim de fechamento de balanço de massa.

Comparando os resultados entre as diferentes severidades, os catalisadores tiveram efeito distintos quando se observa o rendimento de bio-óleo. O uso do fosfeto Ni_{12}P_5 levou a um rendimento 6% menor quando testado em condição mais severa (250 °C), sendo mantida essa diferença quando utilizado o HDO em 2 etapas. O uso da fase Ni_2P levou a resultados distintos dependendo do suporte utilizado. Nos testes empregando C_{atv} e a ARC-4 foi verificado aumento no rendimento de bio-óleo a 250 °C quando comparado com o HDO a 150 °C. Considerando que a perda de balanço material é em grande parte influenciada pela perda de massa de bio-óleo, essa diferença pode ser considerada ainda maior. Já quando se utiliza duas etapas de hidrogenação, os resultados

se apresentaram similares aos testes a 150 °C. O uso do carvão mineral como suporte levou ao aumento do rendimento de bio-óleo em torno de 6 % ao submeter a carga às condições mais severas (250 °C e 150-250 °C).

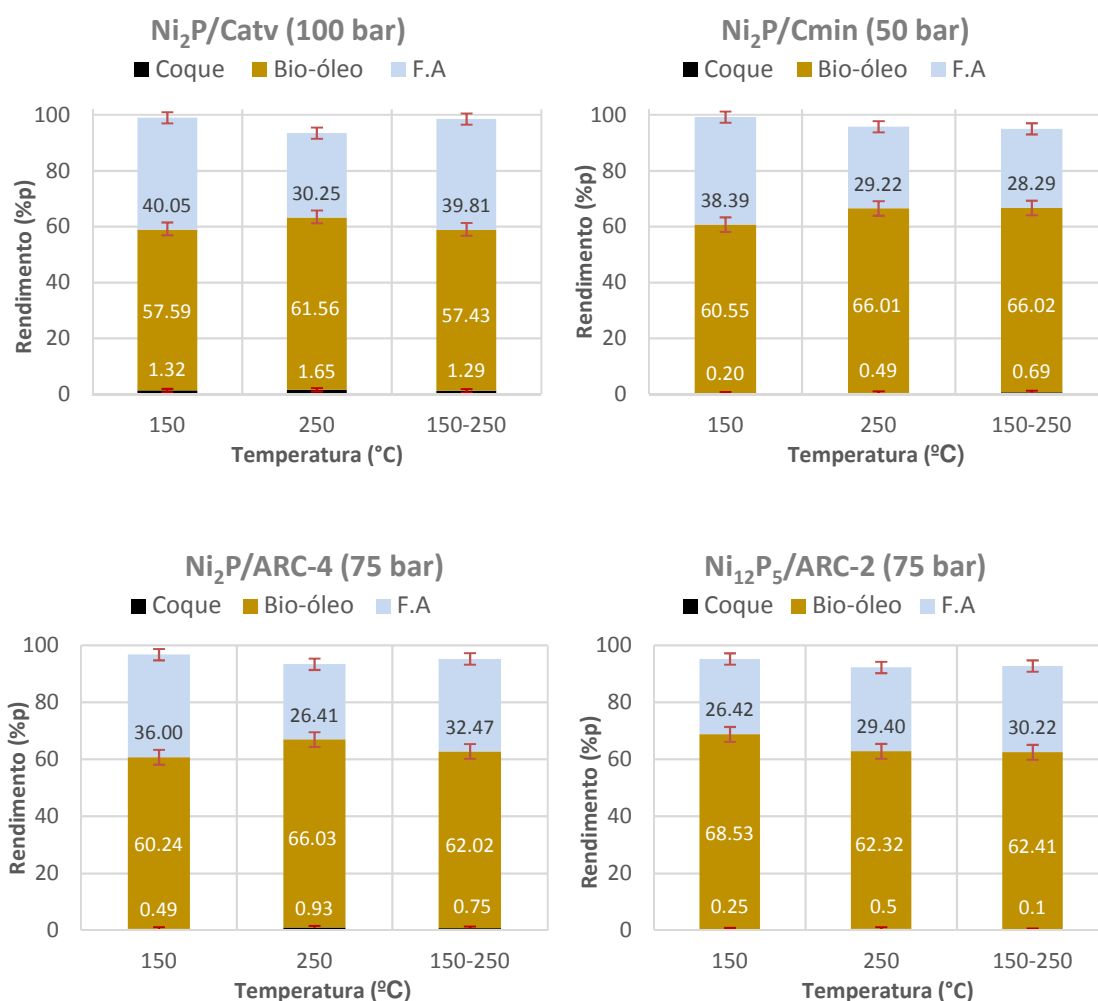


Figura 4.32 - Rendimento de bio-óleo, fase aquosa e coque para os testes de HDO a 150°C, 250°C e 2 etapas.

Em relação ao coque, em todos os sistemas ocorreu aumento de produção quando a carga foi submetida a temperatura de 250 °C. Embora estatisticamente os valores não possam ser considerados distintos, esse efeito é esperado como reflexo do aumento da temperatura. Este fato pode estar associado às reações de polimerização e condensação de moléculas de maior peso molecular presentes no bio-óleo, como por exemplo, fragmentos de lignina e açúcares. Os resultados ainda são inferiores aos encontrados na literatura para condições similares (300°C/50 bar), onde foram obtidos rendimentos de

coque acima de 5 % [84]. O uso de duas etapas de hidrogenação tem como um dos objetivos o de produzir menos coque, em função da conversão de produtos reativos na primeira etapa, considerados como precursores de coque (cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos) [34]. Esse efeito é observado para todos os catalisadores, com exceção do Ni_2P/C_{min} , que apresentou um aumento em relação ao teste a 250 °C, podendo estar associado ao elevado erro experimental associado à medida do teor de coque

Os dados apresentados na Tabela 4.12 mostram que para todos os sistemas o aumento da temperatura de reação levou à melhoria na qualidade dos bio-óleos quando comparados com os testes realizados a 150 °C. Em todos os casos nota-se o aumento dos teores de carbono e hidrogênio, e diminuição do teor de oxigênio. Estes efeitos foram mais claramente observados para os fosfetos suportados em ARC, onde ocorreram reduções da concentração de oxigênio entre 27 e 33 % em relação ao bio-óleo cru. Para o catalisador $Ni_{12}P_5/ARC-2$ o uso de 2 etapas de HDO teve um efeito positivo quando comparado ao teste a 250 °C, já que ocorreu aumento na concentração de carbono e hidrogênio. Neste caso foi obtido o bio-óleo hidrotratado com o maior poder calorífico (29,3 KJ/kg) do plano experimental. Já para o catalisador $Ni_2P/ARC-4$, os teores de C, H e O sugerem a princípio que o uso de duas etapas não melhorou a qualidade do bio-óleo. A mesma observação pode ser feita para o catalisador Ni_2P/C_{atv} , onde foram obtidas concentrações de oxigênio para HDO a 250 °C e em 2 etapas bastante similares. O catalisador Ni_2P/C_{min} obteve melhor resultado para o teste em 2 etapas, onde foi obtida composição elementar bem próxima ao teste a 250 °C utilizando o catalisador Ni_2P/C_{atv} . Os resultados sugerem que as características de cada suporte produziram efeitos distintos no hidrotratamento do bio-óleo.

Tabela 4.12 – Análise elementar da carga e dos bio-óleos hidrotratados a 150°C, 250° e 2 etapas.

	Carga	Ni ₂ P/C _{atv}			Ni ₂ P/C _{min}			Ni ₂ P/ARC-4			Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2		
		150	250	150-250	150	250	150-250	150	250	150-250	150	250	150-250
C, % m	45,7	61,9	63,8	63,5	62,5	62,5	64,1	60,4	65,4	63,9	62,4	64,6	64,6
H, % m	7,3	6,8	7,3	7,7	6,8	7,1	7,4	6,9	7,9	8,0	6,6	7,3	8,1
N, % m	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
O, % m	46,7	31,0	28,6	28,5	30,4	30,1	28,2	32,4	26,4	27,8	30,7	27,8	27,0
O (b.s) ^a	35,3	28,3	26,6	26,8	29,7	28,3	26,5	30,3	23,8	24,4	29,3	25,8	24,3
H ₂ O, % m	21,3	4,4	3,2	2,7	1,2	3,0	2,6	3,6	4,0	5,2	2,2	3,2	5,2
P.C.S ^b	18,9	26,2	27,8	28,2	26,6	27,0	28,1	25,7	29,3	28,7	26,3	28,1	29,1
B.C ^c	-	101,2	88,0	92,9	105,1	94,2	96,3	86,8	94,6	92,4	101,3	88,7	92,1

a – teor de oxigênio em base seca (%m)

b – Poder calorífico superior (MJ/kg) calculado por método proposto por CHANNIWALA et al. [123]: $0,3491 * C + 1,1783 * H - 0,1034 * O - 0,015 * N$

c – Cálculo do balanço de carbono (%p) considerando também a fase aquosa

Tabela 4.13 – Análise elementar das fases aquosas produzidas no HDO a 150°C, 250°C e 2 etapas.

	Ni ₂ P/C _{atv}			Ni ₂ P/C _{min}			Ni ₂ P/ARC-4			Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2		
	150	250	150-250	150	250	150-250	150	250	150-250	150	250	150-250
C, % m	29,2	15,0	18,1	27,9	13,5	15,4	28,1	13,5	15,5	22,7	13,4	17,0
H, % m	8,9	9,8	10,4	8,9	10,0	9,9	8,8	10,0	10,2	9,6	9,6	10,1
N, % m	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
O, % m	61,6	75,0	71,2	62,9	76,2	74,4	62,8	76,2	74,0	67,4	76,7	72,6
H ₂ O, % m	44,4	69,2	61,2	42,7	71,6	68,0	46,5	71,0	67,9	52,5	71,6	52,6

Como consequência esperada, a maior desoxigenação obtida para as fases orgânicas foi refletida em maior teor de água e menor teor de carbono nas fases aquosas, como apresentado na Tabela 4.13. DE MIGUEL MERCADER *et al.* [125] observou o mesmo efeito ao elevar a temperatura de reação. O autor atribuiu o fenômeno à hidrogenação de derivados de açúcares, levando assim à transferência de carbono da fase aquosa para a fase orgânica. ELLIOT *et al.* [69] demonstraram haver uma relação direta entre o teor de oxigênio da fase orgânica e o teor de carbono na fase aquosa, e que este último, tenderia a zero ao se obter um bio-óleo contendo apenas hidrocarbonetos. A Figura 4.33 mostra claramente este efeito, onde os sistemas testados a 250 °C e 150-250 °C retiveram mais carbono na fase orgânica e transferiram mais oxigênio para fase aquosa.

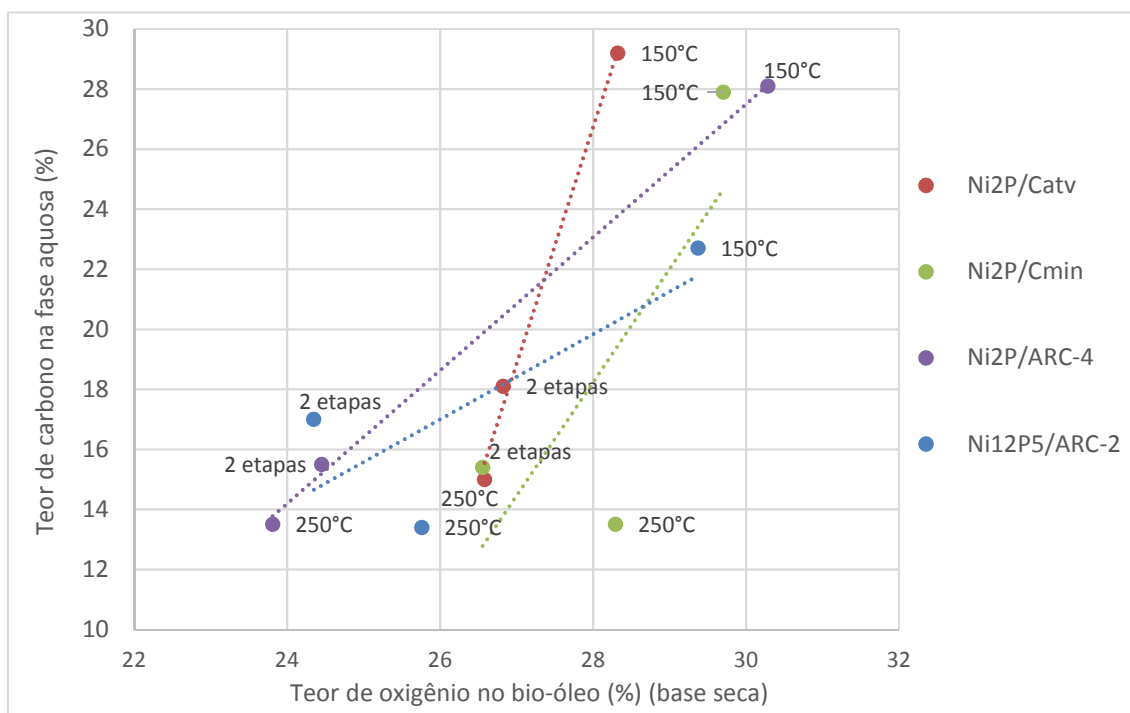


Figura 4.33 – Teor de carbono na fase aquosa versus oxigênio presente nos bio-óleos hidrotratados.

Analisando os resultados de %DO mostrados na Figura 4.34, observa-se comportamentos bem distintos para cada suporte empregado quando a severidade do processo é modificada. O aumento da temperatura de reação de 150 para 250 °C teve um efeito positivo em termos de %DO para os fosfetos suportados em ARC, sendo mais expressivo para o Ni₁₂P₅/ARC-2, onde houve um aumento de 29 para 43%. Em ambos os casos o uso de etapas de hidrogenação levou a um ligeiro aumento do %DO comparado

com os testes a 250 °C. Os resultados também mostraram que as fases Ni₂P e Ni₁₂P₅ obtiveram atividade similares para as reações de HDO em condições mais severas. Considerando os fosfetos suportados em carvão, não foram observadas grandes diferenças do %DO entre as severidades testadas. O catalisador Ni₂P/C_{atv} obteve resultados próximos aos fosfetos suportados em ARC nos testes a 250 °C e 150-250 °C. O catalisador Ni₂P/C_{min} obteve os resultados menos promissores entre os materiais testados, com %DO abaixo de 40 %. Em ambos os catalisadores os valores de %DO para o teste a 250 °C foram estatisticamente iguais aos do teste a 150 °C, apesar dos teores de oxigênio terem sido inferiores. Este fato pode ser entendido pela relação entre a concentração de oxigênio e o rendimento de bio-óleo. Os resultados de %DO ilustram que, para ambos os casos, as massas de oxigênio presente no bio-óleo hidrogenado a 250 °C foram maiores do que aquelas obtidas a 150 °C. Contudo apresentaram também maiores rendimentos de carbono, o que justifica a menor concentração de oxigênio para o HDO a 250°C.

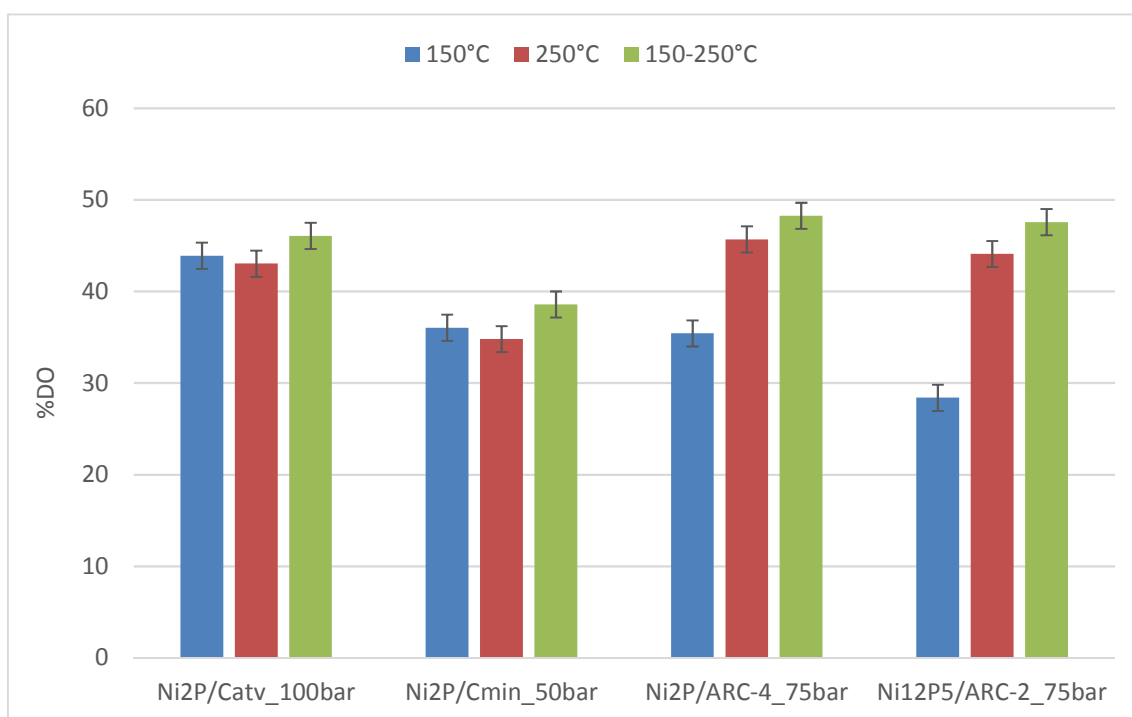


Figura 4.34 – Grau de desoxigenação das etapas a 150°C, 250°C e duas etapas.

O gráfico Van Krevelen exibido na Figura 4.35 indica a ocorrência de reações de hidrogenação das cadeias presentes no bio-óleo para o HDO a 250 °C e em duas etapas,

fato ilustrado pelo aumento de H/C em relação aos testes realizados a 150 °C. É possível observar que a severidade desloca os pontos para o canto superior esquerdo do gráfico, indicando que, possivelmente, o oxigênio passou a ser removido via mecanismo de hidrogenação, ao invés de desoxigenação direta. Fica claro também que o uso de duas etapas de hidrogenação levou ao aumento da relação H/C quando comparado ao HDO a 250 °C. Da mesma forma, o aumento de severidade levou a redução da relação O/C para todos os catalisadores testados, sendo este efeito mais relevante para os catalisadores suportados em ARC. Porém, o uso de duas etapas de hidrogenação refletiu em comportamentos distintos quando comparada ao HDO a 250 °C. Para os fosfetos Ni₂P suportados em ARC-4 e C_{atv} o uso de 2 etapas de HDO não pareceu afetar o processo, já que as diferenças da razão molar O/C foram bastante pequenas. No caso dos catalisadores Ni₁₂P₅/ARC-2 e Ni₂P/C_{min}, a utilização de duas etapas gerou maiores reduções da relação O/C quando comparado ao HDO a 250 °C. Os valores de O/C e H/C obtidos foram similares ao estudo realizado por GUO *et al.* [84] utilizando Ni₂P/C (0,18 e 1,26, respectivamente), porém em condição mais severa de temperatura (300 °C).

Em síntese, os dados apresentados mostram que o uso da ARC produziu bio-óleos com qualidade superior aos catalisadores suportados em carvão quando submetidos às condições mais severas de temperatura, mesmo utilizando-se uma fase ativa deficiente em fosforo (Ni₁₂P₅).

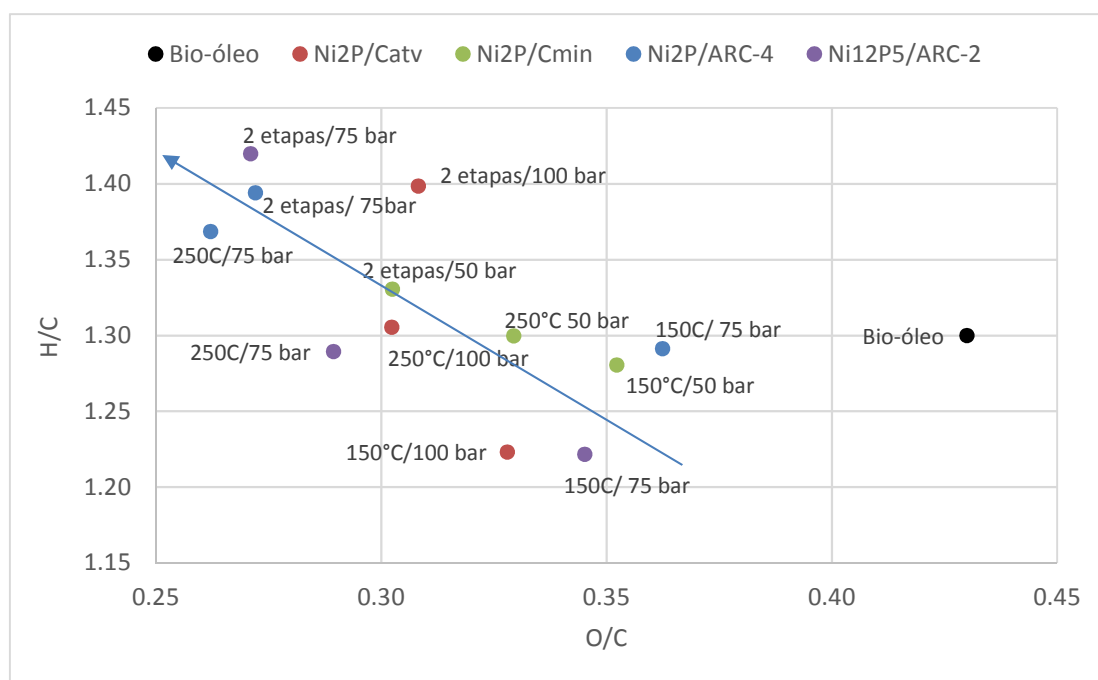


Figura 4.35 – Gráfico Van Krevelen dos bio-óleos hidrotratados.

Analisando a Figura 4.36 constata-se que o uso da temperatura de 250 °C, em único estágio, levou ao incremento da acidez para todos os bio-óleos hidrotratados quando comparado ao HDO a 150 °C. Uma hipótese plausível para este fenômeno seria a presença na carga de fragmentos da celulose e hemicelulose que não foram totalmente convertidas no processo de pirólise. Por serem precursores de ácidos orgânicos, uma vez submetidos às elevadas temperaturas, levariam ao aumento da acidez nos bio-óleos hidrotratados. Esta hipótese, obviamente não exclui a ocorrência de reações de desoxigenação de ácidos carboxílicos, fato comprovado pela queda de acidez em relação ao bio-óleo cru. Levando em conta estes aspectos, o valor final de acidez pode ser considerado como a resultante da conversão dos ácidos carboxílicos e da geração dos mesmos pela quebra das frações da celulose e hemicelulose. Para os testes em duas etapas, a mesma lógica pode ser aplicada, porém nestes casos o tempo de reação passa a ser também um fator relevante. O aumento esperado da acidez quando se eleva a temperatura para 250 °C seria compensado pelo fato de que parte dos ácidos já foram parcialmente convertidos a 150 °C. Para os catalisadores suportados em ARC foi verificada redução de acidez ao final do HDO em duas etapas quando comparada com o HDO a 250 °C e também quando confrontado com os resultados a 150 °C, apesar terem sido observadas pequenas diferenças neste último caso. Da mesma forma, no caso do catalisador Ni₂P/C_{atv}, o bio-óleo hidrogenado produzido em duas etapas apresentou melhoria em relação a 250 °C, porém ficando superior a etapa a 150 °C. Contrário ao que foi observado para os demais catalisadores, o bio-óleo hidrogenado em 2 etapas empregando o Ni₂P/C_{min}, resultou em acidez mais elevada do que no teste a 250 °C. Apesar disso, a menor conversão de ácidos orgânicos não pode ser associada à baixa atividade do catalisador, já que os resultados exibidos no gráfico Van Krevelen (Figura 4.34) para o Ni₂P/C_{min}, mostrou o aumento das reações de hidrogenação e desoxigenação no HDO em 2 etapas.

De acordo com os dados apresentados, os catalisadores suportados em ARC obtiveram desempenho superior aos suportados em carvão ao elevar a severidade do processo. O gráfico Van Krevelen (Figura 4.34) e os dados de %DO mostraram que os fosfatos suportados em ARC tiveram maior atividade para desoxigenação, apesar de terem obtidos bio-óleos hidrotratados mais ácidos. Considerando os catalisadores suportados em ARC, os desempenhos foram bastante similares nos experimentos em duas etapas, porém os resultados a 250°C mostraram que o catalisador Ni₂P/ARC-4 gerou um

bio-óleo com menor teor de oxigênio e maior poder calorífico, sendo assim selecionado para os testes comparativos com os catalisadores comerciais.

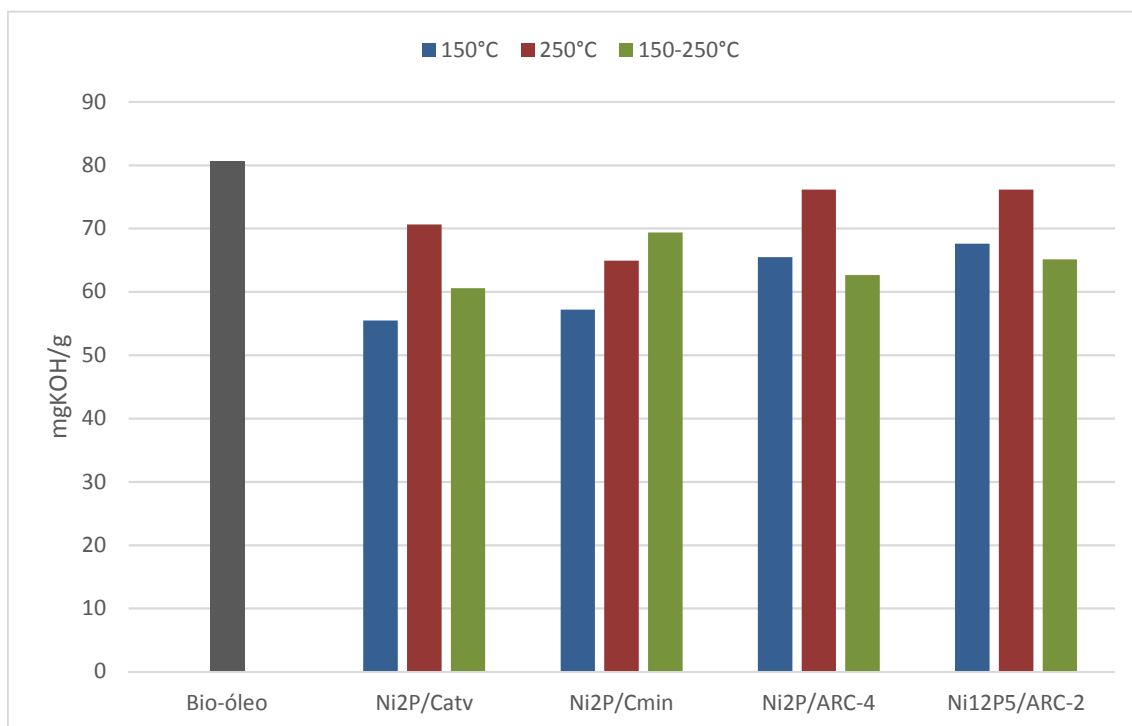


Figura 4.36 - Acidez dos bio-óleos hidrotratados nas temperaturas de 150°C, 250°C e duas etapas.

4.3.5 Comparação com os catalisadores comerciais Ru/C e NiMo/Al₂O₃

Os testes com catalisadores comerciais foram planejados de acordo com os melhores resultados obtidos na etapa a 150°C, 250°C e 2 etapas de HDO, sendo eles: Ni₂P/C_{atv} a 100 bar e Ni₂P/ARC-4 a 75 bar para as etapas a 250°C e 150-250°C.

O catalisador convencional de HDT se mostrou inviável para uso nas reações de HDO do bio-óleo, visto que se observou polimerização severa da carga a 150 °C e 100 bar, produzindo uma fase orgânica altamente viscosa. Relatos da literatura acerca do uso de catalisadores sulfetados no hidrotratamento do bio-óleo são divergentes no que diz respeito à atividade para as reações de HDO, onde os rendimentos de coque e bio-óleo, assim como o aspecto do produto final, são dependentes das condições operacionais e também do tipo de reator. Segundo WHIFFEN [72], a configuração do reator em batelada

pode dificultar a solubilidade do hidrogênio, tornando mais difícil a comparação com testes utilizando reatores contínuos. ELLIOT [34] relatou experimentos em reatores contínuos com temperaturas abaixo de 300 °C, sem ocorrência de coqueamento ou polimerização, porém obtendo rendimentos abaixo de 40% de bio-óleo hidrogenado. Neste mesmo artigo, testes em batelada que resultaram em algum sucesso tiveram o bio-óleo cru misturado com algum tipo de solvente, como decalina, que podem influenciar no processo como doadores de hidrogênio. Em estudo realizado em reator batelada, WILDSCHUT *et al.* [126] relatou rendimentos de bio-óleo hidrotratado entre 15 e 20 % utilizando catalisadores sulfetados NiMo e CoMo em condições mais severas (250 °C a 100 bar), porém o produto final apresentou alta viscosidade, tendo sido obtidas perdas de balanço de massa entre 30 a 40%. Além desses aspectos citados, a ausência de agente sulfetante, como o dimetilsulfeto, que é necessário para manutenção da atividade do catalisador, pode estar associado com a baixa atividade do catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃. Uma outra questão, é o fato da alumina sofrer alterações na estrutura cristalina pela presença da água no meio reacional sob determinadas condições operacionais, levando à alteração de suas características texturais e mudança de fase para boemita. Porém, esta última hipótese não pôde ser confirmada, já que devido à polimerização do bio-óleo, não foi possível separar o catalisador para caracterização pós-reação.

Devido a expressiva diferença entre o produto orgânico gerado nos testes com NiMo e com os demais catalisadores, as fases orgânicas geradas nos testes com o catalisador convencional foram consideradas como coque, embora a definição de coque esteja atrelada ao material carbonoso que é depositado na superfície dos catalisadores. A Figura 4.37 apresenta um rendimento de coque de 62,3 % para o NiMo e por esse motivo não foram realizados os testes a 250 °C e duas etapas, dado que o aumento de temperatura apenas incrementaria a tendência para formação de coque. Segundo FURIMSKY [95] e ELLIOT [34] a formação deste tipo de produto sugere a ocorrência majoritária de reações térmicas e de hidrocrackeamento ao invés de reações de hidrodessoxigenação. No caso do Ru/C os rendimentos de bio-óleo obtidos foram inferiores comparado aos testes utilizando fosfetos. Analisando as três condições operacionais, os rendimentos obtidos a 250 °C e 150-250 °C foram estatisticamente iguais.

Os rendimentos de bio-óleo encontrados na literatura ao se utilizar Ru/C são bastante divergentes, mesmo considerando condições similares entre si. GUO [112] obteve rendimentos de bio-óleo com uso de Ru/C e NiP similares entre si e próximos a

60 %, porém a 300 °C e 50 bar. ARDIYANTI *et al.* [122] trabalharam em condições mais parecidas (2 etapas: 150-340 °C), porém geraram rendimentos de bio-óleo entre 35 e 42 %. Diferenças na composição do bio-óleo, agitação, tempo de reação, entre outras, influenciam diretamente na quantidade e qualidade final do bio-óleo. Em relação ao rendimento de coque, da mesma forma como aconteceu com os fosfatos, o uso do Ru/C apresentou queda ao se utilizar o regime de duas etapas de HDO quando comparado com o teste a 250 °C. De forma geral, os resultados de coque foram inferiores aos publicados na literatura, porém nestes casos, rendimentos acima de 5 % podem ser atribuídos a condições mais severas aplicadas [8,105].

A análise elementar do bio-óleo tratado com Ru/C a 250 °C e 150-250 °C (Tabela 4.14) foi bastante similar aos bio-óleos hidrogenados com os fosfatos suportados em ARC, onde foram observadas quedas significativas do teor oxigênio em relação ao HDO a 150 °C. Da mesma forma, os poderes caloríficos dos bio-óleos hidrotratados foram equivalentes. O teor de oxigênio obtido a 150 °C (33,1%) revela uma atividade inferior ao Ni₂P/C_{atv}, que obteve teor de 28 %. Analisando os dados do Ru/C na Tabela 4.15, como consequência da maior desoxigenação fica evidente que ocorreu menor transferência de carbono para a fase aquosa ao elevar temperatura de reação, dada a queda do teor de carbono de 30,5% (a 150 °C) para 13,5 e 17,6% (a 250 °C e duas etapas respectivamente).

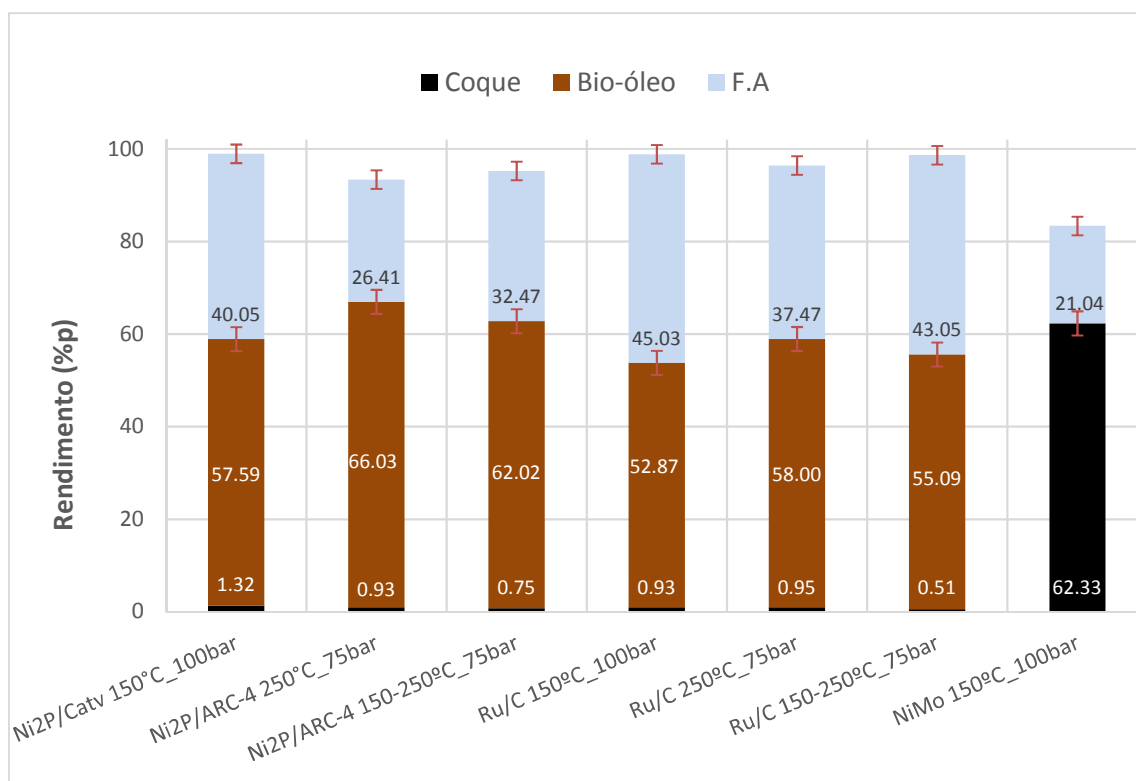


Figura 4.37 – Rendimentos de bio-óleo, fase aquosa e coque para os testes empregando os catalisadores Ni₂P/C_{atv}, Ni₂P/ARC-4, Ru/C e NiMo/Al₂O₃.

Tabela 4.14 - Análise elementar da carga e dos bio-óleos hidrotratados a 150°C, 250°C e duas etapas.

	Carga	Ni ₂ P/C _{atv}	Ni ₂ P/ARC-4		Ru/C		
		150°C	250°C	150-250°C	150°C	250°C	150-250°C
C, %m	45,7	61,9	65,4	63,9	58,3	66,7	65,3
H, %m	7,3	6,8	7,9	8,0	6,9	7,4	7,6
N, %m	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,8	0,8
O, %m	46,7	31,0	26,4	27,8	34,5	25,1	26,3
O (b.s) ^a	35,3	28,3	23,8	24,4	33,1	23,7	24,1
H ₂ O, %m	21,3	4,4	4,0	5,2	2,4	2,2	3,3
P.C.S ^b	18,9	26,2	29,3	28,7	24,5	29,3	28,9
B.C ^c	-	101,2	94,6	92,4	95,4	91,4	93,5

a – teor de oxigênio em base seca (m%)

b – Poder calorífico superior (MJ/kg) calculado pelo método proposto por CHANNIWALA et al. [123]: $0,3491 * C + 1,1783 * H - 0,1034 * O - 0,015 * N$

c – Cálculo do balanço de carbono (%p) considerando também a fase aquosa

Tabela 4.15 – Análise elementar das fases aquosas no HDO a 150°C, 250°C e duas etapas.

	Ni ₂ P/C _{atv}	Ni ₂ P/ARC-4		Ru/C		
	150°C	250°C	150-250°C	150°C	250°C	150-250°C
C, %m	29,2	13,5	15,5	30,5	13,5	17,6
H, %m	8,9	10,0	10,2	9,0	10,2	10,1
N, %m	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
O, %m	61,6	76,2	74,0	60,2	76,0	72,0
H ₂ O, %m	44,4	71,0	67,9	40,7	65,2	67,9

A Figura 4.38 mostra que o Ni₂P/C_{atv} obteve melhor desempenho em termos de %DO a 150 °C do que o Ru/C, utilizando-se a mesma pressão parcial de H₂. Este resultado demonstra que o fosfeto de níquel pode ser utilizado de maneira mais satisfatória como etapa de estabilização do que um catalisador de metal nobre. Ao incrementar a severidade do processo, o Ru/C apresentou o mesmo comportamento dos fosfetos, ou seja, aumento do %DO, tendo obtido resultados estatisticamente iguais para as etapas mais severas (250 °C e duas etapas). No entanto, o Ru/C desoxigenou de forma mais eficiente dos que os fosfetos nessas condições, sendo em torno de 6% superior para os sistemas mais severos.

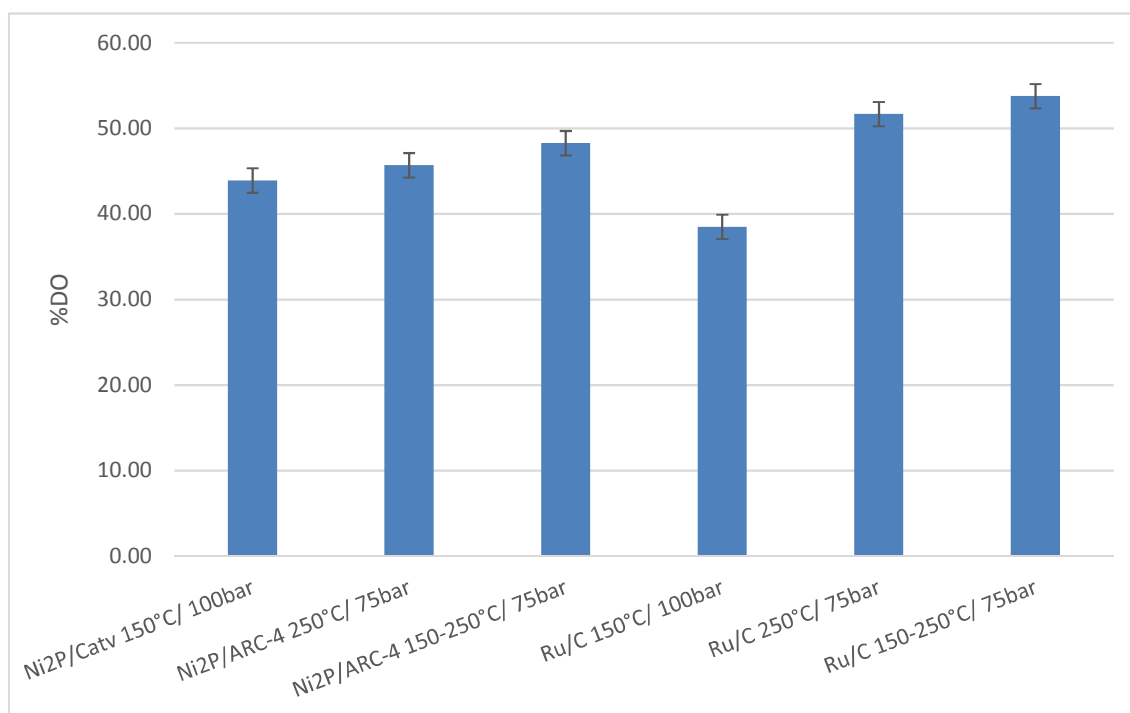


Figura 4.38 – Grau de desoxigenação dos testes utilizando fosfetos e Ru/C.

Ao se analisar as relações molares O/C e H/C apresentadas no gráfico Van Krevelen exibido na Figura 4.39, a diferença entre o fosfeto e o metal nobre fica bastante evidente para a temperatura de 150 °C, como foi observado para o %D.O. A menor relação O/C obtida para o Ni₂P/C_{atv} em relação ao Ru/C, também pode ser explicada pelo maior rendimento de bio-óleo obtidos nos experimentos utilizando o fosfeto. Nas condições mais severas foram observadas pequenas diferenças entre o Ni₂P/ARC-4 e o Ru/C, considerando a O/C. Porém, levando em conta a relação H/C, as diferenças entre os dois catalisadores se tornam relevantes, indicando que o fosfeto obteve maior atividade para reações de hidrogenação do que o metal nobre.

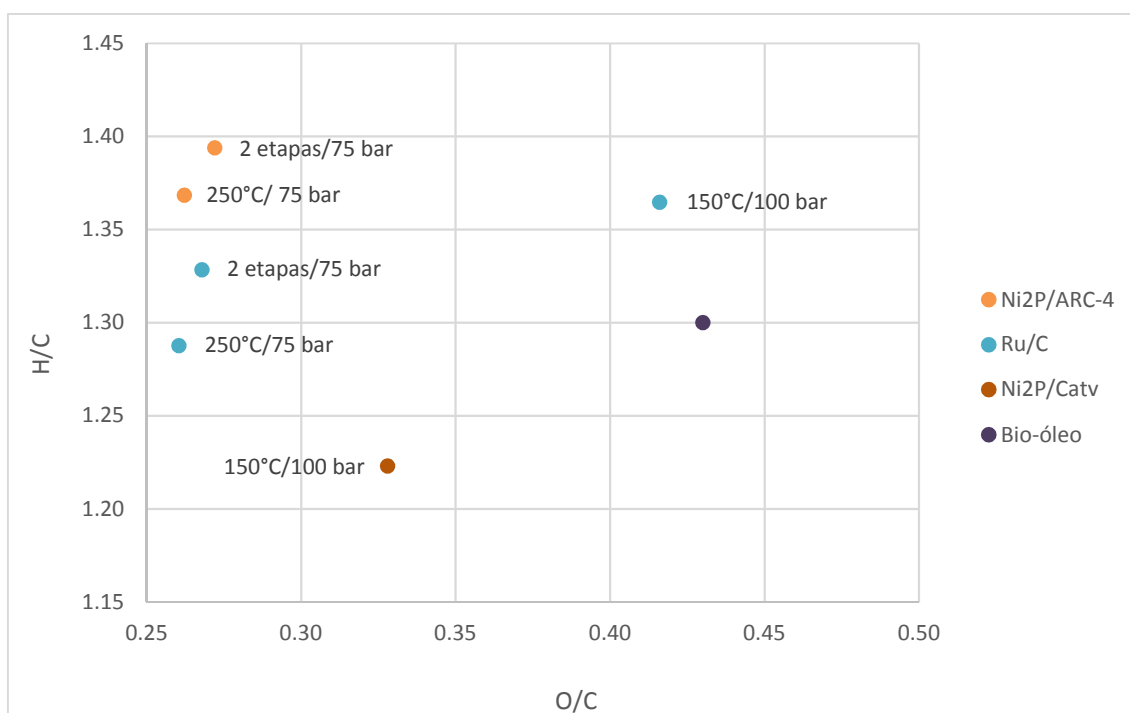


Figura 4.39 – Gráfico Van Krevelen para os sistemas testados com fosfetos e Ru/C.

A Figura 4.40 mostra que os valores de acidez nas diferentes condições operacionais foram bastante similares ao comparar os bio-óleos hidrogenados na presença de fosfetos e Ru/C. Ocorreu queda elevada da acidez no primeiro estágio de hidrogenação, sendo esta queda ligeiramente maior com o uso do Ru/C, e um pequeno aumento no segundo estágio de hidrogenação. Os maiores valores de acidez foram encontrados nos bio-óleos hidrogenados diretamente a 250 °C para ambos os catalisadores. Como dito anteriormente, o aumento da acidez no HDO a 250 °C pode estar associado à conversão de fragmentos de celulose e hemicelulose produzindo ácidos carboxílicos, enquanto que

para os resultados em duas etapas deve-se levar em conta a contribuição do tempo de reação para conversão dos ácidos.

De forma geral os catalisadores Ni₂P/ARC-4 e Ru/C obtiveram resultados semelhantes na hidrogenação a 250°C e 150-250°C, porém o Ni₂P/C_{atv} foi mais eficiente do que o Ru/C em temperatura mais baixa. Os maiores rendimentos de bio-óleo obtidos com os fosfetos são também um importante fator a ser considerado. Portanto, levando em conta ainda a grande diferença entre os custos dos metais presentes em cada catalisador, os fosfetos de níquel apresentaram vantagem significativa em relação ao uso do Ru/C no hidrotratamento do bio-óleo.

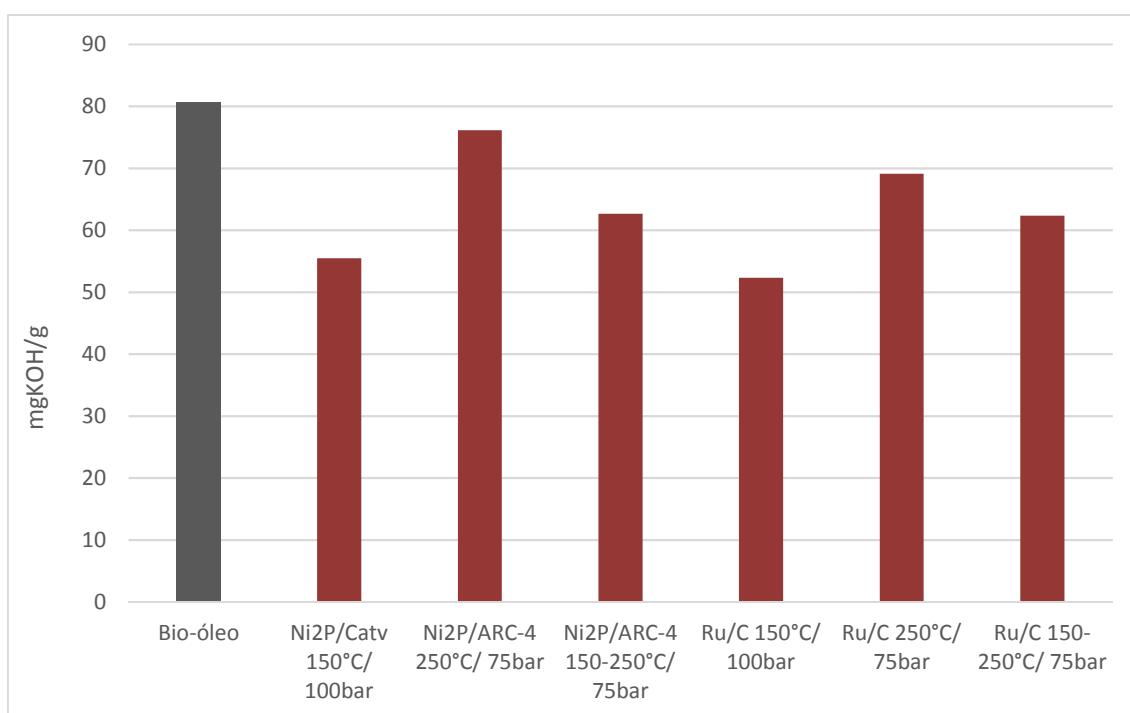


Figura 4.40 – Acidez dos bio-óleos gerados nos sistemas testados com fosfetos e Ru/C.

4.3.6 Testes em branco

Os testes em branco foram divididos em 2 grupos: testes de estabilidade térmica (sem a presença de catalisador) e testes na presença dos suportes utilizados para preparação dos catalisadores. Os testes de estabilidade térmica foram realizados com objetivo de avaliar a tendência do bio-óleo de sofrer processo de polimerização e/ou coqueamento sem a presença de catalisador. Os experimentos foram realizados a pressões

de 50, 75 e 100 bar e temperaturas de 150 e 250 °C. Os testes com os suportes foram úteis para avaliar se os materiais teriam alguma atividade catalítica para as reações de HDO. Os experimentos foram realizados na pressão parcial de H₂ que gerou melhores resultados no HDO a 150 °C, ou seja, 50 bar para o carvão mineral, 75 bar para ARC de 2 e 4 monocamadas de carbono e 100 bar para o carvão ativado.

Os testes de estabilidade térmica a 150°C geraram produtos com duas fases: uma aquosa, semelhante em aspecto aos testes de HDO a 150 °C e uma fase orgânica com elevada viscosidade, aparentando um bio-óleo altamente polimerizado (Figura 4.41a). Os testes com suportes produziram também uma fase orgânica com aspecto bem distinto dos testes catalíticos, indicando assim que nenhum dos materiais teve atividade para as reações de HDO.

No caso do teste a 250 °C, o aspecto da fase orgânica mais se assemelhou a um sólido (Figura 4.41b), sugerindo ter ocorrido um processo de polimerização ainda mais severo. O mesmo aspecto foi observado no teste em duas etapas, fato esperado dado o resultado obtido a 150°C. VENDERBOSCH *et al.* [4] realizaram tratamento térmico do bio-óleo em temperaturas entre 175 °C e 250 °C e relacionaram a separação de fases unicamente à produção de água em ocorrência de reações de condensação/polimerização, principalmente envolvendo fragmentos de açúcares. DE MERCARDER [127] provou por meio de GPC que a massa molecular média do bio-óleo aumenta consideravelmente a partir de 250 °C ao ser submetido a processo térmico. Outros autores relataram resultados semelhantes em tratamento térmico realizados em temperaturas acima de 250°C [104,112]. Outra diferença observada nos testes a 250 °C e em duas etapas foi o aumento em torno de 30 bar da pressão autógena durante o aquecimento. Este aumento se deveu provavelmente pela produção de CO e CO₂, característicos do processo térmico no qual o bio-óleo foi submetido [4]. Em função do elevado aumento da pressão na etapa de aquecimento, os testes a 50 bar de pressão parcial de H₂ foram executados a 80 bar. Em função da limitação operacional do reator e para preservar a segurança dos testes, não foram realizados os testes a 75 e 100 bar.



(a)



(b)

Figura 4.41 – Aspectos do produto gerado nos testes em branco à 150°C (a) e 250°C (b).

Esse processo de polimerização do bio-óleo sob tratamento térmico, sem a presença de catalisador, é mais uma evidência de que os fosfetos apresentaram atividade para as reações de hidroxidação do bio-óleo. Porém, outros indícios mostram notáveis diferenças com os bio-óleos hidrogenados. Na etapa de descarregamento do reator foram necessárias quantidades de acetona muito superiores aos testes catalíticos para solubilização da fase orgânica, dada sua elevada viscosidade. Em alguns casos não foi possível realizar o descarregamento da fase orgânica. A alta viscosidade foi também impeditiva para análises de Karl Fischer e acidez. Este fato também se traduziu pelos baixos balanços de massa, que em diversos casos ficou próximo a 80%. A realização de análise termogravimétrica (que será apresentada no item 4.3.6) permitiu distinguir de forma mais precisa o produto polimerizado de um bio-óleo hidrogenado.

Adotando a mesma premissa utilizada no item 4.3.5 para classificar o produto altamente viscoso, as Figuras 4.42 e 4.43 apresentam os gráficos de rendimentos dos testes de estabilidade térmica e dos testes com suportes. Como era esperado, o teste a 250 °C gerou mais coque que os testes a 150 °C, dado o incremento das reações de polimerização pelo aumento da temperatura. O teste a 75 bar/150 °C obteve distribuição de rendimentos similar, porém neste caso, não está clara a influência da pressão no resultado. Os dados mostram também que o uso de carvões como suporte incrementou a produção de coque, sendo mais expressivo no carvão ativado, onde foi observado um aumento de 53 para 77 %. A elevada microporosidade dos dois suportes pode ter sido a causa deste aumento. Já no caso das ARC não foram observadas diferenças significativas do rendimento de coque quando comparado com os testes em branco. Porém os

rendimentos das fases aquosas foram bastante inferiores aos testes em branco e também aos testes catalíticos, indicando que possa haver diferenças na qualidade entre as fases orgânicas, apesar de não poderem ser mensuradas. Os rendimentos apresentados sugerem que os suportes sem a presença de fase ativa não apresentaram atividade catalítica para as reações de hidrodesoxigenação do bio-óleo.

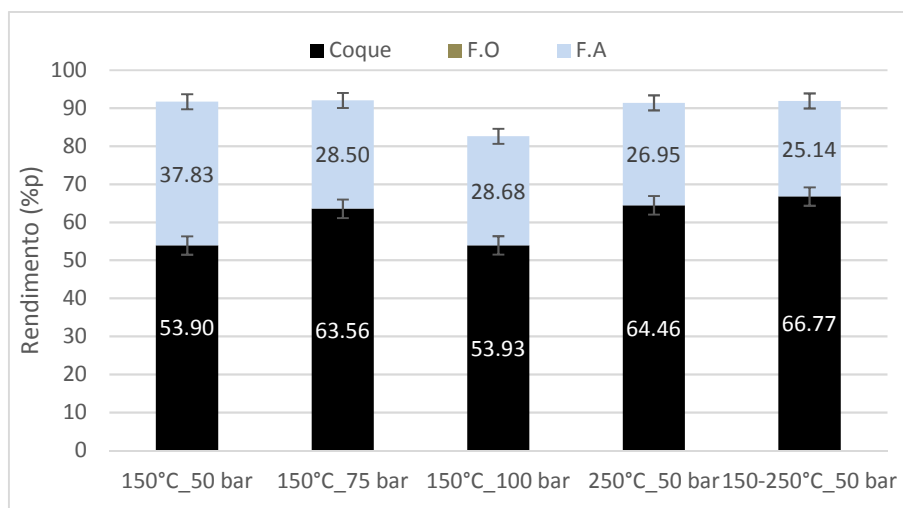


Figura 4.42 – Rendimentos de coque, bio-óleo e fase aquosa dos testes em branco (térmico).

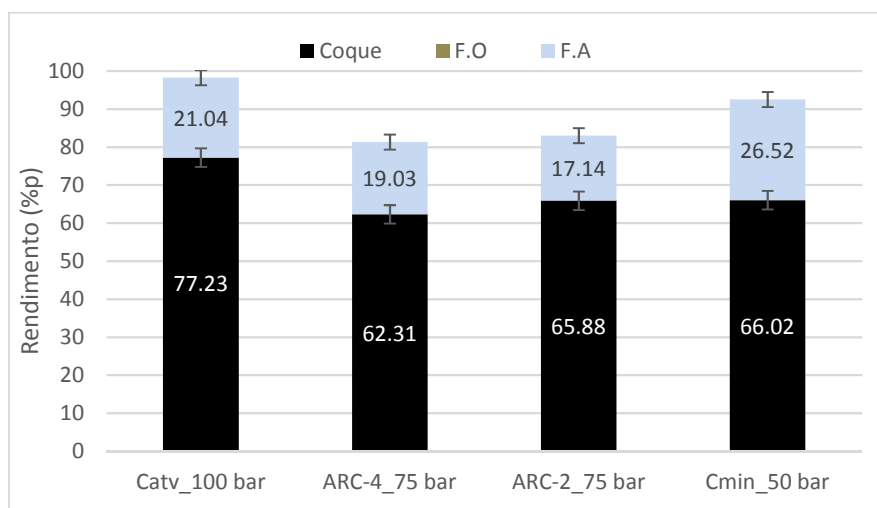


Figura 4.43 – Rendimentos de coque, bio-óleo e fase aquosa dos testes com suportes realizados a 150 °C.

4.3.7 Análise termogravimétrica dos bio-óleos hidrotratados

As curvas de TGA (perda de massa *versus* temperatura) são muito usadas na literatura como ferramenta para avaliar a estabilidade térmica de bio-óleos [128]. O resíduo de carbono obtido nos perfis de TGA é um importante indicador da propensão dos bio-óleos a produzirem coque em processos subsequentes, em função da polimerização de diversos compostos [129]. A Figura 4.44 mostra o perfil de perda de massa da carga e dos bio-óleos hidrogenados quando estes são aquecidos até temperatura de 700 °C em atmosfera inerte. A carga apresentou resíduo de 14,5%, valor ligeiramente maior ao encontrado em outros estudos, onde foram obtidos resíduos entre 8 e 13% [102,122,129]. Os resultados de TGA dos bio-óleos hidrogenados mostraram que a severidade o qual a carga foi submetida teve um efeito considerável no resíduo de carbono. Os bio-óleos hidrogenados a 150 °C apresentaram resíduo maiores do que o bio-óleo original (entre 15 e 23%), o que sugere uma maior tendência ao coqueamento. Ao hidrogenar a carga a 250 °C, foi produzido um bio-óleo mais estável termicamente quando comparado com o teste a 150 °C, porém apresentando resíduo próximo da carga. O uso de 2 etapas de hidrogenação resultou na queda do resíduo de carbono em relação ao bio-óleo obtido no HDO a 150°C, gerando os produtos mais estáveis termicamente da série de testes e do que a própria carga. A Figura 4.45 mostra que os resíduos de carbono dos testes em branco foram bem superiores (acima de 30%) aos obtidos nos testes catalíticos, reforçando que o uso dos fosfatos levou à hidrogenação das moléculas presentes no bio-óleo, reduzindo as reações associadas aos processos de polimerização e coqueamento durante a análise de TGA. Os resultados corroboram as observações feitas em relação às diferenças entre os aspectos dos produtos gerados nos testes em branco e nos testes catalíticos.

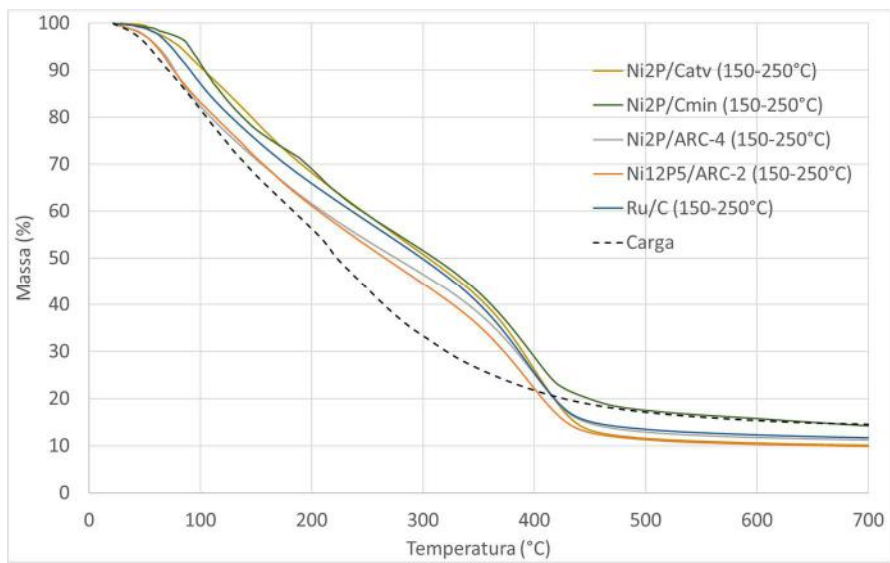
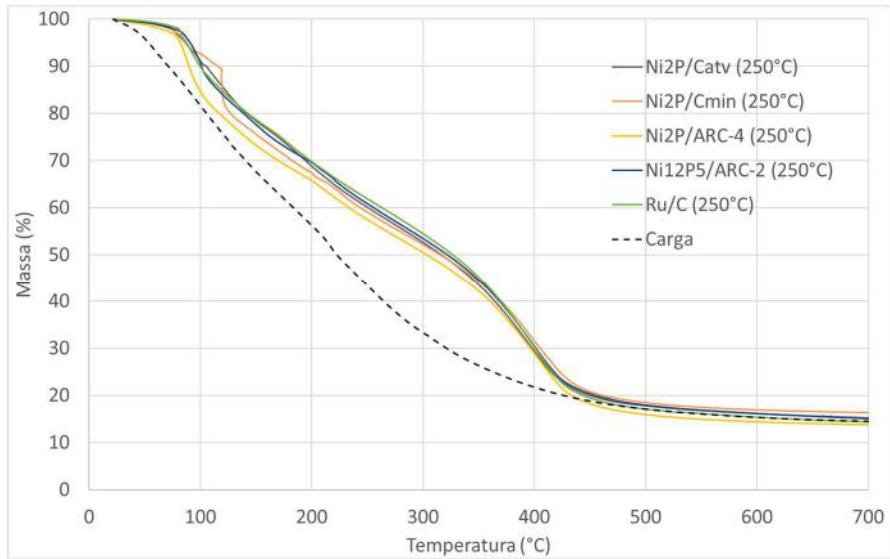
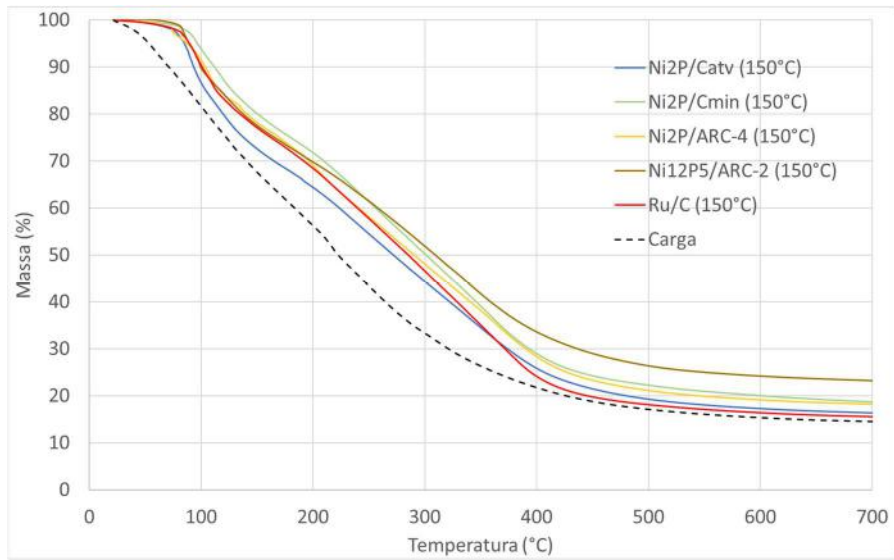


Figura 4.44 – Curvas de TGA da carga e dos bio-óleos hidrogenados.

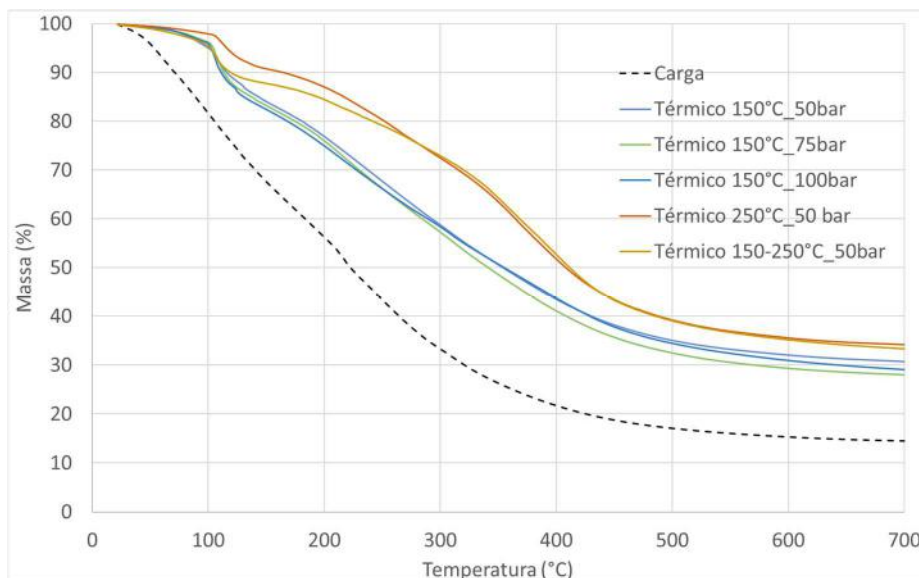


Figura 4.45 – Gráfico de TGA da fase orgânica dos testes em branco.

Além dos dados obtidos nas curvas de TGA, o perfil de distribuição de componentes presentes no bio-óleo é um dado crucial para avaliação do potencial para formação de coque. Neste sentido, o uso dos perfis de DTG (dm/dT versus temperatura) são complementares aos perfis de TGA e permitem realizar uma avaliação prévia da distribuição de compostos do bio-óleo baseada na volatilidade e decomposição térmica das famílias de oxigenados. GARCIA-PEREZ *et al.* [130] e LI *et al.* [102] relacionaram as faixas de temperatura ao grupo de famílias possivelmente presentes:

- Frações leves: entre 50 e 220 °C. Além da água, corresponde às frações mais leves do bio-óleo, como ácidos orgânicos, ésteres simples e álcoois
- Frações médias: entre 100 e 300 °C. Estão incluídos compostos fenólicos, furanos e fragmentos de açúcares (como levoglucosan).
- Frações pesadas: acima de 300 °C. Correspondem aos compostos oligoméricos provenientes de fragmentos de lignina, hemicelulose e celulose

Analisando os gráficos de todos os sistemas testados (Figura 4.46), ficam evidentes as alterações ocorridas na composição química do bio-óleo cru após a hidrogenação nas três diferentes severidades. Estas diferenças são observadas nas três faixas de temperatura citadas acima, porém ocorreram de formas distintas entre os

catalisadores. No HDO a 150 °C ocorreu aumento da decomposição das frações leves para todos os sistemas, sendo mais evidente para o Ni₂P/C_{atv}, o que pode ser justificado pela sua maior atividade para desoxigenação. Observa-se também um patamar entre 200 e 400 °C sugerindo haver uma distribuição homogênea de frações médias e pesadas, porém ficando claro um aumento das frações acima de 300 °C em comparação com a carga. A curva de DTG dos testes em branco a 150 °C (Figura 4.47) mostra perfil semelhante, porém os maiores resíduos de carbono obtidos para estes produtos indicam que possivelmente composições químicas bastante distintas em relação aos bio-óleos hidrogenados.

Os testes a 250 °C também levaram ao aumento das frações mais leves do bio-óleo, sendo bastante significativo para o catalisador Ni₂P/C_{min}. Os catalisadores suportados em ARC também obtiveram maior decomposição das frações mais leves, mas neste caso, pode ser justificada pelos maiores desempenhos para desoxigenação. No caso do HDO em duas etapas, foram obtidas frações leves próximas à da carga para todos os sistemas. Este fato pode ser atribuído a continuidade do processo de HDO das frações mais leves, formando provavelmente produtos não condensáveis. Em relação as frações mais pesadas, o HDO realizado a 250°C e em duas etapas mostraram aumento importante de compostos presentes na faixa entre 320 e 450 °C. A curva DTG do teste em branco a 250 °C (Figura 4.46) mostra o mesmo perfil, sugerindo que este aumento de frações pesadas se deve a um processo térmico independente do uso de catalisador. Embora isto indique uma maior presença de compostos de maior peso molecular, foram obtidos os menores resíduos de carbono para o HDO a 250 °C e duas etapas. Em experimentos realizados por LI *et al.* [102], foram obtidos resultados semelhantes ao presente estudo. Os autores também mostraram que os bio-óleos gerados a 150 °C apresentaram maior propensão à polimerização ao serem submetidos ao TGA, apesar de terem menor fração de pesados. Neste mesmo estudo, ao submeter a carga à hidrogenação em temperaturas de 200 e 250 °C, as frações de componentes pesados aumentaram ao passo que os resíduos de carbono diminuiram. Este fenômeno pode estar relacionado à presença de outras classes de compostos além das frações mais pesadas do bio-óleo. Segundo WANG *et al.* [131] a presença de moléculas derivadas da hemicelulose e celulose, como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e açúcares simples, formam radicais a temperaturas moderadas que são prontamente hidrogenadas para formar moléculas mais estáveis, ou no caso de processo sem a presença ou com deficiência de hidrogênio, estes radicais

podem se recombinar e polimerizar até a formação de coque. OUCHI *et al.* [132] propuseram que cetonas submetidas a temperaturas moderadas e em atmosfera inerte, subtraem hidrogênio de outras moléculas para se estabilizarem, e que em consequência essas moléculas e outros radicais policondensam formando coque. Neste sentido, é importante frisar que ao submeter o bio-óleo as condições do ensaio de TGA, ocorrem transformações químicas, dada a natureza do bio-óleo e também ao fato de não haver hidrogênio no sistema.

Os resultados da análise termogravimétrica mostraram que embora tenha sido obtida redução dos teores de oxigênio a 150 °C, não foi suficiente para se traduzir em maior estabilidade térmica dos bio-óleos hidrogenados. Este objetivo só foi alcançado em condições mais severas. A redução do resíduo de carbono a temperatura de reação de 250 °C sugere então que determinadas classes de compostos citadas acima possam ter sido reduzidas, apesar do aumento de frações leves em relação à carga. Da mesma forma que os menores resultados de resíduo de carbono obtidos no HDO em duas etapas, comprovam que o uso de um segundo estágio de hidrogenação é mais efetivo para produção de um bio-óleo mais estável termicamente.

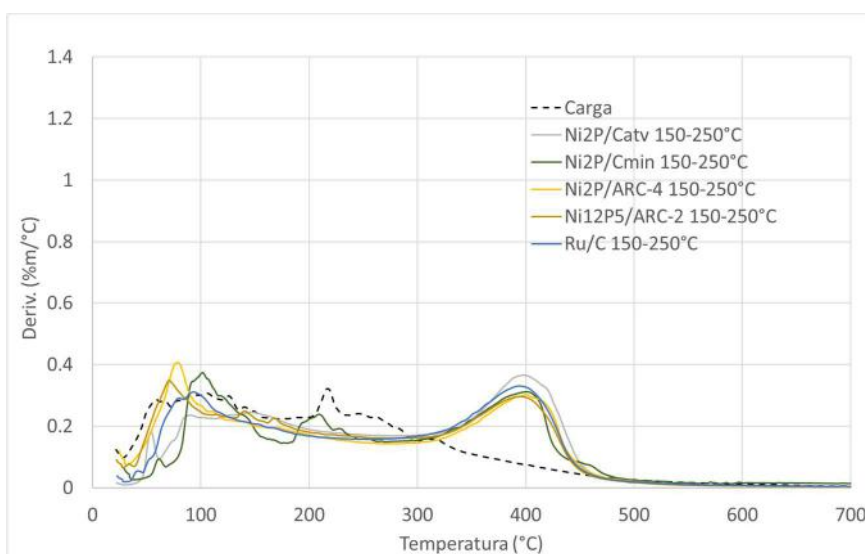
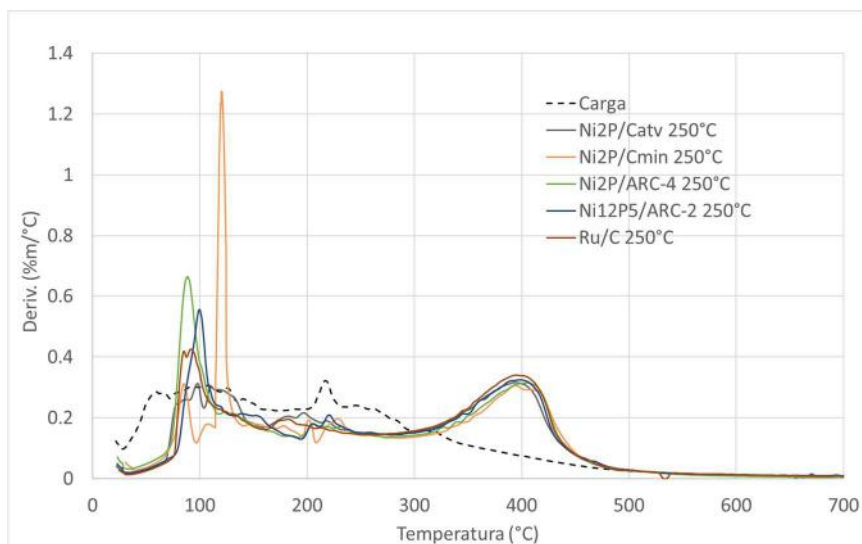
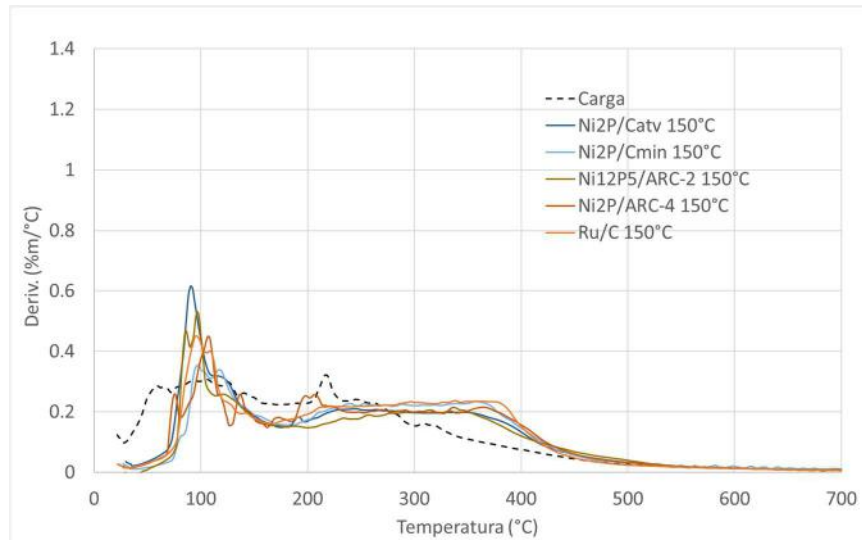


Figura 4.46 – Curvas DTG da carga e dos bio-óleos hidrogenados.

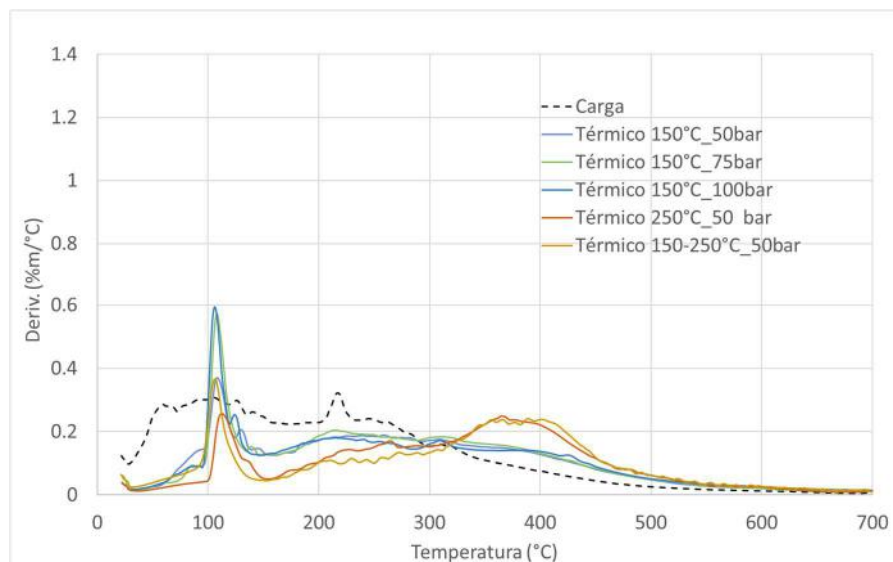


Figura 4.47 - Gráfico de DTG das fases orgânicas dos testes em branco.

4.3.8 Caracterização química dos gases gerados no processo de HDO

Devido à ocorrência de reações simultâneas no hidrotratamento do bio-óleo, a composição dos gases pode fornecer informações valiosas no sentido de elucidar os mecanismos de reação envolvendo os diversos tipos de compostos oxigenados. A Figura 4.48 mostra os gráficos contendo as concentrações dos gases produzidos em cada sistema catalítico. Devido às elevadas concentrações de hidrogênio obtidas, fato que dificultaria a análise dos gráficos, e também dada as diferentes pressões parciais de hidrogênio utilizadas, as concentrações dos compostos foram normalizadas excluindo-se o H_2 não reagido. Os dados plotados nos gráficos são encontrados no Anexo B. Em termos gerais os perfis dos gases produzidos na hidrogenação do bio-óleo estão de acordo com dados obtidos na literatura, onde são observados como principais componentes o CO_2 , CO , CH_4 e outros hidrocarbonetos em menores concentrações [32,54,104].

Em todos os sistemas catalíticos, assim como nos testes em branco e com suporte (Figuras 4.49 e 4.50), o CO_2 foi o principal composto produzido, resultado comumente encontrado na literatura [126]. A produção de CO_2 nos processos de beneficiamento do bio-óleo é bastante vantajosa no que diz respeito à eliminação do oxigênio quando comparado com as reações de descarboxilação (produção de CO), tendo em vista a maior

relação molar O/C da molécula de CO₂. Nos casos dos testes catalíticos a presença de CO₂ pode ser atribuída em grande parte a reações de descarboxilação envolvendo moléculas como ácidos carboxílicos [54,121,126]. A expressiva presença de CO₂ nos testes em branco, indica que reações de descarboxilação por mecanismo térmico podem ter também ocorrido na presença de catalisador. Já no caso dos testes com suporte, onde praticamente foi produzido apenas CO₂ (concentrações acima de 98%), e que se somando a elevada produção de coque e ao aspecto dos produtos descritos no item 4.3.6, fica evidente que estes materiais não tiveram atividade catalítica para as reações de HDO e ainda promoveram aumento das reações térmicas.

A mudança de severidade produziu maiores efeitos nos catalisadores suportados em carvão, onde foram observadas aumento nas concentrações de CO₂ para a reação a 250 °C, o que poderia ser atribuído ao incremento dos mecanismos de descarboxilação. Ao hidrogenar os bio-óleos produzidos a 150 °C (duas etapas de HDO) ocorreu também aumento de CO₂, porém neste caso esse efeito pode estar associado ao maior tempo de reação, possivelmente descarboxilando moléculas presentes na fase aquosa. No caso dos catalisadores suportados em ARC, o CO₂ se manteve praticamente constante em todas as severidades. Em relação ao Ru/C, ocorreu queda na concentração de CO₂ ao elevar a severidade, o que pode estar relacionado ao aumento da produção de hidrocarbonetos e também de CO. A presença de CO é fruto de reações de descarbonilação envolvendo ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos [55]. Os fosfetos apresentaram o comportamento oposto, produzindo mais CO a 150 °C, indicando haver diferenças na seletividade entre os catalisadores.

A presença de hidrocarbonetos nos gases está relacionada a hidrogenação de alquilados como metoxi fenóis, alquil fenóis e também de álcoois e ácidos [22,105,121]. O gás produzido utilizando-se Ni₂P/C_{atv} a 150 °C foi o que obteve maior concentração de hidrocarbonetos (18%) e pode estar relacionado com a hidrogenação de cadeias oxigenadas menos complexas como álcoois e ácidos orgânicos, já que nesta temperatura foi obtida a melhor eficiência em termos de desoxigenação e não é esperada a hidredesoxigenação de cadeias fenólicas. Em todos os sistemas catalíticos foram observados aumentos na concentração de metano ao elevar a temperatura, porém o Ru/C foi o que obteve concentração mais expressiva a 250 °C e duas etapas, sendo que a 150 °C não ocorreu processo de metanação. Estudos na literatura mostraram que catalisadores

de metal nobre produziram maiores quantidades de metano quando comparados com catalisadores de Ni [106,133]. Em todos os casos o uso de 2 etapas levou ao aumento da metanação quando comparado ao HDO a 250 °C. Este fato pode ser consequência da produção de moléculas menos complexas a 150 °C, portanto mais fáceis de serem hidrogenadas a 250 °C. A presença de hidrocarbonetos nos testes em branco, e em particular a presença considerável de CO nos testes a 250 °C, sugere que reações térmicas de descarbonilação e desalquilação podem ter ocorridos em paralelo nos testes catalíticos.

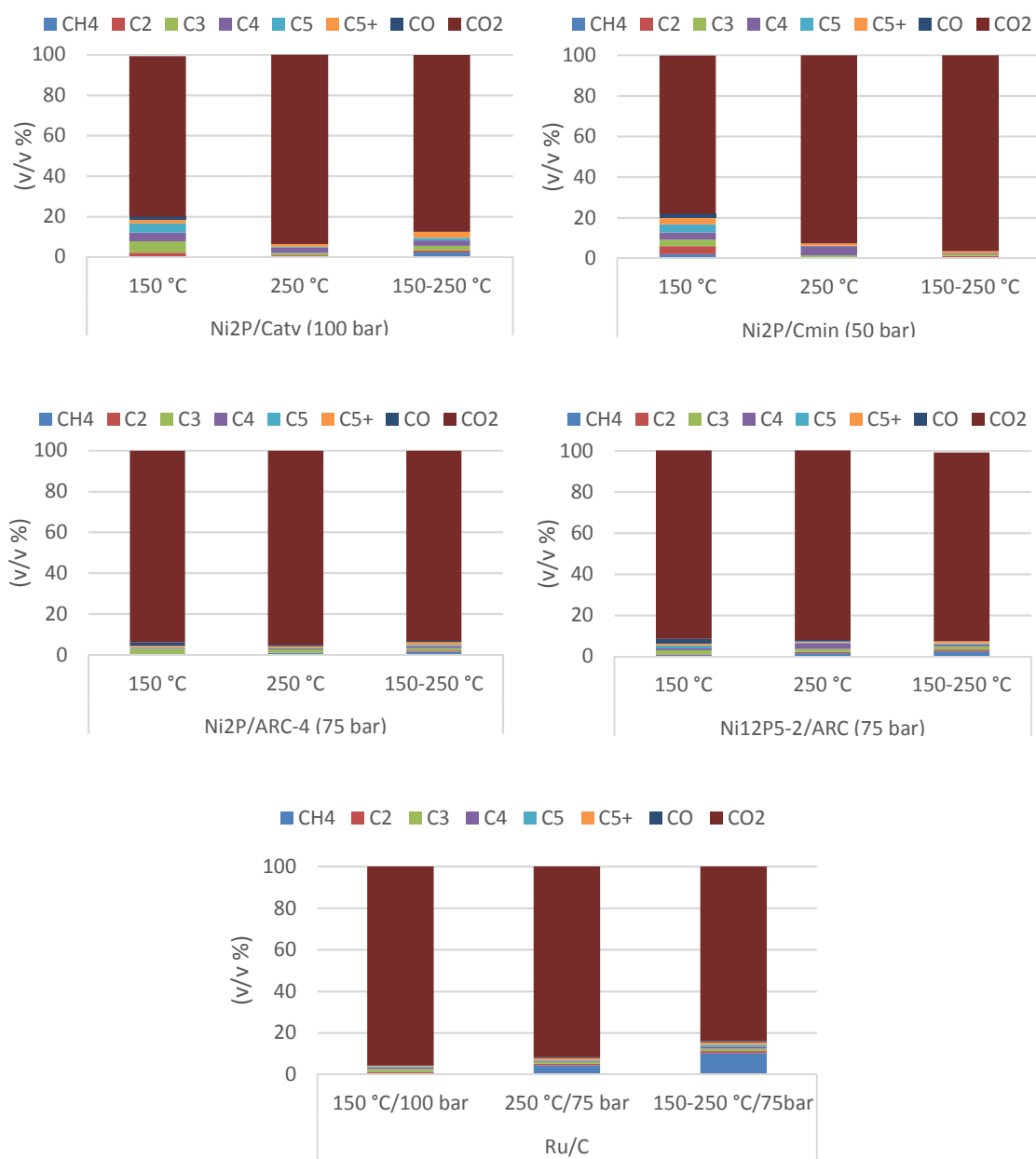


Figura 4.48 – Composição dos gases produzidos nos testes catalíticos.

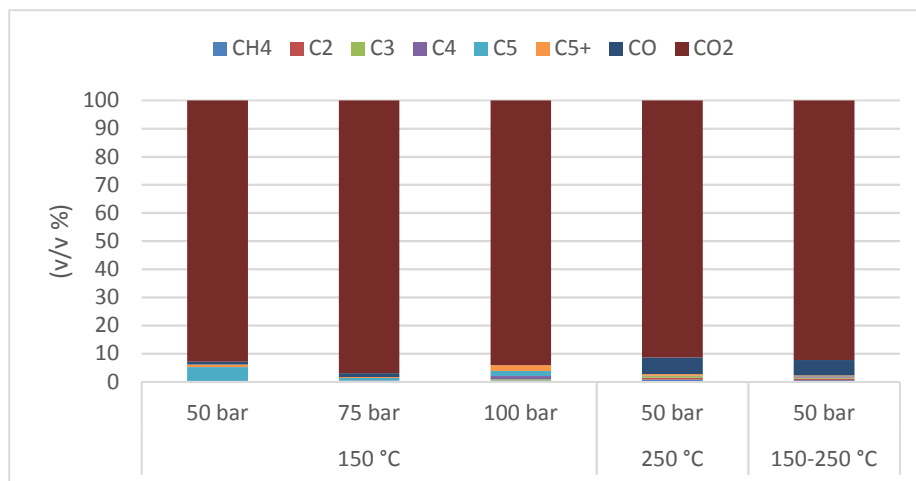


Figura 4.49 – Composição dos gases produzidos nos testes brancos.

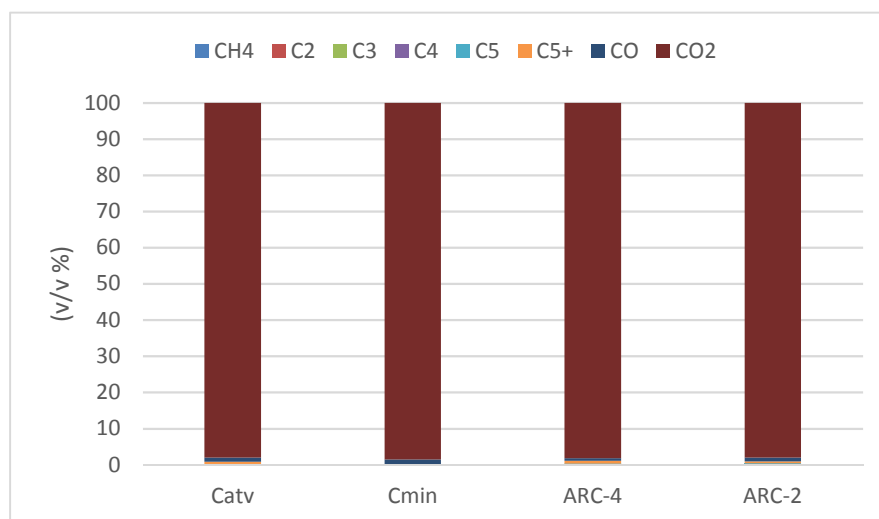


Figura 4.50 – Composição dos gases produzidos nos testes com suporte.

4.3.9 Caracterização química da carga e dos bio-óleos hidrotratados

4.3.9.1 Análise qualitativa

O bio-óleo possui uma natureza complexa, cuja composição é formada por uma extensa gama de moléculas oxigenadas, principalmente cetonas, aldeídos, ácidos e fenóis. Estes compostos são provenientes de reações de craqueamento, desidratação, descarbonilação, descarboxilação, entre outras, dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). A técnica de GC-MS é a mais utilizada para identificação dos

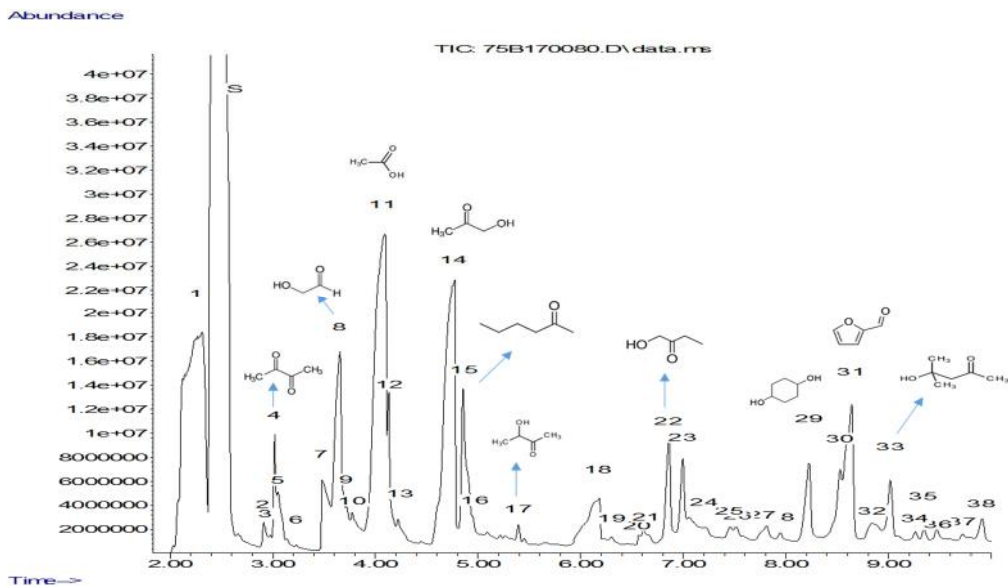
compostos mais voláteis do bio-óleo, porém a fração de mais alto peso molecular, representada pelos fragmentos de lignina (lignina pirolítica) e açúcares, fica restrita a identificação por outras técnicas, como o HPLC. Por este motivo, é importante frisar que os resultados apresentados correspondem apenas a uma parte do bio-óleo, já que as frações mais pesadas podem representar até 35% do bio-óleo [126].

Tendo em vista a grande quantidade de amostras a serem analisadas, foi realizada inicialmente uma varredura da carga através da técnica GC-MS. Esse procedimento teve como objetivo identificar o máximo de compostos possíveis na amostra, e a partir desta identificação, realizar uma análise qualitativa observando as transformações ocorridas para os diferentes catalisadores e condições operacionais. Devido ao elevado número de picos identificados, o cromatograma foi dividido em quatro faixas de tempo de retenção. Foram encontrados 135 picos, porém é possível observar em alguns casos a presença de compostos não identificados e também coeluições que geraram incertezas em relação a verdadeira molécula identificada. Entretanto, de uma forma geral os compostos identificados estão coerentes com a caracterização de bio-óleos produzidos a partir de madeira de pinho reportados na literatura [50,134].

Os picos de maior área foram identificados em sua totalidade, permitindo uma avaliação bastante consistente da carga. Os primeiros 10 minutos de tempo de retenção (Figura 4.51) correspondem às cadeias oxigenadas relativamente simples como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, hidroxí-cetonas e aldeídos, e são em grande parte produtos da conversão secundária da celulose e hemicelulose. Analisando os picos de maior área, destacam-se compostos como o ácido acético, hidroxí-propanona, hidroxíacetaldéido e furfural. O ácido acético é um dos compostos mais abundantes no bio-óleo e geralmente é tido como o grande responsável pela sua acidez [124]. A área elevada encontrada para o ácido acético sugere que este composto está presente em grandes quantidades. Outros ácidos identificados, como o propanoico, butanoico e fórmico, apresentaram áreas de pico relativamente baixas em relação ao ácido acético, pressupondo-se assim que suas quantidades foram significativamente menores. Em termos de número de compostos identificados, as cetonas se apresentaram como o grupo mais abundante, juntamente com os fenóis. O furfural também é um composto comumente encontrado em bio-óleos de madeira e é bastante utilizado como carga modelo para estudos fundamentais de HDO de bio-óleo [21,54].

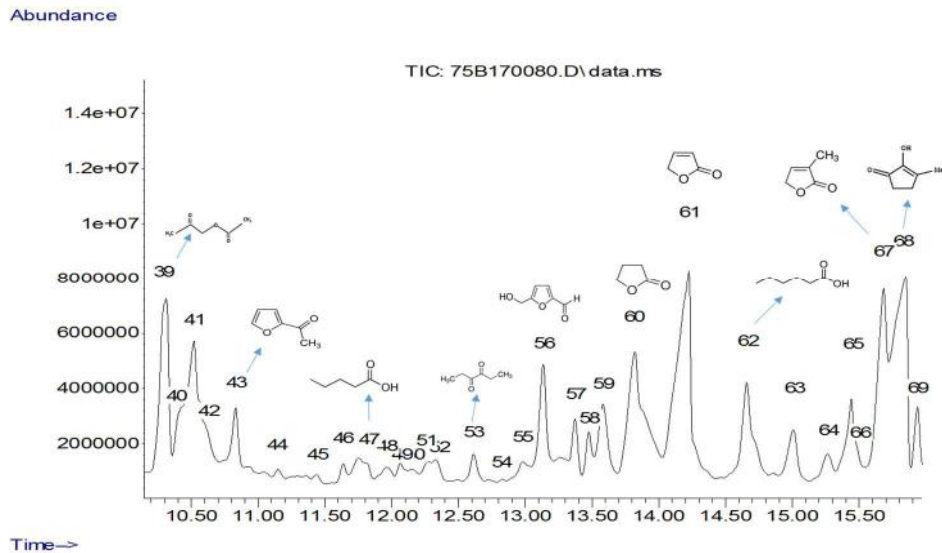
A Figura 4.52 apresenta o cromatograma correspondente à faixa de 10 a 15 minutos de tempo de retenção. Nesse grupo são encontradas moléculas oxigenadas mais complexas, como ciclocetonas ramificadas e compostos multifuncionais, como furanonas e butirolactona. Os compostos identificados nesta faixa de tempo de retenção, que representam compostos de complexidade baixa e mediana, são produtos da conversão primária da celulose e hemicelulose.

A fração da lignina que não foi totalmente degradada no processo de pirólise, chamada de lignina pirolítica, altamente poliaromatizada, não é identificável através da técnica de GC devido à sua baixa volatilidade. Por esse motivo, os compostos fenólicos são considerados representativos da fração mais pesada do bio-óleo, já que são volatilizados na coluna de GC e são em grande parte também provenientes da lignina. As Figuras 4.53 e 4.54 exibem os cromatogramas correspondentes à faixa de tempo de retenção de 16 a 44 minutos, onde os fenóis estão concentrados. Fenol, guaiacóis (metoxi fenóis) e cresóis (metil fenóis) apresentaram picos elevados e podem ser considerados os mais abundantes dentre os compostos fenólicos. Alguns açúcares também foram encontrados, como 2,3-Anidro-d-galactosana e 1,4:3,6-Dianidro-.alfa.-d-glucopiranosose porém coeluídos com fenóis. A levoglucosana, que é tipicamente o açúcar mais abundante detectado por GC também foi identificado (entre 36,7 e 37 minutos), porém a baixa área encontrada para este composto sugere a presença em pequenas concentrações.



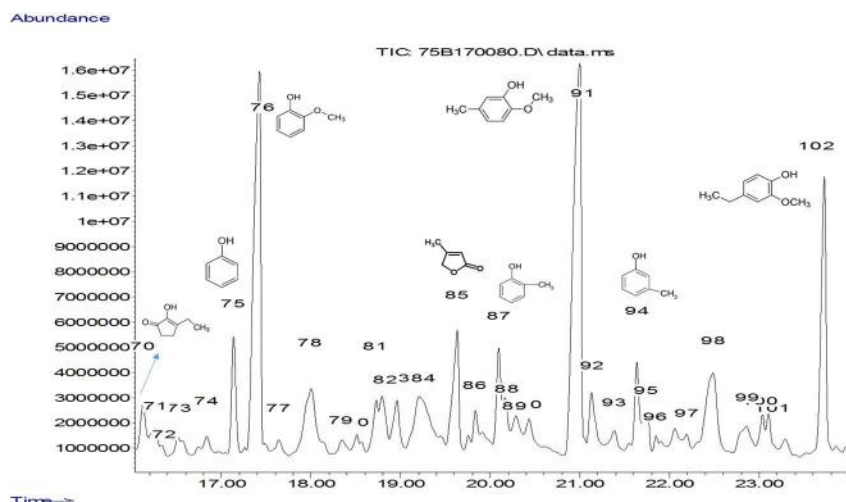
(1)- formaldeído + Água + CO₂ + metanol (2)- 2-propen-1-ol (3)- acetato de etila (4)- 2,3 butanodiona + 2-pentanona (5)- propionato de metila (6)- 2-metil 1,3 dioxolano (7)- ácido fórmico (8)- hidroxí acetaldeído (9)- 3-metil 3-buten-2-ona (10)- 2-butenal (11)- ácido acético + (12)- 1-butanol (13)- 2,3 pentanodiona (14)- 1- hidroxí 2-propanona (15)- 2-hexanona (16)- éster metílico do ácido hidroxí acético (17)- 3-hidroxí 2-butanona (18)- ácido propanoico (19)- 2,3 dihidro 1,4 dioxina (20)- ácido 2-propenóico (21)- ciclopentanona (22)- 1-hidroxí 2-butanona (23)- ni (24)- 2-metil 2-butenal (25)- ácido 2-metil propanoico (26)- ester isopropílico do ácido fórmico (27)- ni (28)- 1-hidroxí 3-metil 2-butanona (29)- Ciclohexanodiol + butanedial (30)- 2-ciclopenten-1-ona (31)- furfural + ácido butanoico (32)- ni (33)- 4-metil 4-hidroxí 2-pentanona (34)- (35)- (36)- ácido 2-butenóico (37)- ni (38)- ni

Figura 4.51 – Compostos identificados na carga com tempo de retenção até 10 minutos.



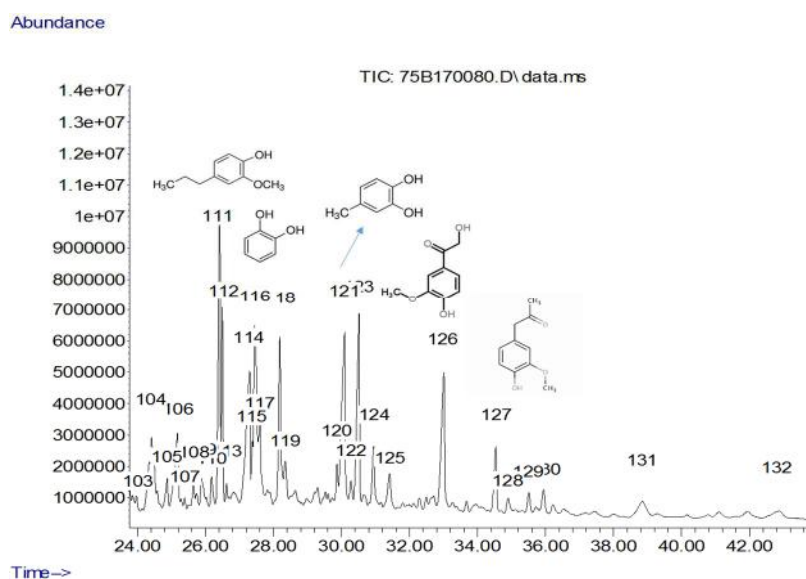
(39)- 1-(acetiloxi) 2-propanona (40)- 2-metoxi 1,2 dioxolano (41)- cetona (42)- etanodiol monoacetato (43)- 1(2-furanil) etanona (44)- ni (45)- ni (46)- ni (47)- ácido pentanóico (48)- 3-metil 2-butenóico (49)- ni (50)- 4-hidroxí 2(3H) dihidro furanona (51)- benzofurano + (52)- benzaldeído (53)- 2,5 hexanodiona (54)- ester metílico do ácido furoico (55)- 1-metoxi 4-metil benzeno (56)- 5-metil furfural (57)- (58)- 1-(acetiloxi) 2-butanona (59)- 3- metil 2-ciclopenten-1-ona (60)- butirolactona (61)- 2(5H)furanona (62)- 5- metil 2(5H) furanona (63)- (64)- (65)- ácido hexanóico (66)- dimetil 2-ciclopenten-1-ona (67)- 3-metil 2(5H) furanona (68)- 2-hidroxí 3-metil 2-ciclopenten-1-ona (69)- 3-metil 1,2 ciclopentanodiona

Figura 4.52 – Compostos identificados na carga com tempo de retenção entre 10 e 16 minutos.



(70)- Dimetil 2,5 dihidro 2-furanona (71)- 2-hidroxi Dimetil 2-Ciclopenten-1-ona (72)- acetofenona (73)- ni (74)- 2-hidroxi Etil 2-Ciclopenten-1-ona (75)- fenol (76)- 2-metoxi fenol (77)- Etil 2-Ciclopenten-1-ona (78)- ni (79)- 2-furoato de metila (80)- ácido C7 (81)- 2-hidroxi Etil 2-Ciclopenten-1-ona (82)- metil fenol (83)-3-hidroxi 2-metil 4H-Piran-4-ona (84)- ni (85)- 4-Metil 2-(5H)furanona (86)- 4-metoxi 3-metil fenol (87)- metil fenol (88)- metil fenol (89)- 5-hidroxi metil dihidro 2-furanona (90)- ni (91)- 2-metoxi 4-metil fenol (92)- ni (93)- C2 fenol + ni (94)- C2 fenol (95)- ácido C8 (96)- dimetoxi tolueno (97)- C3 fenol + ni (98)- ni (99)- ni (100)- C2 fenol (101)- dihidroxi acetofenona (102)- 2-metoxi 4-etil fenol

Figura 4.53 - Compostos identificados na carga com tempo de retenção entre 16 e 24 minutos.



(103)- C3 fenol + (104)- C3 fenol + possivelmente açúcar (2,3-Anidro-d-galactosana) (105)- ácido C9 (106)- possivelmente açúcar - (1,4:3,6-Dianidro-.alpha.-d-glucopiranoze)+ hidroxi metil acetofenona (107)- dimetoxi benzeno (108)- metoxi C3 fenol (109)- 4-propil fenol (110)- 4-(2-propenil) fenol (111)- 2-metoxi-4-(2-propenil) fenol (112)- 2-metoxi 4-propil fenol (113)- 5-Acetoximetil 2-furaldeido (114)- 5-(hidroximetil) furfural (115)- dimetoxi fenol (116)- benzenodiol (117)- 5-Hidroximetil dihidrofuran-2-ona (118)- 2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (119)- ni (120)- 2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (121)- metil benzenodiol + ni (122)- 3-Hidroxi-4-metoxi ácido benzoico (123)- 4-hidroxi 3-metoxi Benzaldeido (124)- ni (125)- hidroxi benzaldeido + ni (126)- 1-(4-hidroxi-3-metoxi fenil) etanona (127)- 1-(4-hidroxi-3-metoxi fenil) 2-propanona (128)- 4-(4-hidroxi-3-metoxi fenil) 2-butanona + ni (129, 130)- ni PM=180 (131)- 4-hidroxi 3-metoxi ácido benzoacético (132)- 3-(4-Hidroxi-2-metoxi fenil) 2-propenal

Figura 4.54 - Compostos identificados na carga com tempo de retenção entre 24 e 44 minutos.

A identificação dos compostos da carga foi estendida aos bio-óleos hidrotratados a 150°C, 250 °C e em duas etapas. A identificação foi feita por meio de comparação com os cromatogramas da carga. Adicionalmente, foram identificados novos picos em função do aparecimento de compostos nos bio-óleos hidrogenados. Os cromatogramas dos bio-óleos hidrotratados são apresentados no Anexo C.

Realizando comparação entre os cromatogramas dos bio-óleos hidrogenados, fica evidente que de forma geral os fosfatos produziram bio-óleos com composição bastante semelhantes entre si, porém claramente distintos da carga. O Ru/C também apresentou certas particularidades em relação aos fosfatos e serão discutidas adiante.

O hidrotratamento a 150 °C foi suficiente para promover transformações significativas no bio-óleo cru, ficando mais evidente na faixa de compostos referentes a tempos de retenção até 16 minutos, ou seja, compostos de menor complexidade. Mudanças mais profundas foram encontradas em relação às cetonas, onde observou-se a produção de ciclocetonas, como ciclopentanona e ciclohexanona. A redução significativa da área do pico do furfural e a produção de álcoois, como pentanol, também podem ser destacadas. Grandes alterações foram também observadas na faixa de 11 a 12 minutos de tempo de retenção para os bio-óleos hidrogenados principalmente em condições severas. Apesar de não terem sido identificados os compostos nesta faixa, provavelmente são formados por compostos multifuncionais. O Ru/C apresentou estes compostos já na etapa a 150 °C, sendo reduzidos os picos ao elevar a severidade. Os cromatogramas obtidos dos bio-óleos hidrotratados para a faixa dos fenóis foram bastante similares ao da carga, não sendo observadas grandes transformações em termos de surgimento ou desaparecimento de picos.

Um fato de bastante relevância ao analisar o perfil dos espectros dos bio-óleos hidrogenados é o não aparecimento de picos de hidrocarbonetos. Esta observação está intimamente ligada ao perfil observado para os fenóis. Em estudos realizados na literatura fica bastante evidente que a conversão de fenóis é um importante vetor para produção de hidrocarbonetos no processo de HDO do bio-óleo [54,104]. No presente estudo, a análise qualitativa sugere que as condições aplicadas não foram suficientes para hidrogenação e/ou hidrogenólise das cadeias fenólicas para produção de hidrocarbonetos. É esperado que condições mais severas de temperatura e pressão produzam graus de desoxigenação maiores e em consequência promovam maior produção de hidrocarbonetos. Porém dados

compilados da literatura mostram que o tipo de catalisador e de carga influenciam também nos rendimentos de hidrocarboneto, tornando a comparação com o presente estudo mais complexa. WILDSCHUT *et al.* [126] obtiveram excelentes resultados utilizando Ru/C (5%) a 200 bar e 350 °C em um reator em batelada, obtendo tanto hidrocarbonetos aromáticos quanto alifáticos. ELKASABI *et al.* [103] também produziram hidrocarbonetos utilizando Ru/C a pressão de 140 bar e 320 °C, porém somente poliaromáticos foram encontrados. A utilização de misturas de bio-óleos com solventes, como decalina, tetralina e metanol levaram a produção de hidrocarbonetos mesmo em condição mais brandas, fato que pode ser explicado por possíveis reações de transferência de hidrogênio [54,105]. Estudos utilizando condições mais próximas às destas tese também não identificaram hidrocarbonetos nos bio-óleos hidrogenados: ARDYIANTI *et al.* [122], que utilizou também duas etapas de hidrogenação (150-350°C) a 100 bar com catalisadores bimetálicos (NiCu/Al₂O₃) e GUO *et al.* [84], que hidrogenou um bio-óleo de mesma procedência (BTG) com fosfetos de Ni e Mo a 300°C/50 bar.

4.3.9.2 Análise semi-quantitativa

Devido à grande quantidade de moléculas identificadas, foram selecionados a partir da comparação entre os cromatogramas da carga e dos bio-óleo hidrogenados, os compostos para quantificação seguindo os seguintes critérios:

- Compostos com as maiores áreas de picos;
- Compostos que sofreram as maiores alterações em comparação com carga;
- Compostos que são comumente utilizados em estudos com cargas modelo.

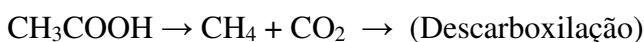
Os resultados são apresentados na Tabela 4.16 e mostram que o ácido acético foi o composto mais abundante da carga, representando 22% dos compostos quantificados. Este resultado está aderente com outros trabalhos na literatura, que mostram concentrações acima de 10% de ácido acético [54,84]. A presença destes compostos está associada, além da corrosividade do bio-óleo, a instabilidade térmica quando esse é submetido a altas temperaturas, muito provavelmente devido às suas duplas ligações que promovem reações de condensação [135]. O ácido propanoico também foi identificado,

porém em quantidade em torno de dez vezes menor. Analisando as quantidades deste composto nos bio-óleos hidrotratados, constata-se que não ocorreram grandes alterações em relação à carga, sendo, portanto, assumido que as variações na acidez dos bio-óleos foram decorrentes majoritariamente da presença do ácido acético.

A Figura 4.55 mostra a comparação da quantidade relativa de ácido acético identificada na carga e nos bio-óleos hidrotratados. Após processo de HDO, a redução do ácido acético foi significativa em todos os casos, mesmo na condição mais branda (150 °C). Porém como foi demonstrado através da Figura 4.29 na seção 4.3.3, o processo de transferência de ácidos orgânicos para a fase aquosa também ocorreu em paralelo às reações de HDO.

De modo geral os resultados obtidos para acidez dos bio-óleos foram compatíveis com os dados da quantificação do ácido acético. Os catalisadores suportados em ARC obtiveram maiores quantidades de ácido acético nos bio-óleos hidrogenados a 150 e 250 °C, fato que corrobora os dados apresentados de acidez, onde também foram obtidos os valores mais altos dentre os sistemas. Porém ao se utilizar duas etapas de hidrogenação, as quantidades de ácido acético atingiram o menor patamar, ficando bastante próximas aos valores obtidos pelos fosfatos suportados em carvão ativado e mineral. O bio-óleo produzido a partir do Ru/C a 150 °C/100 bar apresentou a menor concentração de ácido acético dentre todos os sistemas, sendo este resultado refletido no valor de acidez.

Como descrito na seção 2.2.1.4, a conversão do ácido acético via hidrotratamento envolve mecanismos de reação complexos, sendo os mais importantes:



Os resultados obtidos para todos os sistemas indicam que alguns dos mecanismos apresentados ocorreram simultaneamente. A produção de CO e CO₂ é uma forte evidência de que ocorreram reações de descarboxilação e hidrodessoxigenação envolvendo o ácido

acético. O uso do composto acetona como solvente para injeção no GC não permitiu comprovar a ocorrência de reações de cetonação, assim como não foi possível afirmar que ocorreram também reações de esterificação dado que não foram identificados ésteres de ácido acético em nenhum dos bio-óleos.

No caso da análise da composição dos gases produzidos, deve-se levar em conta que existem diversas reações de HDO envolvendo outros compostos do bio-óleo que produzem moléculas não condensáveis, como metano, monóxido e dióxido de carbono. Todavia, como se trata de um composto que está presente em elevada quantidade, considera-se que a análise dos possíveis mecanismos de reação seja bastante consistente.

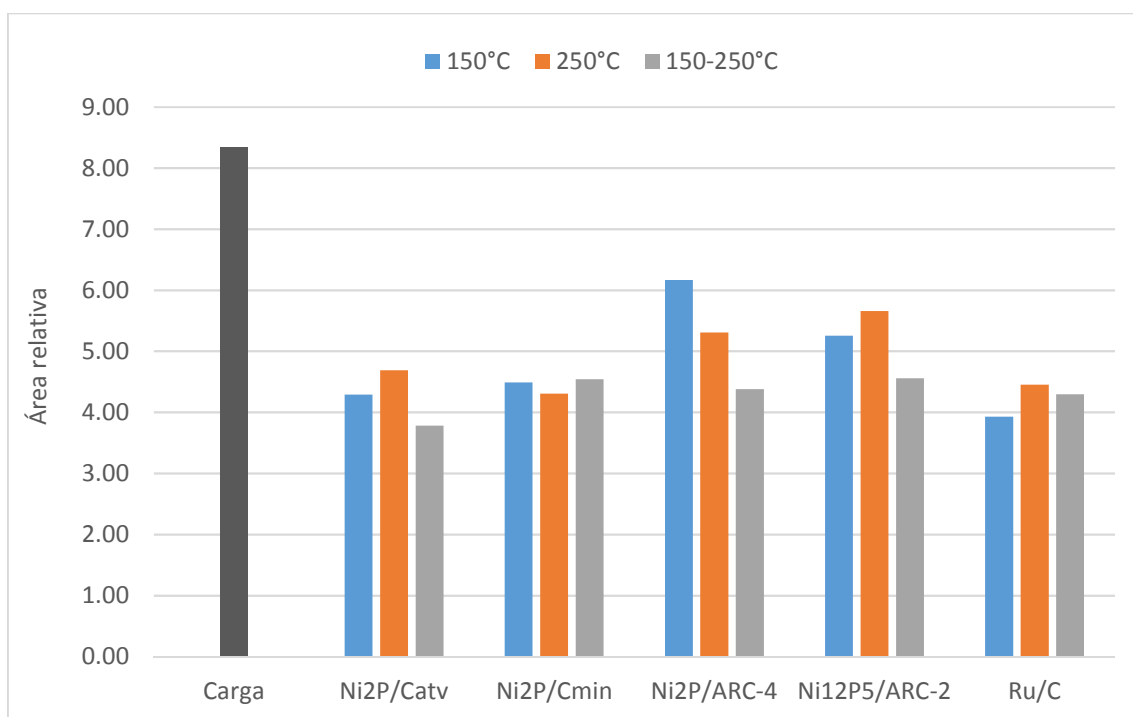


Figura 4.55 – Quantidades relativas de ácido acético nos bio-óleos hidrotreatados.

Tabela 4.16 - Composição da carga e bio-óleos hidrogenados apresentados em área de pico relativa à área do tolueno deuterado.

	Carga	Ni ₂ P/C _{atv}			Ni ₂ P/C _{min}			Ni ₂ P/ARC-4			Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2			Ru/C		
		150	250	150-250	150	250	150-250	150	250	150-250	150	250	150-250	150	250	150-250
Ácido acético	8.34	4.29	4.69	3.78	4.49	4.31	4.54	6.17	5.31	4.38	5.25	5.66	4.56	3.93	4.69	4.31
Ácido propanoico	0.82	0.65	1.19	0.78	0.63	1.04	1.12	0.99	1.38	1.08	0.97	1.50	1.12	0.66	1.19	1.04
3-pentanol	0.05	1.87	0.97	0.13	2.06	1.26	2.25	3.27	0.98	0.65	2.36	0.67	0.32	1.37	0.97	1.26
1-hidroxi-2-propanona	1.70	0.81	0.00	0.00	0.85	0.04	0.13	0.99	0.03	0.02	0.68	0.02	0.03	0.64	0.00	0.04
1-hidroxi-2-butanona	2.06	5.93	0.17	0.07	7.15	0.42	1.66	7.85	0.12	0.14	3.37	0.08	0.15	3.53	0.17	0.42
2-hexanona	0.00	1.09	0.25	0.00	1.12	0.80	0.57	0.56	0.03	0.03	0.00	0.38	0.09	0.78	0.25	0.80
2,5-hexadiona	0.08	0.33	0.36	0.00	0.19	0.34	1.18	0.23	0.26	0.36	0.32	0.22	0.12	0.26	0.36	0.34
ciclopentanona	0.11	0.22	0.18	0.07	0.28	0.27	0.33	0.57	0.21	0.15	0.33	0.22	0.09	0.29	0.18	0.27
2-etil-ciclopentanona	0.01	0.30	0.59	0.28	0.23	0.49	0.63	0.37	0.55	0.52	0.46	0.56	0.38	0.27	0.59	0.49
ciclohexanona	0.01	0.72	1.41	0.43	0.53	1.35	1.54	0.96	1.40	1.22	1.23	1.36	0.84	0.86	1.41	1.35
furfural	3.17	0.19	0.00	0.00	0.36	0.01	0.00	0.30	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
butirolactona	0.19	0.75	0.45	0.85	0.65	0.27	0.75	0.81	0.36	0.66	0.78	0.40	0.74	0.69	0.45	0.27
2(5H)-furanona	1.56	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
metil-furanona	0.61	0.56	0.01	0.00	0.56	0.05	0.11	0.61	0.01	0.01	0.47	0.02	0.01	0.23	0.01	0.05
5m dihidro 2(3H) furanona	0.05	0.35	0.68	1.67	0.24	0.25	0.41	0.42	0.47	1.00	0.33	0.56	1.28	0.42	0.68	0.25
fenol	1.26	1.44	1.79	1.69	1.36	1.39	1.75	1.49	1.64	1.38	1.53	1.75	1.43	1.25	1.79	1.39
metil-fenóis	1.37	1.60	1.93	2.14	1.50	1.36	1.65	1.61	1.74	1.51	1.62	1.92	1.60	1.45	1.93	1.36
2-metoxifenol (guaiacol)	5.07	5.53	6.88	7.33	5.27	5.41	6.12	5.79	6.41	5.54	5.75	7.08	5.76	4.84	6.88	5.41
4-metil 2-metoxi fenol	5.25	6.13	5.82	6.66	5.72	4.28	5.22	6.05	5.08	4.74	6.08	5.59	5.11	5.45	5.82	4.28
4-etil 2-metoxi fenol	3.48	4.99	6.54	9.68	4.43	4.08	5.38	4.79	5.35	6.15	5.37	5.94	7.33	4.74	6.54	4.08
4-propil 2-metoxi fenol	1.87	9.64	9.90	13.11	7.42	6.38	9.31	8.13	8.06	8.68	11.4	8.98	10.60	8.78	9.90	6.38
benzenodiol	1.45	1.10	1.00	1.07	0.99	0.39	0.63	1.05	0.67	0.57	1.11	0.78	0.83	1.10	1.00	0.39
levoglucosana	0.12	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00

Além da elevada produção de CO₂, o aumento da concentração de CH₄ observado para todos os catalisadores quando se eleva a temperatura de 150 para 250 °C, sugere que o mecanismo de descarboxilação se predomina com o aumento da severidade do processo. Quando se utiliza duas etapas de HDO, este aumento é ainda maior, o que pode ser explicado pela conversão do ácido acético presente na fase aquosa. Contudo, o aumento do metano pode estar também associado a outros mecanismos de reação, como por exemplo, desmetilação de fenóis. A exceção fica por conta do catalisador Ni₂P/C_{min}, onde foi observada queda significativa da concentração de metano com aumento da severidade (de 2.08 → 0.30 → 0.58%). Analisando as concentrações de CO e CO₂ observam-se mecanismos diferentes entre os fosfetos e o Ru/C. No caso do Ru/C, o aumento de metano é acompanhado pelo incremento na concentração de CO e queda na de CO₂, indicando que as reações de hidrogenação apresentam papel de maior importância ao elevar a severidade do processo. Em relação aos fosfetos não foram observadas tendências muito claras em relação ao CO₂, porém é possível afirmar que um comportamento oposto ocorre com esses catalisadores, já que o aumento de CH₄ é acompanhado pela queda na concentração de CO, o que sugere que as reações térmicas de descarboxilação foram predominantes.

A Figura 4.56 mostra que para todos os sistemas testados ocorreu a produção de bio-óleos com quantidades de compostos fenólicos superiores quando comparado com a carga. Os fenóis presentes no bio-óleo hidrotratado são frutos tanto das reações de hidredesoxigenação de fenóis mais complexos presentes na carga, como da conversão de frações oligoméricas provenientes da lignina (lignina pirolítica), ricas em cadeias aromáticas e que não foram totalmente convertidas no processo de pirólise. Estudos na literatura comprovaram que o hidrocessamento do bio-óleo é provavelmente a combinação de reações paralelas de repolimerização, hidrocraqueamento e hidrotratamento [4,127]. Analisando de uma forma global, provavelmente os mecanismos de conversão térmica dos fragmentos de lignina prevaleceram frente a conversão das cadeias fenólicas em outras moléculas, resultando em quantidades superiores de fenóis nos bio-óleos hidrogenados. ELKASABI *et al.* [103] e ELLIOT e BAKER (1986, citado por ELLIOT [34]) também observaram o mesmo fenômeno, no qual atribuíram ao craqueamento de moléculas de alto peso molecular. Observando o perfil de cada composto na Tabela 4.16, essa constatação fica mais evidente. Os compostos mais complexos, como metoxi-fenóis alquilados são encontrados em maiores quantidades

quando comparados com a carga, ao passo que os fenóis de cadeias mais simples, como fenol e metil fenol apresentaram apenas pequenas diferenças, realçando que o mecanismo de conversão da lignina pirolítica ocorreu de forma mais intensa. Apesar disso, a quantificação dos compostos demonstrou que aconteceram transformações importantes dentre os fenóis, mesmo que o processo de hidrogenação não tenha sido severo ao ponto de produzir hidrocarbonetos.

A Figura 4.56 também demonstra que o uso de diferentes catalisadores levou à distintas conversões de fenóis. O $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$ foi o que obteve os mais elevados teores de fenóis, tendo sido estes incrementados ao passo que se aumentou a temperatura de reação. O Ru/C seguiu a mesma tendência, porém não obtendo praticamente aumento quando este foi submetido às duas etapas de hidrogenação. Os fosfatos suportados em ARC mantiveram as quantidades de fenóis praticamente constantes em condições operacionais distintas, o que leva a supor que ocorreu um equilíbrio entre a conversão de frações oligoméricas e a hidroxidação de fenóis presentes na carga. Porém, os testes com $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC}-4$ obtiveram quantidades menores do que aqueles realizados com o $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$. Isto pode significar que o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$ converteu mais fenóis na condição de 250°C , pois obteve menor teor quando comparado com o HDO a 150°C . Baseado no que foi dito anteriormente, é possível afirmar que a relação entre a conversão da lignina pirolítica e a conversão dos fenóis presentes na carga governou a diferença entre quantidades obtidas de fenóis em cada sistema testado.

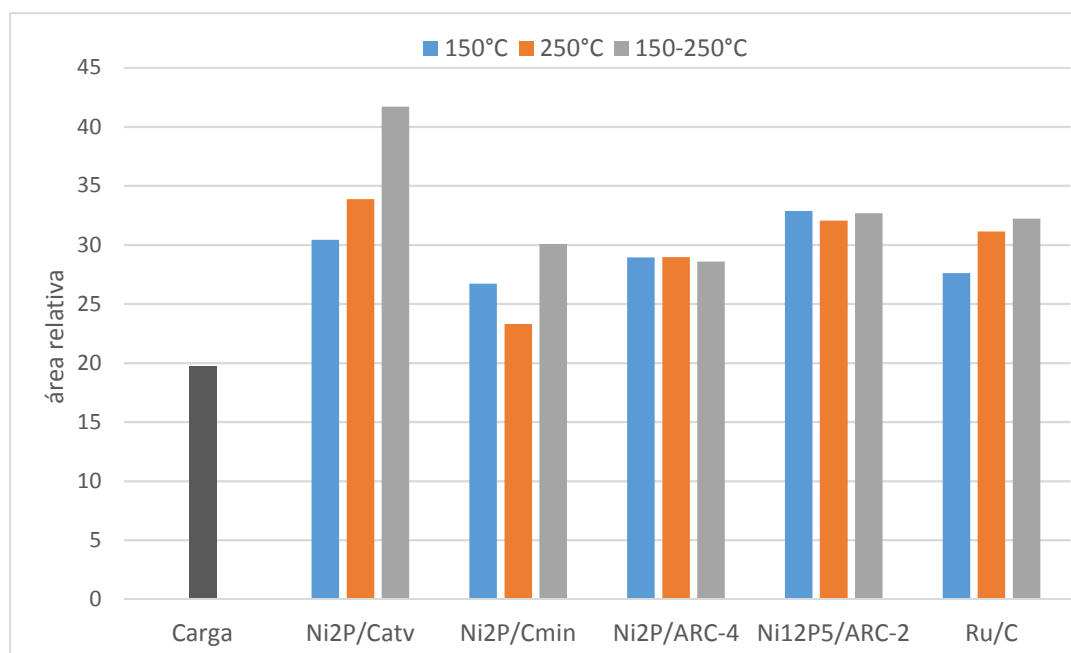


Figura 4.56 – Quantidades relativas dos compostos fenólicos na carga e bio-óleos hidrotratados.

Dentre os fenóis, os metóxi fenóis foram encontrados em maior abundância em todos os bio-óleos hidrotratados e também na carga. Apesar desses compostos terem apresentado aumento expressivo em comparação à carga, a presença de ciclocetonas, como a ciclopentanona e ciclohexanona, mesmo que em baixas concentrações, comprova que mecanismos envolvidos na hidrogenação de fenóis ocorreram em paralelo à quebra de fragmentos de lignina da carga. Como foi apresentado na seção 2.2.1.1, diversos mecanismos para conversão de fenóis foram propostos na literatura utilizando diferentes catalisadores e condições operacionais. Reações como desmetoxilação (-OCH₃), hidrogenação, transalquilação, hidrogenólise, desmetilação, abertura de anel, decarbonilação e oligomerização podem estar envolvidas na conversão dos fenóis. A tentativa de se estabelecer mecanismos quando se utiliza carga real é uma tarefa complexa, considerando que inúmeras reações paralelas podem ocorrer.

Com objetivo de identificar quais mecanismos foram mais relevantes para a hidrogenação dos fenóis presentes na carga, foram traçados os gráficos presentes na Figura 4.57, nos quais são exibidas as quantidades relativas dos compostos fenólicos, assim como da ciclopentanona e ciclohexanona em cada sistema estudado.

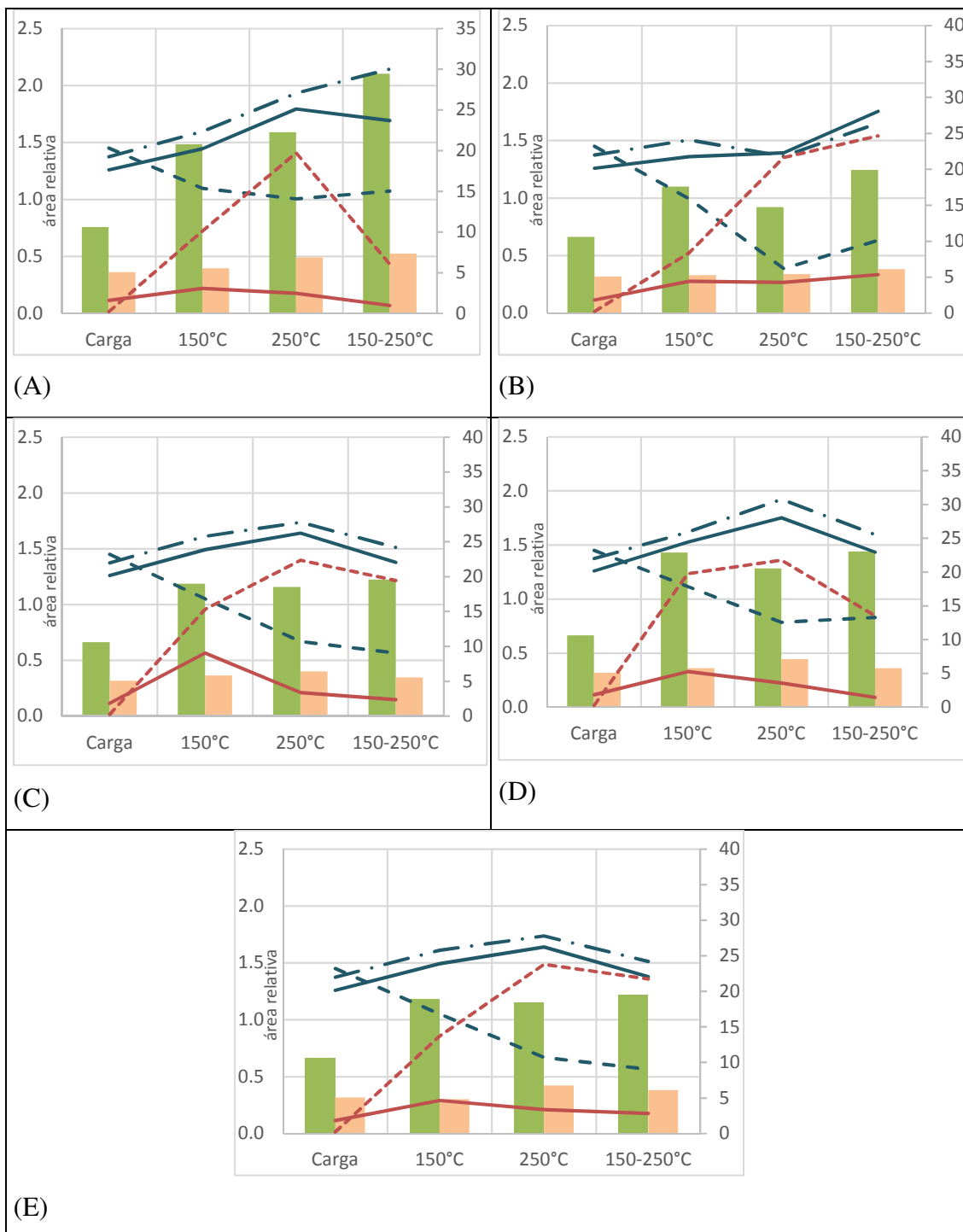


Figura 4.57 - Composição de fenóis da carga e dos bio-óleos hidrogenados nas diversas severidades. (A) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$, (B) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$, (C) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC-4}$, (D) $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC-2}$, (E) Ru/C . Ordenada à direita: (■) Guaiacol, (■) metóxi-fenóis alquilados. Ordenada à esquerda: (—) fenol, (· -) metil fenóis, (- -) benzenodiol, (- -) ciclohexanona, (—) ciclopentanona.

A ciclohexanona é um importante intermediário da hidrogenação do guaiacol e do fenol para produção de cicloalcanos [21,136]. A presença deste composto indica uma

tendência às reações de hidrogenação ao invés de reações de desoxigenação direta para produção de hidrocarbonetos aromáticos, porém a ausência de ciclohexano na composição comprova que ocorreu apenas conversão parcial de fenóis. A ciclopentanona foi encontrada como produto do HDO do guaiacol em alguns estudos da literatura, nos quais foram utilizados catalisadores de Ni e Pd [137,138]. As possíveis etapas do mecanismo para formação da ciclopentanona incluem hidrogenação do anel aromático, isomerização, descarbonilação [137]. A Figura 4.58 apresenta uma proposta de mecanismo para formação da ciclohexanona e ciclopentanona a partir do guaiacol baseado nos estudos conduzidos por GAO *et al.* [137] e BUI *et al.* [40].

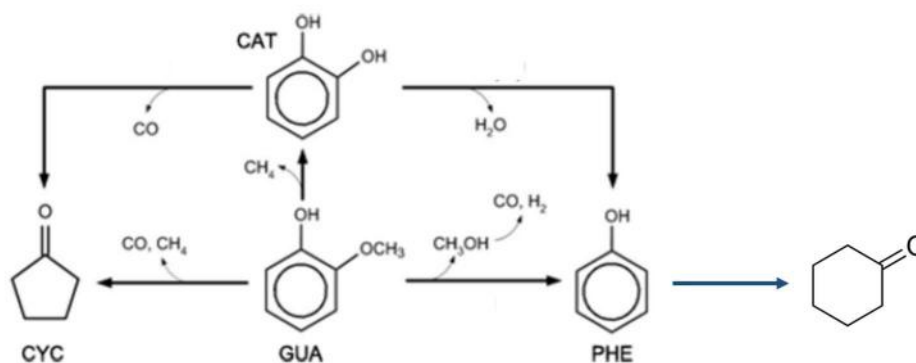


Figura 4.58 - Mecanismo proposto para produção de ciclohexanona e ciclopentanona a partir de fenóis.

A presença da ciclohexanona em todos os sistemas é atribuída à hidrogenação do fenol, já que não há ocorrência deste composto na carga. Em todos os casos observou-se tendências similares para os dois compostos ao submeter os bio-óleos às diferentes condições operacionais. Este fato reforça a hipótese de que reações paralelas ocorreram tanto para produção quanto para conversão de fenóis. Em todos os sistemas há um aumento de ambos os compostos ao elevar a temperatura de reação de 150 para 250°C. No caso dos fosfetos suportados em ARC e do Ru/C, ao hidrogenar o bio-óleo em duas etapas, obtiveram-se menores quantidades de ciclohexanona quando comparado ao HDO a 250°C. Utilizando o catalisador Ni₂P/C_{atv}, o bio-óleo hidrogenado em duas etapas produziu quantidade de ciclohexanona ainda menor, estando inferior ao do HDO 150 °C. Segundo rota estabelecida por SUN *et al.* [42], dependendo do grau de hidrogenação, a ciclohexanona pode ser convertida em ciclohexanol e posteriormente em hidrocarbonetos gasosos (C1 e C2). A ausência de ciclohexanol na caracterização dos bio-óleos pode ter sido devida às baixas concentrações, porém a presença de C1 e C2 na composição dos gases dos catalisadores citados acima é um indício de ocorrência do mecanismo de

conversão do ciclohexanol. Os resultados sugerem que no caso do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$ a extensão das reações de hidrogenação da ciclohexanona foi maior que nos fosfetos em ARC e Ru/C , apesar destes catalisadores terem apresentado melhores resultados em termos de %DO e O/C. No caso do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$ ocorreu o oposto, já que foi atingida a maior concentração de ciclohexanona no bio-óleo produzido em duas etapas, indicando uma menor capacidade para hidrogenação deste catalisador. Este fato está de acordo com o baixo desempenho do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$ em relação aos demais, considerando o grau de desoxigenação (%DO).

Avaliando as quantidades do guaiacol e do benzenodiol, que são componentes intermediários para produção de fenol, observam-se também comportamentos similares entre todos os catalisadores. Neste caso o mecanismo de hidrogenação do benzenodiol para produção do fenol parece ser o mecanismo mais importante, tendo em vista a redução na quantidade de benzenodiol ao elevar a severidade do processo. Não há evidência clara que o mecanismo de desmetoxilação de guaiacóis para produção de fenóis tenha ocorrido dado que as quantidades praticamente não se alteraram em todos sistemas testados, com exceção do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$, que experimentou um incremento da produção desta molécula com o aumento da severidade. Neste último caso, pode ser entendido que as reações paralelas de conversão de metoxi-fenóis alquilados em guaiacóis ocorreram mais intensamente do que com os demais catalisadores. A presença de CO poderia comprovar a ocorrência do mecanismo de desmetoxilação, pois o monóxido de carbono é produto da conversão do grupo metóxi. Contudo, as concentrações de CO foram baixas e podem estar associadas à conversão do ácido acético, assim como à produção de ciclopentanonas a partir de benzenodiol e guaiacol. Os gráficos presentes na Figura 4.57 mostram aumento da ciclopentanona a 150 °C, porém, por serem reações concorrentes à produção de fenóis, apresentaram quantidades relativas bastante inferiores à ciclohexanona.

Analisando a Figura 4.57, é o notável aumento dos metóxi-fenóis alquilados ao hidrogenar o bio-óleo, sendo em todos os casos os compostos mais abundantes dentre os fenóis. Os metóxi-fenóis alquilados são provenientes da conversão primária dos monômeros da lignina, no caso, álcool comarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que por sua vez, são resultado da quebra das complexas cadeias da lignina pirolítica. Os aumentos observados reforçam a hipótese da ocorrência de reações paralelas de hidredesoxigenação de cadeias fenólicas e também de reações de despolimerização de cadeias complexas presentes no bio-óleo. Neste último caso, estas reações foram mais

relevantes no caso do uso do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$, o que justifica os maiores teores de fenóis para este catalisador.

A partir dos resultados apresentados, foi proposto um mecanismo para produção e conversão de fenóis apresentado na Figura 4.59. Além das reações mencionadas para conversão e produção de ciclocetonas e fenóis, é proposta a ocorrência de reações de hidredesoxigenação, desalquilação e desmetoxilação para conversão das unidades básicas da lignina em diversos compostos fenólicos. A presença de componentes como metano, etano e propano nos gases de todos os sistemas pode ser em parte atribuída à conversão de metoxi fenóis alquilados. O fato dos monômeros da lignina não terem sido identificadas na carga, pode estar relacionado ao peso molecular destes componentes, que possuem cadeias entre 9 e 11 carbonos, e/ou ao tempo de retenção destes compostos terem sido superiores à faixa estudada neste trabalho. Um outro ponto importante a destacar, é que além dos mecanismos propostos na Figura 4.58, deve-se levar em consideração a ocorrência simultânea de reações de polimerização de cadeias fenólicas e de seus precursores. Este fato foi comprovado pela análise de termogravimetria, e foi mais notadamente percebida nas condições mais severas (250°C e 2 etapas).

As furanonas, açúcares, lactonas e o furfural, que neste estudo são denominados de oxigenados multifuncionais, são produtos da conversão primária da celulose e hemicelulose [23]. No caso da carga utilizada no estudo, o furfural e a 2 (5H)-furanona foram os compostos mais abundantes. Bio-óleos utilizados em estudos encontrados na literatura também apresentaram quantidades significativas destes dois compostos [54,69,139]. A Figura 4.60 mostra que ocorreu redução dessas famílias de oxigenados em todos os sistemas testados. Este é um resultado promissor tendo em vista que os compostos relacionados são bastante instáveis ao serem submetidos a processos posteriores, promovendo polimerização e coqueamento [21]. A hidrogenação do bio-óleo a temperatura de 250 °C foi a condição mais propícia para redução destes compostos para todos os catalisadores testados. Este resultado era esperado quando comparado ao HDO a 150 °C, dado que condições mais severas de temperatura são favoráveis as reações de HDO.

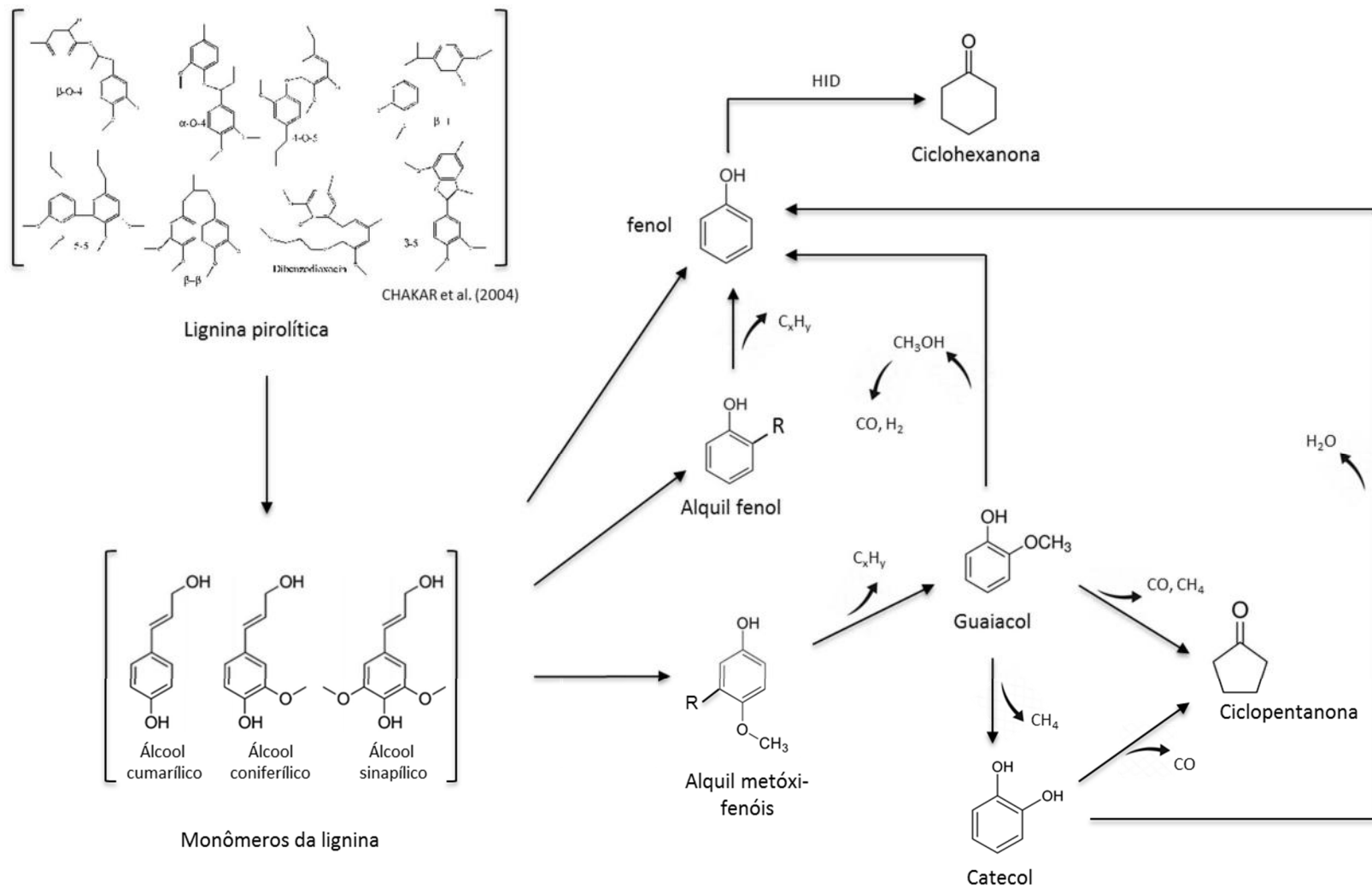


Figura 4.59 – Mecanismo proposto para conversão e produção de fenóis no processo de hidredesoxigenação de bio-óleo.

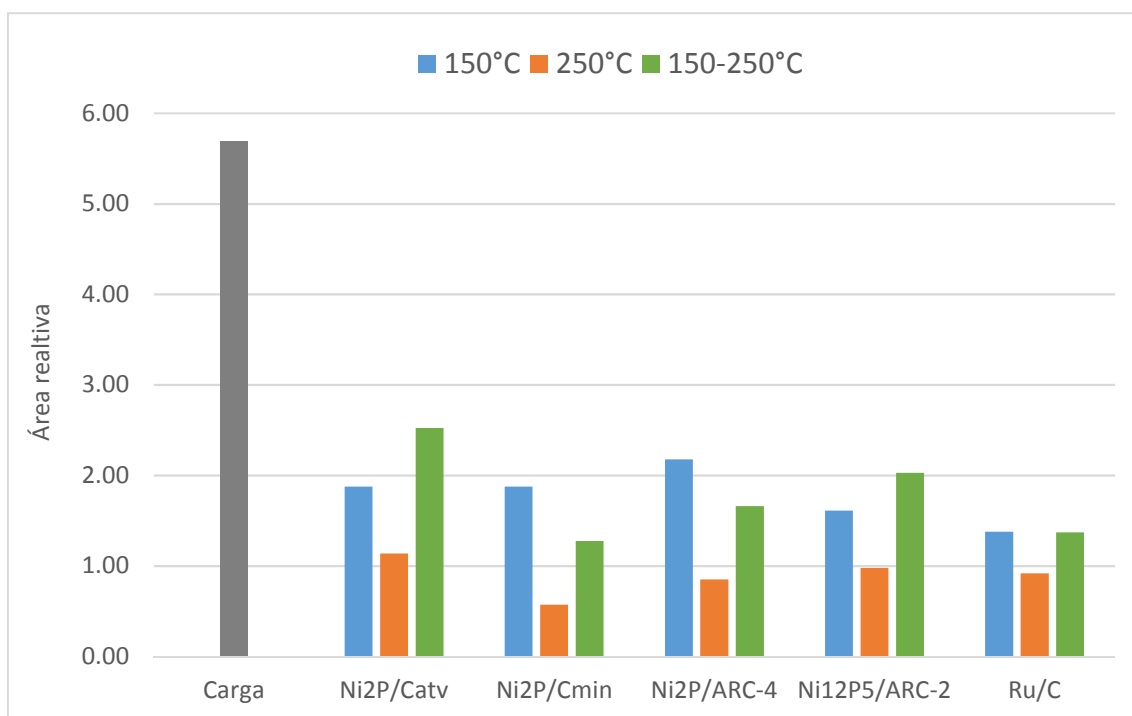


Figura 4.60 - Quantidades relativas de oxigenados multifuncionais (furfural, furanonas, lactonas e levoglucosana).

Diferentemente do que ocorreu com os fenóis, os resultados sugerem que as fontes primárias destes compostos já estavam completamente decompostas no bio-óleo cru ou foram convertidas seletivamente em outras moléculas oxigenadas, como aldeídos, cetonas e álcoois. Cabe ressaltar que a degradação de fragmentos de componentes primários da biomassa provavelmente ocorre de forma distinta dadas as diferentes faixas de temperatura de decomposição entre a celulose (310-420 °C), hemicelulose (220-400°C) e lignina (160-800°C) [140].

O melhor desempenho dos catalisadores a 250 °C pode ser explicado em grande parte pela conversão total do furfural, ao passo que a 150 °C ocorreu apenas conversão parcial desta molécula. Reações de metanação, carboxilação e hidrogenação estão envolvidas no mecanismo de conversão do furfural [47]. As presenças de ciclopentanona e 5-pentanol nos bio-óleos hidrogenados comprovam que estes mecanismos ocorreram. Os mecanismos propostos na literatura para este composto foram apresentados no item 2.17. A redução do furfural é mais impactante no sentido de aumento da estabilidade do bio-óleo quando comparada com outros furanos, já que há conversão em álcoois. Outros compostos identificados no GC, como a butirolactona e a 5-metil dihidro 2(3H) furanona são possivelmente produtos da conversão da metil furanona e a 2 (5H) furanona, segundo

as reações mostradas na Figura 4.61. Porém, neste caso observa-se que não ocorreu efetiva redução do teor de oxigênio, e sim apenas a hidrogenação do anel, resultando em produtos ainda instáveis termicamente. É importante frisar que outros mecanismos podem estar envolvidos, produzindo compostos que não foram identificados pela técnica, como oligômeros provenientes de reações de polimerização ou até coque. Analisando atentamente a Tabela 4.16 fica evidente que esta é uma hipótese a ser considerada. Tendo em vista que a 250°C todo furfural foi convertido em álcoois e cetonas, era esperado que a quantidade total dos outros oxigenados multifuncionais identificadas na carga fossem iguais aos dos bio-óleos hidrogenados, levando em consideração que a hidrogenação do metil furano e da 2 (5H) furanona produzem também compostos do mesmo grupo. Porém as quantidades finais de oxigenados multifuncionais nos bio-óleos produzidos não somente a 250°C, mas também a 150°C e duas etapas, foram inferiores às da carga. Este fato pode indicar possíveis reações de polimerização, coqueamento e de outras reações que gerem produtos ou intermediários que ficaram fora do espectro de moléculas identificadas no presente estudo.

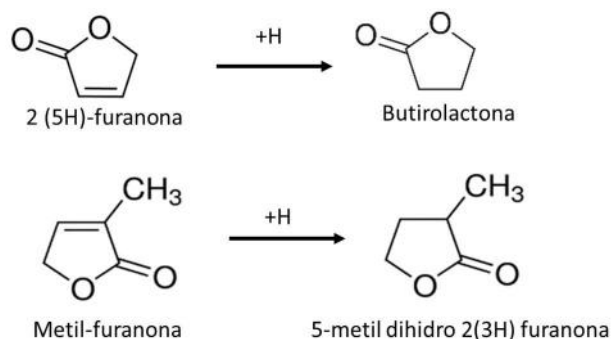


Figura 4.61 - Reações de hidrogenação da 2(5H)-furanona e metil-furanona.

O uso de duas etapas de hidrogenação não mostrou tendências claras em termos de tipo de fase ativa e suporte utilizados. Para os fosfetos Ni₂P suportados em carvão mineral e ARC-4, ocorreu redução do teor desses compostos no bio-óleo hidrogenado em duas etapas, o que pode ser atribuída a maior conversão do furfural. Porém esta redução não atingiu níveis tão baixos quanto do HDO a 250 °C, o que pode estar associado a uma menor polimerização destas moléculas quando se utilizam duas etapas de hidrogenação. Já o uso do Ru/C não reduziu a quantidade total dos compostos multifuncionais ao

submeter o bio-óleo às duas etapas de hidrogenação. Isto pode estar associado ao fato de que a 150 °C já ocorrera conversão total do furfural. Observando os resultados de uma forma geral, o Ru/C apresentou eficiência maior na redução dos oxigenados multifuncionais. O uso dos catalisadores Ni₂P/C_{atv} e Ni₁₂P₅/ARC-2 levaram a resultados similares, onde o uso de duas etapas de hidrogenação parece ter tido um efeito deletério em relação a redução total dos oxigenados multifuncionais. Este efeito parece estar associado especificamente a metil furanona e ao seu produto de hidrogenação (5-metil dihidro 2(3H) furanona). Em ambos os casos a soma das quantidades relativas destes dois componentes ao final do teste realizado em duas etapas foi superior ao final do teste a 150 °C. Este fato pode sugerir que a 5 dihidro metilfuranona foi produzida paralelamente a partir de outro composto.

Levoglicosana é um composto de alto peso molecular ($m/z=160$) e um dos poucos derivados de açúcares (proveniente da celulose) passível de ser identificado por GC-MS [130,141]. Apesar de geralmente ser encontrado em altas concentrações no bio-óleo proveniente de madeira de pinho [142], a levoglicosana apresentou baixa quantidade relativa na carga. Ainda foram encontrados alguns traços de levoglicosana em todos os sistemas testado a 150°C, porém a molécula foi completamente convertida a 250 °C e em duas etapas de hidrogenação.

As cetonas são provenientes da degradação secundária de derivados da celulose e hemicelulose, como açúcares, oxigenados multifuncionais e furanos. Juntamente com outras moléculas, como por exemplo os aldeídos, são consideradas importante fontes de instabilidade térmica do bio-óleo por serem bastantes reativas e participarem de reações de condensação para produzir moléculas de alto peso molecular [21,143]. Em função disso, as transformações dessas moléculas em outras menos reativas, principalmente em álcoois, é fundamental para uso do bio-óleo em processos subsequentes. A Figura 4.62 mostra que ocorreu aumento significativo das cetonas ao hidrogenar o bio-óleo a 150 °C. Observando a estratificação das cetonas pelos catalisadores utilizados, observa-se que o aumento está diretamente relacionado à molécula 1-hidroxi-2-butanona. Este acréscimo foi maior para os catalisadores com a fase ativa Ni₂P. A 1-hidroxi-2-butanona é um dos principais produtos da decomposição da xilose, sendo este um monômero da hemicelulose [144]. Sendo assim, o aumento deste componente em todos os sistemas pode ser atribuído à conversão de fragmentos de hemicelulose que não foram totalmente

degradados no processo de pirólise. Este fato corrobora os resultados obtidos nas análises termogravimétricas, onde foi constatado que os bio-óleos hidrotratados a 150 °C apresentaram maior tendência à formação de coque. As cetonas ao serem submetidas a processo de aquecimento sem a presença de H₂ podem formar radicais livres e se polimerizarem [132]. O aumento das cetonas a 150°C foi mais expressivo nos sistemas testados com materiais onde a fase Ni₂P está presente, o que pode significar uma maior atividade para conversão dos precursores de cetonas. O cenário muda drasticamente ao utilizar temperatura de 250°C e duas etapas de hidrogenação, onde foram observadas quedas expressivas das cetonas em relação à carga, estando também diretamente relacionadas com a 1-hidroxi-2-propanona. Nestes casos os dados sugerem que o aumento da temperatura e também do tempo de reação (quando submetido a duas etapas) resultou na predominância das reações de HDO das cetonas em relação à produção das mesmas a partir de monômeros da celulose e hemicelulose. Estes resultados não puderam ser balizados tomando como referência os produtos da hidrogenação da 1-hidroxi-propanona, que são principalmente álcoois, como propanol e propanodiol. Estas moléculas foram identificadas nos bio-óleos hidrogenados, porém em quantidades muito pequenas que não justificaram sua quantificação. Comparando os resultados a 250 °C e duas etapas, foram encontradas diferenças significativas apenas para os fosfetos suportados em carvão. No caso do Ni₂P/C_{atv} o uso de duas etapas de HDO levou ao menor teor de cetonas dentre os sistemas testados. No caso do Ni₂P/C_{min}, o aumento das cetonas ao hidrogenar em duas etapas quando comparado ao HDO a 250 °C, pode estar ligado à desativação parcial dos sítios ativos na etapa de HDO a 150 °C. O mesmo comportamento pôde ser observado em relação a este catalisador para os fenóis e oxigenados multifuncionais.

Resultados reportados na literatura indicam o mesmo comportamento das cetonas em relação à temperatura de hidrogenação. CAPUNITAN e CAPAREDA [121] obtiveram pequeno aumento das acetonas ao hidrogenar o bio-óleo a 200 °C utilizando catalisador Ru/C e decréscimo ao utilizar temperaturas superiores a 300 °C. ELLIOT *et al.* [69] também observaram queda expressiva das cetonas e hidroxi cetonas a partir de 300°C utilizando Pd/C. ARDYIANTI *et al.* [122] obteve aumento de cetonas, porém ao hidrogenar em duas etapas (150-350 °C). O aumento de outras moléculas com o aumento da severidade, como ciclopentanona, ciclohexanona e 2- hexanona, está também relacionado com a hidrogenação de outras famílias de oxigenados, como foi destacado anteriormente.

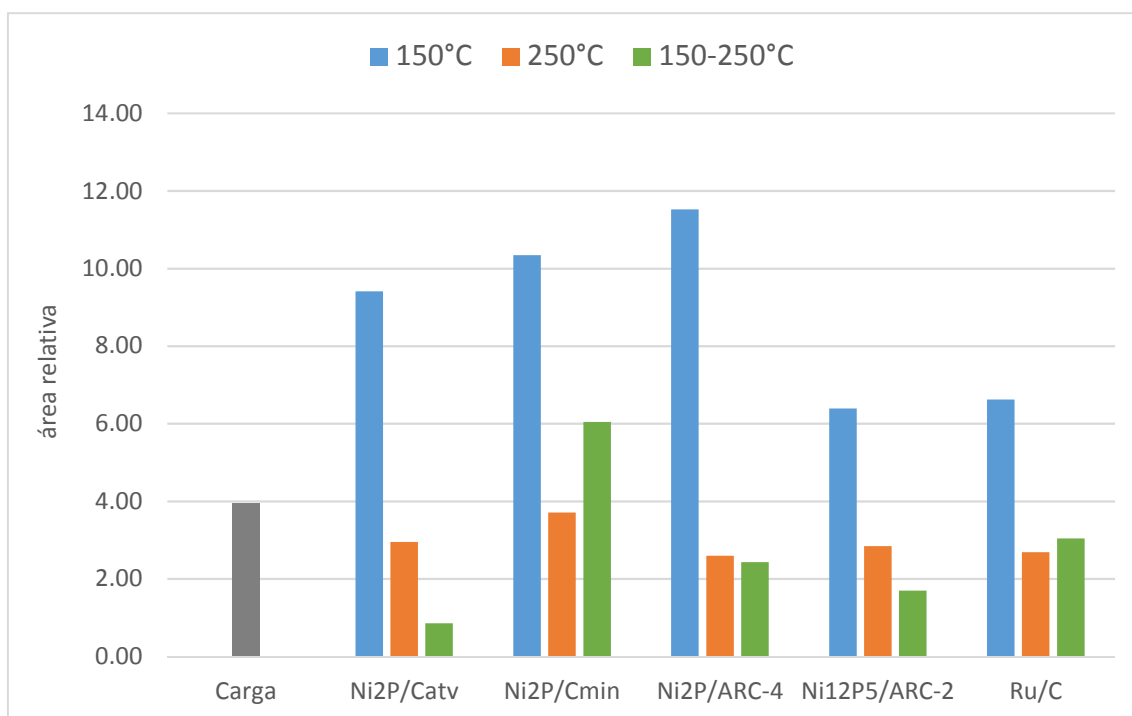


Figura 4.62 - Quantidades relativas de cetonas na carga e nos bio-óleos hidrotratados.

Analisando a composição da carga e dos bio-óleos hidrotratados, não foi possível estabelecer uma relação clara com os indicadores de desempenho (%DO e gráficos Van Krevelen), que em alguns casos evidenciou diferenças significativas entre os catalisadores. Apesar de terem sido selecionados os componentes de maior importância a partir da análise de qualitativa, é possível que outras moléculas não quantificadas, ou não identificadas porque ficaram fora do espectro da técnica utilizada, tornassem a associação entre os indicadores e a composição química mais evidente. Como exposto anteriormente, a técnica de GC-MS não tem a capacidade de identificar moléculas de alto peso molecular, o que não permitiu que algumas hipóteses levantadas fossem confirmadas. Considerando os resultados apresentados no hidrotratamento a 150 °C, os dados mostraram reduções do teor de oxigênio moderadas e o gráfico Van Krevelen (Figura 4.28) deixou claro que apesar da ocorrência de desoxigenação, mecanismos de hidrogenação não ocorreram de forma significativa. Conforme discutido neste capítulo, os dados mostraram o aumento de algumas espécies químicas, mais precisamente dos fenóis e cetonas, produzidas pela quebra de fragmentos dos componentes da biomassa. Tomando como base as moléculas mais abundantes, algumas observações importantes puderam ser realizadas. A 1-hidroxi-butanona, por exemplo, apresentou um incremento

significativo no HDO a 150 °C e redução nas demais severidades, porém sua relação de O/C é maior do que carga (0,5 contra 0,43) e sua relação H/C é bastante elevada (2,0), não justificando a queda de O/C e queda da H/C apresentada no gráfico Van Krevelen dos testes a 150°C (Figura 4.28). Já no caso do furfural, a queda expressiva do seu teor ao hidrogenar o bio-óleo a 150 °C justificaria em parte a redução do teor de oxigênio em função da conversão deste composto (O/C = 0,4) em 3-pentanol (O/C de 0,33) e ciclopentanona (O/C de 0,20), porém a alta relação H/C (2,7) do 3-pentanol atribuiria uma maior H/C no bio-óleo final. Contrapondo essas observações, ao avaliar a relação O/H e H/C dos componentes unitários da celulose e hemicelulose, a suposição de que seus respectivos monômeros ainda presentes na carga (compostos cíclicos de 5 e 6 carbonos) foram convertidos no processo de HDO a 150°C, justificaria a redução de O/C e também de H/C no bio-óleo final, já que estes monômeros possuem O/C e H/C elevados (0,8 e 1,6 respectivamente). Neste contexto, a produção de outras moléculas oxigenadas que não foram identificadas e/ou quantificadas poderia explicar o comportamento observado no gráfico Van Krevelen.

Ao hidrogenar o bio-óleo cru ou o bio-óleo parcialmente desoxigenado (na condição de 150°C) a 250°C foi observado que mecanismos de hidrogenação ocorreram de forma mais intensa dado o aumento da relação H/C, porém, obviamente os mecanismos de despolimerização também ocorreram, em função do aumento da temperatura. O aumento da conversão da 2(5H)-furanona e metil-furanona por mecanismo de hidrogenação contribuíram certamente para este comportamento, apesar das baixas concentrações. Analisando os fenóis, o aumento da produção de ciclohexanona observada em todos os sistemas ao elevar a severidade, pode ter sido um fator importante para o comportamento observado no gráfico Van Krevelen, dada a elevada relação H/C (1,7) e a baixa O/C (0,17) da ciclohexanona. O mesmo pode ser dito em relação à conversão de benzenodiol (O/C de 0,33) em fenol (O/C de 0,17). Igualmente à hipótese levantada para a celulose e hemicelulose, o aumento da conversão dos fragmentos da lignina (álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico) em metóxfenóis alquilados, no qual levou a uma redução média da O/C de 0,30 para 0,22, e o aumento médio da H/C de 1,20 para 1,33, explicaria em parte a tendência observada no gráfico Van Krevelen.

4.3.10 Caracterização dos catalisadores gastos

Os difratogramas apresentados nas Figuras 4.63, 4.64, 4.65 e 4.66 mostram que ocorreram mudanças de fases em todos os catalisadores durante o hidrotratamento do bio-óleo. No caso dos catalisadores suportados em carvão estas mudanças foram significativas apenas nos testes em condições mais severas, enquanto que nos catalisadores suportados em ARC, alterações de fases foram também observadas nos testes a 150°C. Estas alterações estão associadas em grande parte à perda de fósforo da fase fosfeto, acarretando o aparecimento de fase com menor relação P/Ni. No caso do catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2, já nas condições de 150 °C, observa-se que ao final das reações somente o Ni metálico está presente. No sistema testado a 150 °C/100 bar é possível observar apenas os picos característicos da alumina, sem a presença de qualquer fase cristalina sobre o suporte. Este fato poderia justificar a menor atividade para as reações de HDO traduzido pelo resultado de %DO, porém testes de reutilização de catalisador gasto e/ou ensaio de quimissorção seriam necessários para comprovar a ocorrência de desativação. No caso do catalisador Ni₂P/ARC-4, observa-se o aparecimento de um novo pico a 47° referente ao Ni₁₂P₅, nas condições de 150 °C/50 e 75 bar. O aparecimento de dois novos picos referentes a 38 e 41° na condição 150 °C/100 bar, reflete o aumento do teor do Ni₁₂P₅ em relação ao Ni₂P. Este fato pode explicar o menor desempenho do catalisador nessa condição operacional, em função de que a fase Ni₁₂P₅, na figura do catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2, apresentou menor grau de desoxigenação na temperatura de 150 °C.

Em relação as condições mais severas (250°C e duas etapas), observa-se de forma geral que ao submeter o catalisador às duas etapas de HDO, ocorreram mudanças menos drásticas na fase ativa quando comparado ao HDO a 250°C. No caso dos catalisadores suportados em carvão, somente a fase Ni₁₂P₅ está presente no final do experimento em ambas as condições, porém no HDO a 250°C observa-se uma série de picos entre 26 e 28°. Através do banco de dados do software JADE 2.0 não foi possível identificar a fase correspondente, contudo, a julgar pelo fato de que a posição destes picos está próxima ao observado para o carbono grafítico no catalisador Ni₂P/C_{min} virgem, uma hipótese a ser considerada é de que os picos estejam relacionados com alguma alteração na estrutura cristalina do carbono em ambos os carvões. Nos sistemas testados com fosfetos suportados em ARC observa-se que os testes a 250°C produziram um maior teor

de Ni metálico em comparação à fase Ni_{12}P_5 . Curiosamente, apenas a presença de Ni metálico no final do teste a 150°C com o catalisador $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$, sugere que o Ni teve boa atividade para as reações de HDO dado os bons resultados desse catalisador no teste em duas etapas. Porém não se pode descartar que a presença de excesso de P possa ter tido alguma influencia na atividade do catalisador.

Um aspecto importante a se destacar nos catalisadores suportados em ARC é a presença de picos característicos de AlPO_4 . Esta fase é observada nos sistemas testados a 250°C e em duas etapas, e no caso do $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$, também nos testes a 150°C . Analisando os difratogramas, o AlPO_4 está presente nos catalisadores gastos que apresentaram fases com menor proporção de P, no caso do Ni_{12}P_5 , e sem presença de P, no caso do Ni. Naturalmente os DRX dos catalisadores virgens Ni_{12}P_5 e Ni_2P sobre ARC, sugerem que o AlPO_4 não está presente, já que esta fase não foi identificada, mas é sabido que ela foi produzida, dada a perda comprovada de P. Com os resultados de DRX após os testes em mãos, pode-se afirmar que a não identificação da fase nos catalisadores virgens está ligada ao provável baixo teor de AlPO_4 nas amostras.

Um ponto a ser confrontado com os dados da literatura, é que o AlPO_4 é produzido apenas na etapa de calcinação quando se utiliza alumina como suporte. Neste caso, os dados de DRX mostram que o P, que está em excesso em todos os catalisadores, reagiu com a alumina durante o hidrocessamento. Não é possível afirmar com as técnicas utilizadas neste trabalho qual o mecanismo que governou esta interação, todavia, uma hipótese plausível é de que a fosfina (PH_3) esteja envolvida no processo, já que é produzida em meio redutor. A exposição da alumina à íons fosfato também poderia justificar a formação de AlPO_4 . Não se pode descartar a hipótese de que a cobertura de carbono da ARC possa ter sofrido algum tipo de degradação, facilitando assim o contato do P com a alumina. O fato de que esta interação tenha sido mais expressiva catalisador $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$ está ligada à menor cobertura de carbono da ARC-2.

Todos os difratogramas dos catalisadores suportados em ARC mostram que a alumina continuou com sua estrutura preservada dada a presença de seus picos característicos. A transformação da alumina em boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), devido à interação da alumina com a água produzida no processo, é um problema relatado em estudos de HDO de bio-óleo [33,95,145]. Em consequência, o suporte perde suas características texturais e de resistência mecânica, duas das principais qualidades atribuídas à alumina.

No caso do uso da ARC como suporte, a presença da camada de carbono pode ter limitado o contato da água com a alumina.

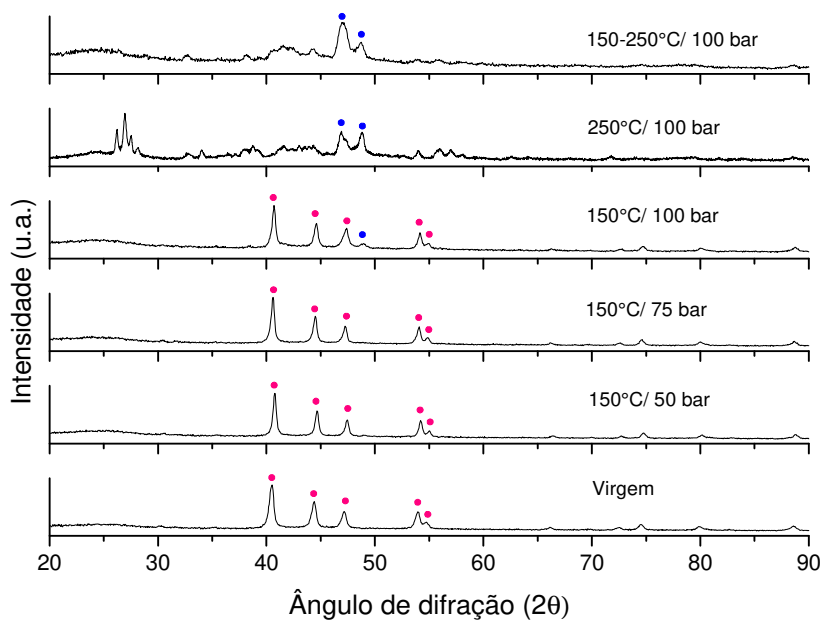


Figura 4.63 – Difratomogramas do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atV}}$ antes e após testes catalíticos: ● Ni_2P ● Ni_{12}P_5 .

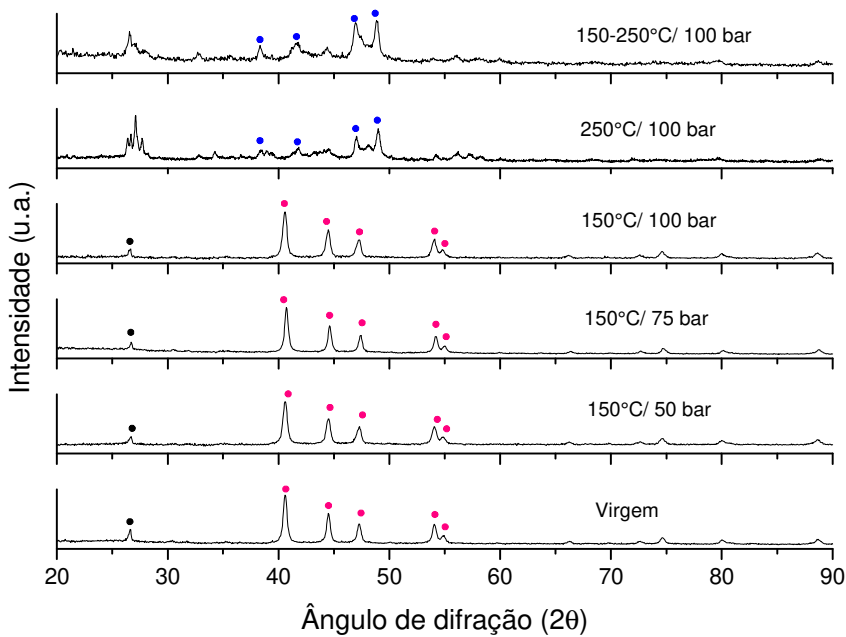


Figura 4.64 – Difratomogramas do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$ antes e após os testes catalíticos: ● Ni_2P ● Ni_{12}P_5 ● Carbono.

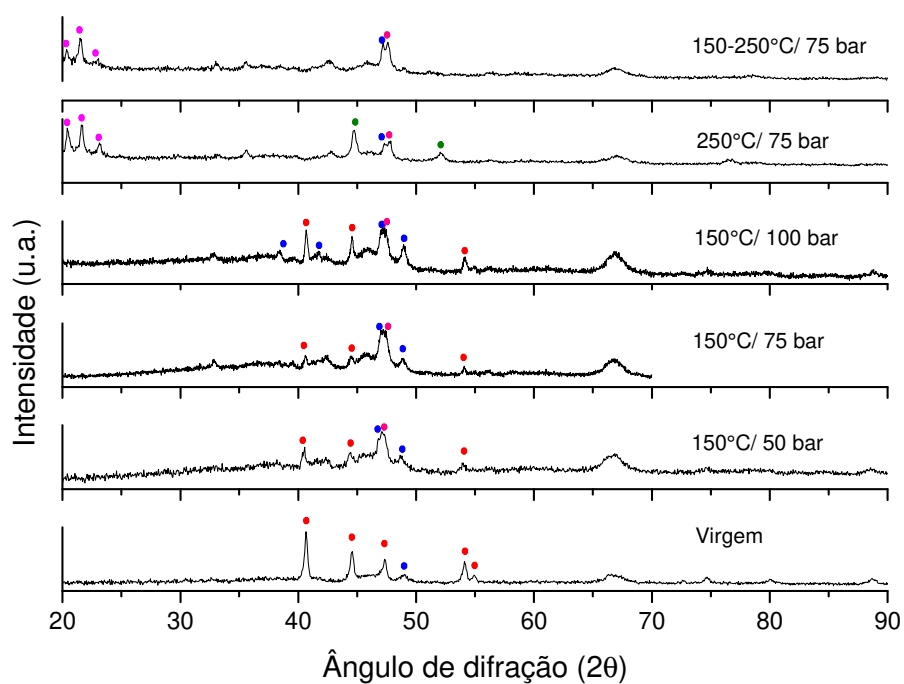


Figura 4.65 - Difratoogramas do catalisador Ni₂P/ARC-4 antes e após os testes catalíticos:

● Ni₂P ● Ni₁₂P₅ ● Ni ● AlPO₄.

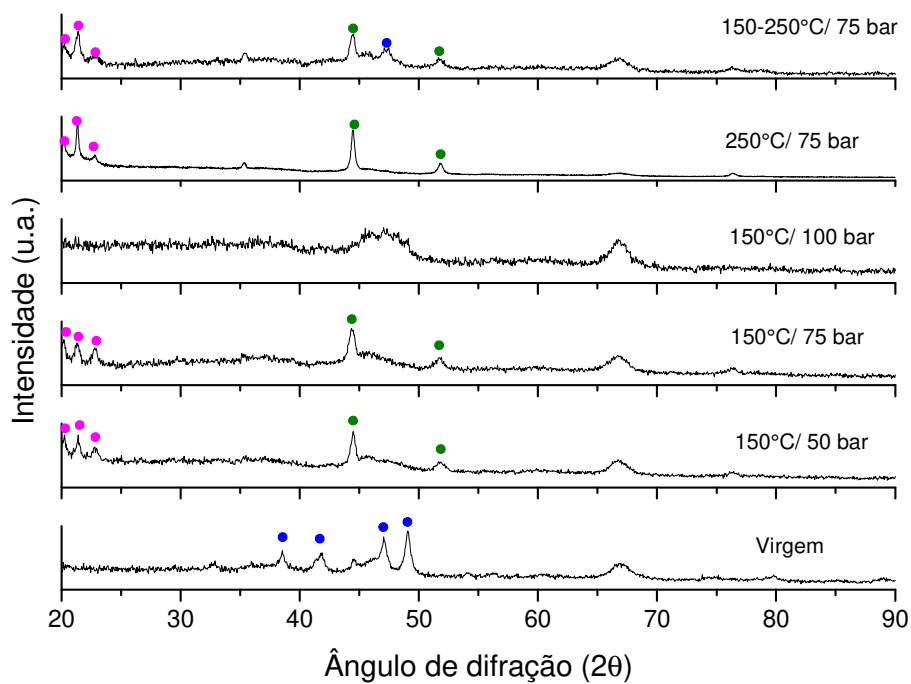


Figura 4.66 – Difratoogramas do catalisador Ni₁₂P₅/ARC-2 antes e após os testes catalíticos. ● Ni₁₂P₅ ● Ni ● AlPO₄.

Considerando os catalisadores suportados em carvão, a perda de fósforo ocorrida após os testes catalíticos não pode ser justificada pela interação com suporte, dada a ausência de Al nos materiais. Uma das possíveis causas pode ser o processo de lixiviação, que pode ocorrer devido à alta acidez e corrosividade do bio-óleo [21]. Com intuito de avaliar uma possível ocorrência da lixiviação foram analisadas por FRX os teores de P e Ni nos catalisadores pós-reação. A Figura 4.67 mostra que a perda de P por lixiviação pode ter ocorrido apenas para o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$, que apresentava inicialmente 10,4 % de P e após reação os teores ficaram entre 5,9 e 6,9 %. Porém, esta perda parece estar ligada apenas ao P em excesso, já que nos testes a 150 °C a fase ativa Ni_2P se manteve intacta, mas o catalisador apresentou teor de P menor que o do catalisador virgem. Pode-se supor analisando os dados de teores de Ni, que o processo de lixiviação pode ter ocorrido também para os catalisadores $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$ e $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$, onde são observadas queda da %Ni em relação ao catalisador virgem. A ocorrência de lixiviação teria que ser comprovada por FRX nas fases aquosas e bio-óleos, porém este procedimento ficou fora do escopo de análises. Uma outra questão em relação aos resultados de FRX foi a ausência de metais como cálcio, potássio, zinco e magnésio, provenientes da biomassa e que poderiam impactar na atividade dos catalisadores.

A presença de teores de P semelhantes entre o catalisador virgem e os gastos, no caso do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$, sugere que o P continua na superfície do suporte, mas fora da rede cristalina do fosfeto. O mesmo pode ter ocorrido com os catalisadores em ARC, em concomitância com a interação do P com alumina. Nestes casos, a oxidação dos fosfetos a fosfatos pela presença da água é uma hipótese a ser considerada [22]. Trabalhos anteriores ressaltaram a grande resistência dos fosfetos à oxidação [102,146]. Essa característica pode ser explicada pelo fato que os átomos de O ao serem produzidos pela dissociação da molécula de água pelo fosfeto, podem interagir com átomos de P e Ni, mas o fazem preferencialmente com os átomos de P. Isso leva à formação de espécies oxifosfetos (que são amorfos) via transferência de elétrons desse P para o O, e que devido ao efeito do ligante de P, podem inibir a combinação de Ni com O, aumentando a resistência à oxidação do Ni_2P . Porém, em estudo conduzido por CECILIA *et al.* [82], os autores mostraram que este efeito está ligado ao excesso de P, ou seja, elevados P/Ni (>1) levaram à inibição das ligações Ni-O, enquanto que menores P/Ni (<1) levaram à desativação gradual do catalisador. Considerando que os catalisadores foram produzidos a uma P/Ni de 0,8, a oxidação dos fosfetos pode ter levado à alteração da fase fosfeto ao longo do experimento. Uma questão que foi levantada no presente estudo foi a hipótese de a

oxidação ter ocorrido pela exposição à atmosfera do catalisador ao ser armazenada após os testes, porém, amostras contendo apenas Ni_2P , no caso dos sistemas testados a 150°C com C_{atv} e C_{min} , foram reanalisadas após algumas semanas e os resultados confirmaram a presença da fase ativa intacta. Provavelmente a camada de coque produzido sobre o catalisador pode tê-lo mantido passivado ao longo da armazenagem.

O grau de perda de atividade não pôde ser comprovado através da forma como os experimentos foram conduzidos. No trabalho realizado por CECILIA *et al.* [82], a desativação do catalisador foi verificada por amostragens realizadas ao longo do teste, tendo sido observada queda da conversão de uma molécula modelo, no caso dibenzofurano. A presença de Ni metálico ao final de alguns testes com fosfetos suportados em ARC poderia produzir uma queda na conversão dos oxigenados presentes no bio-óleo, dado que o Ni_2P possui atividade maior para o HDO de bio-óleo do que o Ni [102,147], porém a caracterização química dos produtos do HDO não foi conclusiva em relação à esta questão. Tomando como exemplos moléculas identificadas em grandes quantidades na carga, como o ácido acético e furfural, os resultados mostraram que ocorreu uma atividade um pouco menor para os fosfetos em ARC em relação ao ácido acético, porém no caso do furfural, todos os catalisadores levaram à conversão total dessa molécula.

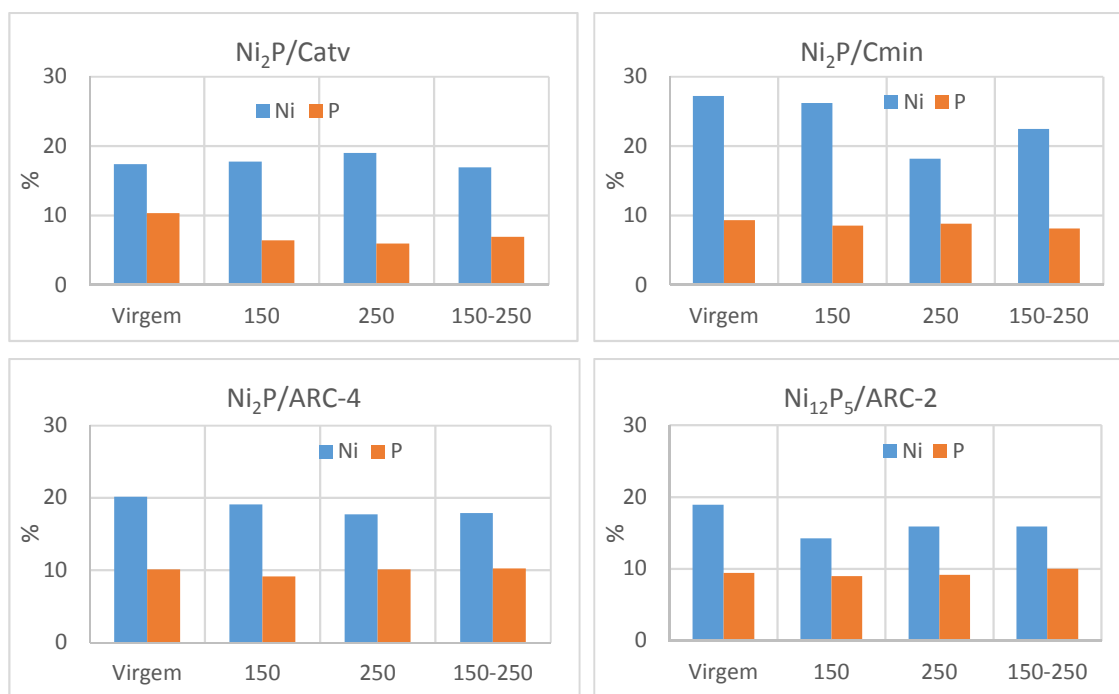


Figura 4.67 – Teor de P e Ni nos catalisadores antes e após os testes catalíticos.

Os impactos dos testes catalíticos na morfologia dos catalisadores puderam ser avaliados analisando os resultados de caracterização textural apresentados na Tabela 4.17. Em todos os sistemas observa-se redução da área superficial em relação ao catalisador virgem, provavelmente relacionada à formação de coque no interior dos poros ou bloqueio por formação de óxidos. Os resultados sugerem que os catalisadores suportados em carvão tiveram suas estruturas afetadas de forma mais significativa. Porém o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$ ainda manteve ao final do teste a maior área superficial dentre os catalisadores, o que pode explicar em parte o seu melhor desempenho a 150 °C, já que indicaria uma maior exposição da fase ativa. Por outro lado, os resultados do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC}-4$ a 150 °C mostram que ocorreu um impacto muito maior na morfologia do que no $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$, apesar de ambos os catalisadores terem apresentados desempenhos similares a 150 °C. O aumento do tamanho médio dos poros em todos os casos significa que o bloqueio por coque ocorreu em grande parte nos microporos.

No caso dos catalisadores suportados em carvão, a redução da área específica se acentuou com o aumento da severidade do processo. Essa redução foi menor quando utilizada 2 etapas de HDO, indicando que o bloqueio dos poros por coque possa ter sido menor também. Os catalisadores suportados em ARC sofreram menos efeitos na morfologia, tendo sido mantidas as características texturais próximas às do catalisador virgem. Este fato pode ser um dos motivos para o melhor desempenho destes catalisadores no HDO a 250 °C e duas etapas, considerando que grande parte da fase ativa estava localizada nos poros do catalisador. Sendo assim, os resultados mostram que a morfologia do catalisador teve grande importância na atividade dos catalisadores. Analisando os resultados para o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$, nota-se que os dados são bastante próximos ao $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC}-4$ ao fim do teste em duas etapas, no entanto, este último apresentou desempenho superior. Isso é explicado pela grande redução da área específica e de microporos do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$, que foram de 460 a 93 m^2/g e 377 a 74 m^2/g , respectivamente, indicando assim que grande parte da fase ativa possa ter sido desativada por recobrimento por coque. Em maior extensão este efeito ocorreu com o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{min}}$, onde observou-se uma queda severa das áreas específicas e de microporos, estando de acordo com o pior desempenho dentre os catalisadores nos sistemas a 250 °C e 2 etapas. Este fato pode estar relacionado com a presença de estruturas pouco rígidas no carvão mineral, observadas nas isotermas mostradas na Figura 4.21.

Tabela 4.17 – Análise textural dos catalisadores antes e após os testes catalíticos.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Área específica de microporos (m ² /g)	Diametro médio de poros (Å)
Ni ₂ P/C _{atv}	460	0.11	377	44
150°C/100 bar	153	0.11	119	75
250°C/100 bar	77	0.07	52	60
150-250°C/100 bar	93	0.03	74	82
Ni ₂ P/C _{min}	103	0.05	90	159
150°C/50 bar	22	0.02	23	349
250°C/50 bar	6	0	2	160
150-250°C/50 bar	15	0.02	12	312
Ni ₂ P/ARC-4	110	0.12	56	62
150°C/75 bar	12	0.01	11	260
250°C/75 bar	97	0.12	16	80
150-250°C/75 bar	98	0.12	11	77
Ni ₁₂ P ₅ /ARC-2	113	0.16	36	65
150°C/75 bar	49	0.03	40	94
250°C/75 bar	97	0.11	56	80
150-250°C/75 bar	104	0.13	55	90

4.3.11 Perspectivas para o uso do bio-óleo hidrotratado

Considerando o hidroprocessamento do bio-óleo cru, a obtenção de um produto final com teor de oxigênio suficientemente baixo para uso como combustível automotivo, requer um gasto energético elevado devido às elevadas temperaturas e pressões necessárias. Análises tecno-econômicas acerca do assunto vislumbraram cenários onde um produto hidrotratado com teor de oxigênio abaixo de 1% poderia ser introduzido no mercado como combustível, porém as projeções apontaram margens de lucros bastantes estreitas [148,149].

A obtenção de um bio-óleo parcialmente hidrogenado pode trazer consideráveis benefícios em relação ao bio-óleo cru, aumentando assim as alternativas de uso como

produto final ou como intermediário em processos subsequentes. Obviamente que o desempenho do processo de HDO é um fator preponderante para qualidade do produto final e será crucial para direcioná-lo para uma determinada utilização. A Tabela 4.18 mostra as principais características do bio-óleo hidrotratado com o catalisador Ni₂P/ARC-4, que foi considerado o melhor produto em termos de qualidade dentre todos os sistemas testados.

Tabela 4.18 - Caracterização do bio-óleo produzido utilizando o catalisador Ni₂P/ARC-4.

Catalisador	Ni ₂ P/ARC-4
Temperatura (°C)	150-250°C
Pressão (bar)	75 bar
C (%)	65,4
H (%)	7,9
O (%)	26,4
P.C.S (MJ/Kg)	29,3
Acidez (mgKOH/g)	62,2
O/C	0,27
H/C	1,39

Apesar da considerável melhora em relação ao bio-óleo cru, os valores de O/C e H/C para o bio-óleo hidrotratado ainda são considerados elevados para uso de alta performance, no caso, como combustíveis automotivos, que se situam entre 1,8 e 2,0 para H/C e próximo de 0,02 para O/C (CENTI e VAN SANTEN, 2008, citado por GUO, [112]). Considerando outra possibilidade para o seu uso direto, o poder calorífico obtido ainda é inferior ao do óleo combustível (~40 MJ/kg), apesar da utilização do bio-óleo cru em caldeiras e boilers já ser uma opção viável [150]. Neste caso, o uso de um bio-óleo hidrotratado como óleo combustível provavelmente não compensaria os elevados custos do hidrocessamento.

As características como teor de água e outras associadas ao teor de oxigênio não são os únicos parâmetros a serem observados ao utilizar o bio-óleo como produto final ou no caso de introduzi-lo como carga de co-processamento com combustíveis fosseis. A composição química também é um fator importante. Apesar do bio-óleo hidrotratado não

possuir em sua composição hidrocarbonetos, os fenóis foram os compostos majoritários. Os compostos fenólicos são insumos importantes na indústria química, como por exemplo, para fabricação de resinas fenólicas. Alguns trabalhos também mostraram que compostos fenólicos ao serem adicionados em baixos teores (<2%) na gasolina e no diesel podem trazer benefícios, como aumento da octanagem e diminuição na formação de goma, no caso da gasolina, e menor emissão de NO_x, no caso do diesel (McCORMICK et al. 2015; BAUMGARDNER et al., 2015, citados por PINHO, *et al.* [151]). Contudo, devido à presença de diversas outras famílias de oxigenados no bio-óleo, a extração de determinados grupos de compostos não é uma tarefa fácil. Os processos conhecidos englobam fracionamento, tratamento com soda e extração com solventes (HAMES, 2004, citado por PATEL *et al.* [152]). PATEL *et al.* [152] realizaram extração utilizando CO₂ em condições supercríticas, atingindo concentração final de 72% de fenol para um rendimento de 15% de óleo extraído. Segundo o autor, o uso de tecnologias convencionais de extração traz problemas sérios no que diz respeito à disposição final de grandes quantidades de solvente orgânicos.

O craqueamento catalítico (FCC) é, juntamente com hidrefino, o processo convencional de refino mais estudado para o beneficiamento do bio-óleo. Contudo, seu uso direto no FCC é conhecidamente limitado devido à alta propensão para formação de coque e conseqüente perda de rendimento de produto líquido [151]. Uma opção viável para uso da tecnologia é o co-processamento com uma carga fóssil, geralmente o gasóleo pesado de petróleo, que é utilizada comumente numa refinaria. Considerando esta alternativa, estudos na literatura mostram que o uso de bio-óleo parcialmente desoxigenado já traria benefícios importantes ao processo. MIGUEL MERCADER [127] mostrou que um bio-óleo previamente hidrotratado com 28% de oxigênio foi prontamente miscível num teor de 20% com uma fração média de petróleo e processado numa unidade de FCC. Os resultados mostraram que não houve deterioração dos rendimentos de produtos como gasolina e óleo de reciclo leve (LCO). THEGARID *et al.* [153] processou um bio-óleo hidrogenado com 21% de oxigênio misturado a um gasóleo pesado (GOP) numa fração de 10%. Os resultados mostraram diferenças moderadas em relação ao processamento do GOP puro. O rendimento de coque foi superior, como era esperado, porém o de gasolina também, muito provavelmente devido à maior presença de aromáticos, alquil fenóis e olefinas. Em relação à fração média do FCC (LCO), o rendimento foi inferior, enquanto que a produção de fração pesada foi similar ao FCC

convencional. FOGASSY *et al.* [154] já havia obtido resultados similares com uma mistura de 20% de um bio-óleo de características parecidas, porém com uma produção de gás superior devido à elevada produção de CO₂ e também com uma produção, já esperada, maior de coque. Estes resultados sugerem que o co-processamento com o bio-óleo gerado no presente estudo, obtido com teor de 26% de oxigênio, seria viável, e que provavelmente geraria uma gasolina com características similares, dado o alto teor de fenóis no bio-óleo hidrotratado. Um outro ponto importante é o fato de que os resultados de TGA mostraram que o HDO em duas etapas gerou bio-óleos com menor resíduo de carbono do que carga, ou seja, com uma menor propensão à formação de coque, o que certamente levaria à uma maior conversão do carbono para as correntes mais nobres, como gasolina e diesel.

Em estudo recente realizado por PINHO *et al.* [151], os efeitos do co-processamento em uma escala semi industrial (200 kg.h⁻¹) pôde ser avaliada, onde foi comprovada a viabilidade do processamento de um bio-crú, porém injetado de forma segregada ao GOP. Foi utilizada proporção de 1:10 em relação à carga fóssil e os resultados mostraram pequeno decréscimo na produção de gasolina, e neste caso, a presença de alquil fenóis foi confirmada por GC. Aumento de coque e produtos mais pesados, assim como redução de HCs no gás também foram relatados. Análises de isótopo ¹⁴C mostraram que 30% do carbono da carga foram direcionados para as correntes de diesel e gasolina. Estes resultados sugerem uma perspectiva ainda mais promissora na utilização de uma carga parcialmente hidrotratada, onde seria esperada uma maior conversão do carbono renovável para as correntes de frações médias e gasolina. Obviamente que todo esse cenário de substituição de uma corrente fóssil por uma carga renovável dependerá de uma análise técnico econômica, considerando todas as variáveis presentes numa refinaria de petróleo ou até mesmo levando em conta o ambiente de uma biorefinaria. A fração processada de carga renovável dependerá em grande parte da eficiência do processo de HDO, que precisa compensar economicamente a substituição da corrente fóssil.

5 Conclusões e recomendações

O presente trabalho mostrou que os fosfetos de níquel suportados em alumina recoberta por carbono apresentaram atividade para as reações de hidrodessoxigenação de um bio-óleo comercial. A qualidade obtida nos bio-óleos hidrotratados se mostrou promissora para integração com processos de refino de cargas fósseis. Não foram encontradas diferenças significativas entre as atividades das fases Ni_2P e Ni_{12}P_5 , fato corroborado pela similaridade entre as composições químicas dos respectivos bio-óleos hidrotratados. Os resultados dos testes catalíticos também apontaram desempenhos semelhantes com o catalisador comercial Ru/C , indicando que os fosfetos podem ser uma alternativa viável ao uso de catalisadores de metais nobres, que são provadamente efetivos na remoção de oxigênio das cadeias do bio-óleo. O uso de catalisadores convencionais de HDT ($\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$) não apresentou viabilidade para desoxigenação do bio-óleo nas condições testadas neste estudo, mostrando claramente que o desenvolvimento de novos catalisadores é crucial para utilização do processo de hidrotreamento no beneficiamento do bio-óleo. A avaliação dos efeitos do uso de diferentes suportes (ARC e carvões) para os fosfetos de níquel indicou diferenças em termos de atividade e seletividade, tendo os catalisadores suportados em ARC, obtidos maiores %DO e menores O/C em condições mais severas de temperatura.

Dados apresentados de caracterização das ARC mostraram que a estequiometria do fosfeto de níquel produzido pode ser controlada pelo número de camadas de carbono depositadas sobre a alumina. O uso de 4 monocamadas de carbono provou ser eficiente na diminuição da interação entre o fósforo e alumina, levando à produção majoritária da fase Ni_2P , ao passo que o emprego de 2 monocamadas de carbono levou a síntese unicamente da fase Ni_{12}P_5 . Apesar do total recobrimento da alumina tenha sido comprovado, a presença de microporosidade da ARC justificou ainda uma certa interação do P com o suporte, levando à uma pequena geração da fase Ni_{12}P_5 sobre a ARC-4. Adicionalmente, os resultados mostraram que a estrutura da alumina não foi fortemente afetada pelo recobrimento com carbono, tendo sido mantida sua resistência mecânica e baixa densidade de empacotamento, duas das características mais importantes para o uso em reatores de HDT. Os resultados de quimissorção de CO e TPD de CO mostraram que a fase Ni_{12}P_5 tem atividade similar ao Ni_2P , porém apresentam sítios de Ni distintos,

sugerindo que os catalisadores podem apresentar diferentes seletividades. Os carvões apresentaram diferenças significativas em relação às ARC, principalmente em termos de características texturais, tendo sido comprovada uma maior microporosidade dos carvões e, mais especificamente em relação ao carvão mineral, a presença relativamente elevada de metais contaminantes. Como era esperado, os carvões foram inertes em relação ao fósforo, tendo sido produzida somente a fase Ni₂P sobre os suportes. Apesar das distinções observadas entre os suportes, a temperatura de redução dos fosfatos a fosfetos foram próximas a 500 °C para todos os materiais.

O aumento da severidade da reação, assim como o uso de duas etapas de HDO promoveram mudanças significativas sob o ponto de vista do desempenho de cada catalisador. Os experimentos de hidrotreatamento a 150 °C mostraram que o catalisador Ni₂P/C_{atv} foi o mais efetivo em termos de redução dos teores de oxigênio do bio-óleo, sendo também bastante superior aos resultados encontrados empregando-se o Ru/C. Todavia, o melhor desempenho do Ni₂P/C_{atv} não pôde ser esclarecido pela caracterização dos bio-óleos por GC-MS. De forma geral, os bio-óleos hidrotreatados a 150 °C apresentaram relação H/C menor ou similar à carga, evidenciando a ocorrência de mecanismos de reação por desidratação, como craqueamento e reações de condensação e polimerização. Os dados de caracterização mostraram o aumento expressivo de fenóis e cetonas a 150 °C para todos os materiais, sugerindo que tenham ocorrido reações de quebra de fragmentos dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) que não foram convertidas no processo de pirólise. Apesar da temperatura de 150 °C ser considerada baixa em relação a outros estudos de HDO, foi comprovada a conversão de importantes compostos da composição do bio-óleo via reações de hidrogenação, descarboxilação e descarbonilação, como furfural, ácido acético e até mesmo fenóis, fato comprovado pelo aparecimento de ciclohexanona nos bio-óleos hidrotreatados.

O aumento da temperatura de reação teve efeito mais proeminente nos catalisadores suportados em ARC, resultando em bio-óleos com menor teor de oxigênio e maior poder calorífico. Porém, bio-óleos mais ácidos foram produzidos utilizando os catalisadores Ni₂P/ARC-4 e Ni₁₂P₅/ARC-2. Os resultados também comprovaram que a fase Ni₁₂P₅ é ativa para as reações de HDO, apesar do catalisador Ni₂P/ARC-4 ter apresentado desempenho superior a 250 °C. O uso de duas etapas de hidrogenação foi benéfico no sentido de produzir bio-óleos com maior relação H/C e também mais estáveis termicamente, já que os resultados de TGA demonstraram uma menor propensão para

formação de coque do que a carga. Apesar dos resultados promissores, não foram encontrados hidrocarbonetos na composição dos bio-óleos, indicando que maiores temperaturas são necessárias para hidrogenar e/ou hidredesoxigenar por completo cadeias como fenóis e furanos. De forma geral, os resultados de GC-MS revelaram que o hidrotatamento do bio-óleo é um processo complexo, envolvendo diversas reações que ocorrem simultaneamente, produzindo moléculas menos oxigenadas através de reações como hidrogenação e hidredesoxigenação, mas também de moléculas mais complexas via reações de craqueamento e polimerização.

As análises realizadas nos catalisadores após reação mostraram que ocorreu mudança de fases em todos os catalisadores estudados, sendo mais evidente naqueles suportados em ARC. As alterações de fases foram associadas à perda de fósforo, produzindo fases como Ni_{12}P_5 e Ni metálico, porém em alguns casos não se traduziu em baixo desempenho para reações de hidredesoxigenação. Os resultados de DRX dos catalisadores suportados em ARC comprovaram que parte do fósforo foi perdido pela interação com a alumina durante a reação para produzir AlPO_4 . Um outro mecanismo de desativação que provavelmente ocorreu para todos os materiais foi a oxidação de fosfetos a fosfatos pela ação da água. A análise textural demonstrou que os catalisadores suportados em carvão tiveram sua morfologia mais afetada pelos testes de HDO, levando a um processo mais intenso de bloqueio de poros, principalmente em condições mais severas, justificando seus desempenhos inferiores aos catalisadores suportados em ARC.

Com o objetivo de aprimoramento dos conhecimentos adquiridos em relação ao uso de fosfetos suportados em ARC no HDO do bio-óleo, sugere-se como pontos específicos para trabalhos futuros:

- Estudar a miscibilidade do bio-óleo gerado empregando-se o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC}-4$ com GOP, afim de avaliar o seu potencial para utilização em co-processamento em FCC.
- Realizar experimentos com carga modelo com o objetivo de avaliar de forma mais precisa as diferenças de atividade e seletividade entre os catalisadores $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ARC}-4$ e $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{ARC}-2$. Neste escopo pode estar

incluído o uso de reatores contínuos e/ou reatores em batelada variando o tempo de reação.

- Sintetizar fosfatos de níquel suportados em ARC com relação P/Ni acima de 0,8 com objetivo de avaliar o impacto do excesso de fosforo na desativação dos catalisadores por oxidação.
- Realizar estudos de HDO de bio-óleo empregando fosfato de Ni suportado em ARC em temperaturas mais elevadas afim de avaliar a formação de hidrocarbonetos e também formação de produtos gerados a partir da quebra de frações poliméricas do bio-óleo. Considerando o uso de duas etapas de hidrogenação, neste escopo poderia estar incluído o uso do catalisador Ni₂P/ARC na etapa branda e um catalisador comercial (NiMo) na etapa severa.

Referências Bibliográfica

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018. [Online]. Disponível em: <http://www.iea.org/tcep/transport/biofuels/>. [Acesso em: 01-Sep-2018].
- [2] BRIDGWATER, A. V. “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,” **Biomass and Bioenergy**, vol. 38, pp. 68–94, 2012.
- [3] BOULLOSA-EIRAS, S., *et al.*, “Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts,” **Catal. Today**, vol. 223, pp. 44–53, 2014.
- [4] VENDERBOSCH, R. H. *et al.* “Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils,” **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, vol. 85, no. 5, pp. 674–686, 2010.
- [5] INVESTMENTMINE, 2018. [Online]. Disponível: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>. [Acesso: 01-Sep-2018].
- [6] FEITOSA, L. F. *et al.* “Synthesis and hydrodeoxygenation activity of Ni₂P/C – Effect of the palladium salt on lowering the nickel phosphide synthesis temperature,” **J. Catal.**, vol. 340, pp. 154–165, 2016.
- [7] SHU, Y., OYAMA, S. T. “Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides,” **Carbon N. Y.**, vol. 43, no. 2005, pp. 1517–1532, 2005.
- [8] GUO C. “Novel Inexpensive Transition Metal Phosphide Catalysts for Upgrading of Pyrolysis Oil via Hydrodeoxygenation”, **AIChE**, vol. 62, no. 10, 2016.
- [9] KOIKE, N. *et al.*, “Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts,” **J. Catal.**, vol. 333, pp. 115–126, 2016.
- [10] WHIFFEN, V. M. L., SMITH, K. J., “A comparative study of 4-methylphenol hydrodeoxygenation over high surface area MoP and Ni₂P,” **Top. Catal.**, vol. 55, pp. 981–990, 2012.
- [11] YANG, Y. *et al.* “Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the

- performance of Ni_xPy/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate” **Fuel**, vol. 144, pp. 60–70, 2015.
- [12] JACOBSON, K., MAHERIA, K. C., DALAI A.K. “Bio-oil valorization: A review,” **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 23, pp. 91–106, 2013.
- [13] XIU, S., SHAHBAZI A., “Bio-oil production and upgrading research: A review,” **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 16, no. 7, pp. 4406–4414, 2012.
- [14] BRIDGWATER G. V., PEACOCKE, A. “Fast pyrolysis processes for biomass,” **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 4, no. 1, pp. 1–73, 2000.
- [15] SOLANTAUSTA, Y. *et al.*, “Bio-oil production from biomass – Steps towards demonstration,” 2012.
- [16] PINHO A., MENDES, F., ALMEIDA, M.B.B, **Pirólise Catalítica de biomassa com ZSM-5 em Escala Piloto**. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Melo, Rio de Janeiro, RJ, 2013.
- [17] LAPPAS A.A., BEZERGIANNI, S., VASALOS, I.A. “Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes,” **Catal. Today**, vol. 145, no. 1–2, pp. 55–62, 2009.
- [18] GREENHALF, C. E. *et al.* “A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products,” **Fuel**, vol. 108, pp. 216–230, 2013.
- [19] BADGER, P. C., FRANSHAM, P. “Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs - A preliminary assessment,” **Biomass and Bioenergy**, vol. 30, pp. 321–325, 2006.
- [20] MORTENSEN P. M. *et al.* “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels,” **Appl. Catal. A Gen.**, vol. 407, n. 1–2, pp. 1–19, 2011.
- [21] WANG, H., MALE, J., WANG, Y. “Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds,” **ACS Catal.**, vol. 3, n.5, pp. 1047–1070, 2013.
- [22] HE, Z., WANG, X. “Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic

- systems for pyrolysis bio-oils upgrading,” *Catal. Sustain. Energy, Versita*, vol. 1, pp. 28–52, 2012.
- [23] HUBER G. W., IBORRA S., CORMA, A. “Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006..
- [24] RAVEENDRAN, K., GANESH, A., KHILARK, C. “Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics,” *Fuel*, vol. 74, n. 12, pp. 1812–1822, 1995.
- [25] YOUNG, C. L., *IUPAC Solubility data series: Hydrogen and Deuterium*, vol. 5/6. 1981.
- [26] GOMES, J. R., 2007, *Projeto e montagem de reator piloto pseudo-adiabático com aplicação em processo de hidrorrefino*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [27] PARK, H. J. *et al.* “Catalytic Vapor Cracking for Improvement of Bio-Oil Quality,” *Catal. Surv. from Asia*, vol. 15, n. 3, pp. 161–180, 2011.
- [28] DICKERSON, T., SORIA, J. “Catalytic Fast Pyrolysis: A Review,” *Energies*, vol. 6, n. 1, pp. 514–538, 2013.
- [29] STEFANIDIS, S.D *et al.* “In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n. 17, pp. 8261–8267, 2011..
- [30] ZHANG, H. *et al.* “Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor.,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 3, pp. 1428–34, 2009..
- [31] FURIMSKY, E. “Catalytic hydrodeoxygenation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 199, n. 2, pp. 147–190, 2000.
- [32] CHOUDHARY, T. V., PHILLIPS, C. B. “Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 397, n. 1–2, pp. 1–12, 2011.
- [33] Q. BU *et al.*, “A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 124, pp. 470–477,

2012.

- [34] ELLIOTT, D. C. “Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils,” **Energy & Fuels**, vol. 21, no. 3, pp. 1792–1815, 2007.
- [35] ZHAO, H.Y. *et al.* “Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts,” **Appl. Catal. A Gen.**, vol. 391, no. 1–2, pp. 305–310, 2011.
- [36] ODEBUMNI, O., OLLIS F. “Catalytic Hydrodeoxygenation .1. Conversions of Ortho-Cresols, Para-Cresols, and Meta-Cresols,” **J. Catal.**, vol. 80, pp. 56–64, 1983.
- [37] F. E. MASSOTH, P. POLITZER, and M. C. CONCHA, “Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties,” **J. Phys. Chem. C**, vol. 110, pp. 14283–14291, 2006.
- [38] TALUKDAR, A., BHATTACHARYYA, K., SIVASANKER S. “Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts,” **Appl. Catal. A Gen.**, vol. 96, pp. 229–239, 1993.
- [39] ZHAO, C. *et al.* “Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes,” **J. Catal.**, vol. 280, no. 1, pp. 8–16, 2011.
- [40] BUI, V.N. *et al.* “Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed,” **Catal. Today**, vol. 143, no. 1–2, pp. 172–178, 2009.
- [41] LIN, Y., LI, C., WANG, H. “Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalyst,” **Energy and Fuels**, vol. 25, pp. 890–896, 2011.
- [42] SUN, J. *et al.*, “Carbon-supported bimetallic Pd–Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol,” **J. Catal.**, vol. 306, pp. 47–57, 2013.
- [43] LI, K., WANG, R., CHEN J. “Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts,” **Energy & Fuels**, vol. 25, pp. 854–863, 2011.

- [44] KLIEWER et al., “Furan hydrogenation over Pt(111) and Pt(100) single-crystal surfaces and Pt nanoparticles from 1 to 7 nm: a kinetic and sum frequency generation vibrational spectroscopy study,” *J Am Chem Soc.*, vol. 37, pp. 13088–13095, 2010.
- [45] BUNCH, A. Y., WANG, X., OZKAN, U. S. “Hydrodeoxygenation of benzofuran over sulfided and reduced Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts: Effect of H₂S,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 270, pp. 264–272, 2007.
- [46] LAVOPA, V., SATTERFIELD C., “Catalytic hydrodeoxygenation of dibenzofuran,” *Energy & Fuels*, vol. 1, pp. 323–331, 1987.
- [47] ZHENG, H.-Y., ZHU, Y.-L., TENG B.-T., “Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 246, pp. 18–23, 2006.
- [48] ELLIOTT, D. C., HART, T., “Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil,” *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 631–637, 2009.
- [49] SITTHISA, S. *et al.* “Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 280, no. 1, pp. 17–27, 2011.
- [50] OASMAA, A, KUOPPALA E., SOLANTAUSTA Y. “Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid,” *Energy & Fuels*, vol. 17, n. 2, pp. 433–443, 2003.
- [51] WILDSCHUT, J., ARENTZ J., RASRENDRA, C. “Catalytic Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil: Model Studies on Reaction Pathways for the Carbohydrate Fraction,” *Environmental Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, 2009.
- [52] KUSSEROW, B., SCHIMPF, F., CLAUS, P. “Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts,” *Adv. Synth. Catal.*, vol. 345, pp. 289–299, 2003.
- [53] SOHOUNLOUE C., MONTASSIER D., BARBIER, C. “Hydrogenolysis of sorbitol, reaction kinetics and catalysis,” *Letters*, vol. 22, pp. 391–397, 1982.
- [54] XU, X. *et al.* “Two-step catalytic hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil to hydrocarbon liquid fuels,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 4, pp. 652–60, 2013.

- [55] CHENG, S. *et al.*, “In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst,” *J. Energy Inst.*, 2017.
- [56] JOSHI, N., LAWAL A. “Hydrodeoxygenation of acetic acid in a microreactor,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 84, pp. 761–771, 2012.
- [57] LAURENT, E., DELMON B. “Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 109, n. 1, pp. 77–96, 1994.
- [58] TOPSØE H., HINNEMANN, B., NØRSKOV J. “The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts,” *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 12–22, 2005.
- [59] CHURIN *et al.*, “Characterization and Upgrading of a Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Biomass”. In: *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Science Publishers LTD, pp. 896–909, 1988.
- [60] BALDAUF, W., BALFANZ U. “Upgrading of Fast Pyrolysis Liquids at Veba Oel AG”. In: *Biomass Gasification and Pyrolysis State of the Art and Future Prospects*, M. Kaltschmitt, Ed. CLP Press, pp. 392–398, 1997..
- [61] FERRARI, M. *et al.* “CoMo/carbon Hydrodeoxygenation Catalysts: Influence of The Hydrogen Sulfide Partial Pressure and of the Sulfidation Temperature,” *Catal. Today*, vol. 65, pp. 257–264, 2001.
- [62] LAURENT, E., DELMON, B. “Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 109, n. 1, pp. 97–115, 1994.
- [63] VILJAVA, T., KOMULAINEN, R., KRAUSE, A. “Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation,” *Catal. Today*, vol. 60, pp. 83–92, 2000.
- [64] BOUVIER, C. *et al.* “Effect of H₂S and CO on the transformation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts:

- propositions of promoted active sites for deoxygenation pathways based on an experimental study,” **Green Chem.**, vol. 13, no. 9, p. 2441, 2011.
- [65] ROMERO, Y., RICHARD, F., BRUNET, S. “Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism,” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 98, n. 3–4, pp. 213–223, 2010.
- [66] LAURENT E., DELMON, B. “Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation,” **J. Catal.**, vol. 146, n. 1, pp. 281–291, 1994.
- [67] CONTI *et al.*, “Bio-Crude Hydrotreating in a Continuous Bench Scale Plant”. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, a. V. Bridgwater and D. G. . Bookcock, Eds. Londres, pp. 622–632, 1996.
- [68] PINHEIRO, A. *et al* , “Impact of the presence of carbon monoxide and carbon dioxide on gas oil hydrotreatment: Investigation on liquids from biomass cotreatment with petroleum cuts,” **Energy and Fuels**, vol. 25, n. 2, pp. 804–812, 2011.
- [69] ELLIOT D. C., HART G. G., NEUENSCHWANDER T.R. “Catalytic Hydroprocessing of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oil to Produce Hydrocarbon Products,” **Environ. Prog. Sustain. Energy**, vol. 28, pp. 441–450, 2009.
- [70] VISPUTE, T. P. *et al.* “Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Integrated Catalytic Processing of Pyrolysis Oils,” **Science**, vol. 330, n. 6008, pp. 1222–1227, 2010
- [71] OYAMA S. “Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides,” **J. Catal.**, vol. 216, n. 1–2, pp. 343–352, 2003.
- [72] WHIFFEN V. M. L., 2007, *A Study of Metal Phosphides for the Hydrodeoxygenation of Phenols and Pyrolysis Oil*. Ph.D dissertation, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- [73] OYAMA S. T. *et al.* “Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review,” **Catal. Today**, vol. 143, n. 1–2, pp. 94–107, 2009.

- [74] STINNER, C. *et al.*, "Preparation and ^{31}P NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica," **J. Catal.**, vol. 208, no. 2, pp. 456–466, 2002.
- [75] LIU, P. *et al.* "Desulfurization Reactions on $\text{Ni}_2\text{P}(001)$ and $\text{r-Mo}_2\text{C}(001)$ Surfaces: Complex Role of P and C Sites," **J. Phys. Chem. B**, vol. 109, pp. 4575–4583, 2005.
- [76] RODRIGUEZ, J. A. *et al.* "Role of C and P sites on the Chemical Activity of Metal Carbide and Phosphides: From Clusters to Single-Crystal Surfaces," Upton, 2007.
- [77] BOWKER, R. H. *et al.* "Synthesis and hydrodeoxygenation properties of ruthenium phosphide catalysts," **ACS Catal.**, vol. 1, pp. 917–922, 2011.
- [78] LINO, A., CHO, A., TAKAGAKI, A. "Kinetic studies of hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran on a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst at medium pressure," **J. Catal.**, vol. 311, pp. 17–27, 2014.
- [79] MOON, J.-S., KIM, E.-G., LEE, Y.-K., "Active sites of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: A joint XAFS and DFT study," **J. Catal.**, vol. 311, pp. 144–152, 2014.
- [80] WHIFFEN, V. M. L., SMITH, K. J. "Hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported MoP, MoS_2 , and MoO_x catalysts," **Energy and Fuels**, vol. 24, n. 9, pp. 4728–4737, 2010.
- [81] CHO, A. *et al.* "Ligand and ensemble effects in bimetallic NiFe phosphide catalysts for the hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran," **Top. Catal.**, vol. 55, pp. 969–980, 2012.
- [82] CECILIA J. A. "Oxygen-removal of dibenzofuran as a model compound in biomass derived bio-oil on nickel phosphide catalysts: Role of phosphorus," **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 136–137, pp. 140–149, 2013.
- [83] LI, K., WANG, R., CHEN, J. "Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni_2P , MoP, and NiMoP catalysts," **Energy and Fuels**, vol. 25, n. 3, pp. 854–863, 2011.
- [84] GUO, C. *et al.* "Hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil with novel activated

- carbon-supported NiP and CoP catalysts,” **Chem. Eng. Sci.**, vol. 178, pp. 248–259, 2018.
- [85] SILVA, V. T. *et al.*, “Lowering the synthesis temperature of Ni₂P/SiO₂ by palladium addition,” **J. Catal.**, vol. 279, n. 1, pp. 88–102, 2011.
- [86] GUAN Q., LI, W. “A novel synthetic approach to synthesizing bulk and supported metal phosphides,” **J. Catal.**, vol. 271, no. 2, pp. 413–415, 2010.
- [87] PRINS, R., BUSSELL, M. E., “Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity,” **Catal. Letters**, vol. 142, pp. 1413–1436, 2012.
- [88] LIU, X., XU, L., ZHANG, B. “Essential elucidation for preparation of supported nickel phosphide upon nickel phosphate precursor,” **J. Solid State Chem.**, vol. 212, pp. 13–22, 2014.
- [89] OYAMA, F. G. *et al.* “Effect of Phosphorus Content in Nickel Phosphide Catalysts Studied by XAFS and Other Techniques,” **J. Catal.**, vol. 210, pp. 207–217, 2002.
- [90] YANG, S., PRINS R. “New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts,” **Chem. Commun.**, n. 33, pp. 4178–80, 2005.
- [91] SONG, L., ZHANG, S. “A versatile route to synthesizing bulk and supported nickel phosphides by thermal treatment of a mechanical mixing of nickel chloride and sodium hypophosphite,” **Powder Technol.**, vol. 208, n. 3, pp. 713–716, 2011.
- [92] SHI, G., SHEN, J. “Mesoporous carbon supported nickel phosphide catalysts prepared by solid phase reaction,” **Catal. Commun.**, vol. 10, n. 13, pp. 1693–1696, 2009.
- [93] NIKULSHIN, P. A. *et al.* “Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions,” **J. Catal.**, vol. 309, pp. 386–396, 2014.
- [94] SAWHILL, S. J. *et al.*, “Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts : effect of the precursor composition and support,” **J. Catal.**, vol. 231, n. 2, pp. 300–313, 2005.

- [95] FURIMSKY, E. “Hydroprocessing challenges in biofuels production,” **Catal. Today**, vol. 217, pp. 13–56, 2013.
- [96] ZHENG, M. *et al.* “Carbon-covered Alumina: A Superior Support of Noble Metal-like Catalysts for Hydrazine Decomposition,” **Catal. Letters**, vol. 121, no. 1–2, pp. 90–96, 2007.
- [97] BOORMAN, P. M. *et al.* “A comparison of alumina, carbon and carbon-covered alumina as supports for Ni-Mo-F additives: gas oil hydroprocessing studies,” **Fuel**, vol. 71, no. 1, pp. 87–93, 1992.
- [98] LIN, L. *et al.* “Uniformly carbon-covered alumina and its surface characteristics,” **Langmuir**, vol. 21, no. 11, pp. 5040–6, 2005.
- [99] VISSERS, J. “Carbon-covered alumina as a support for sulfide catalysts” **J. Catal.**, vol. 114, no. 2, pp. 291–302, 1988.
- [100] ALVARENGA, C., 2013, *Alumina recoberta com carbono como suporte de catalisadores em reações de HDS*. Dissertação de M.Sc., UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [101] LUO, S. *et al.* “Carbon covered alumina prepared by the pyrolysis of sucrose : A promising support material for the supported Pt – Sn bimetallic dehydrogenation catalysts,” **Catal. Today**, vol. 234, pp. 295–300, 2014.
- [102] LI, X. *et al.* “Upgrading of bio-oil into advanced biofuels and chemicals. Part III. Changes in aromatic structure and coke forming propensity during the catalytic hydrotreatment of a fast pyrolysis bio-oil with Pd/C catalyst,” **Fuel**, vol. 116, pp. 642–649, 2014.
- [103] ELKASABI, Y. *et al.* “Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts,” **Fuel Process. Technol.**, vol. 123, pp. 11–18, 2014.
- [104] ELKASABI, Y. *et al.* “Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts,” **Fuel Process. Technol.**, vol. 123, pp. 11–18, 2014.
- [105] CHENG, S. *et al.* “In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil

- to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst,” **J. Energy Inst.**, vol. 91, n. 2, pp. 163–171, 2018.
- [106] BOSCAGLI, C. *et al.* “Mild hydrotreatment of the light fraction of fast-pyrolysis oil produced from straw over nickel-based catalysts,” **Biomass and Bioenergy**, vol. 83, pp. 525–538, 2015.
- [107] FERRARI, A., ROBERTSON J. “Resonant Raman Spectroscopy of Disordered, Amorphous, and Diamondlike Carbon,” **Physica Rev. B**, vol. 64, pp. 1–13, 2001.
- [108] WANG, T. *et al.* “The physicochemical properties and catalytic performance of carbon-covered alumina for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂,” **Appl. Surf. Sci.**, vol. 427, pp. 1011–1018, 2018.
- [109] GONÇALVES, V. O. O. *et al.* “: Environmental Kinetics of the hydrodeoxygenation of cresol isomers over Ni₂P/SiO₂ : Proposals of nature of deoxygenation active sites based on an experimental study,” **Applied Catalysis B**, vol. 205, pp. 357–367, 2017.
- [110] HORIKAWA, T., DO, D. D., NICHOLSON, D. “Capillary condensation of adsorbates in porous materials,” **Adv. Colloid Interface Sci.**, vol. 169, n. 1, pp. 40–58, 2011.
- [111] WANG X., CLARK, P., OYAMA, S. T. “Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides,” **J. Catal.**, vol. 208, n. 2, pp. 321–331, 2002.
- [112] C. GUO, 2015, *Novel Carbon-supported Transition Metal Phosphide Catalysts for Hydrodeoxygenation of Fast Pyrolysis Oil*. Ph.D. dissertation, The University of Western Ontario, Ontario, Canada.
- [113] OYAMA, S. T. *et al.* “Active phase of Ni₂P/SiO₂ in hydroprocessing reactions,” **J. Catal.**, vol. 221, n. 2, pp. 263–273, 2004.
- [114] FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., “The role of surface chemistry in catalysis with carbons,” **Catal. Today**, vol. 150, n. 1–2, pp. 2–7, 2010.
- [115] OYAMA, S. T., LEE, Y. K., “The active site of nickel phosphide catalysts for the

- hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT,” **J. Catal.**, vol. 258, n. 2, pp. 393–400, 2008.
- [116] TOMMES *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” **Pure Appl. Chem.**, vol. 87, pp. 1051–1069, 2015.
- [117] SING, K. S. W. *et al.*, “Reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” **Pure Appl. Chem.**, vol. 54, n. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [118] FEITOSA, L. F., 2016, *Hidrodessoxigenação de guaiacol empregando fosfeto de níquel suportado em carbono (Ni₂P/C)*. Tese de D.Sc., UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [119] MAJHI, A. *et al.*, “Upgrading of bio-oils over PdO/Al₂O₃ catalyst and fractionation,” **Fuel**, vol. 107, pp. 131–137, 2013.
- [120] LU, Q., LI, W-Z., ZHU X.F., “Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils,” **Energy Convers. Manag.**, vol. 50, n. 5, pp. 1376–1383, 2009.
- [121] CAPUNITAN, J.A., CAPAREDA, S. C., “Hydrotreatment of corn stover bio-oil using noble metal catalysts,” **Fuel Process. Technol.**, vol. 125, pp. 190–199, 2014.
- [122] ARDIYANTI, A. R. *et al.*, “Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support,” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 117–118, pp. 105–117, 2012.
- [123] CHANNIWALA, S. A., PARIKH, P. P., “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels,” **Fuel**, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063, 2002.
- [124] OASMAA, A., ELLIOTT, D. C., KORHONEN, J., “Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils,” **Energy & Fuels**, vol. 24, n. 12, pp. 6548–6554, 2010.
- [125] MERCADER, F. D. M. *et al.*, “Pyrolysis oil upgrading by high pressure thermal treatment,” **Fuel**, vol. 89, no. 10, pp. 2829–2837, 2010.

- [126] WILDSCHUT, J. et al., “Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts,” pp. 10324–10334, 2009.
- [127] MERCADER, F. D. M., 2010, *Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standard refinery units*. Ph.D dissertation, University of Twente, Twente, Holland.
- [128] KANAUIA, P. K. et al., “Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass,” **TrAC Trends Anal. Chem.**, vol. 42, pp. 125–136, 2013.
- [129] GHOLIZADEH, M. et al., “Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor,” **Fuel Process. Technol.**, vol. 148, pp. 175–183, 2016.
- [130] GARCIA-PEREZ, M. et al., “Characterization of bio-oils in chemical families,” **Biomass and Bioenergy**, vol. 31, no. 4, pp. 222–242, 2007.
- [131] WANG, Y. et al., “From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis,” **Bioresour. Technol.**, vol. 108, pp. 280–4, 2012.
- [132] OUCHI, K. et al., “Coking reaction in hydrogenation,” **Fuel**, vol. 63, pp. 449–452, 1984.
- [133] OH, S. et al., “Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties,” **RSC Adv.**, vol. 7, n. 25, pp. 15116–15126, 2017.
- [134] SIPILÄ, K. et al., “Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils,” **Biomass and Bioenergy**, vol. 14, n. 2, pp. 103–113, 1998.
- [135] GRANGE, P. et al., “Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary technological study,” **Catal. Today**, vol. 29, n. 1–4, pp. 297–301, 1996.
- [136] MÄKI-ARVELA, P., MURZIN, D., “Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols: From Fundamental Studies towards Industrial Applications,” **Catalysts**, vol. 7, n. 9, p. 265, 2017.

- [137] GAO, D., XIAO, Y., VARMA, A., “Guaiacol Hydrodeoxygenation over Platinum Catalyst: Reaction Pathways and Kinetics,” **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 54, n. 43, pp. 10638–10644, 2015.
- [138] BYKOVA, M. V. *et al.*, “Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol,” **Catal. Today**, vol. 220–222, pp. 21–31, 2014..
- [139] LØDENG, R., *et al.*, “Catalytic Hydrotreatment of Bio-Oils for High-Quality Fuel Production,” in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, K. Triantafyllidis, A. Lappas, and M. Stöcker, Eds. Oslo: Elsevier Science Publishers LTD, 2013, pp. 351–396.
- [140] VENDERBOSCH, R. H., PRINS, W., “Fast pyrolysis technology development,” **Biofuels, Bioprod. Biorefining**, vol. 4, pp. 178–208, 2010..
- [141] TESSAROLO, N. S. *et al.*, “Assessing the chemical composition of bio-oils using FT-ICR mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry,” **Microchem. J.**, vol. 117, pp. 68–76, 2014.
- [142] YILDIZ, G. *et al.*, “Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood,” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 168–169, pp. 203–211, 2015.
- [143] MOHAN, D., PITTMAN, C. U., STEELE, P. H., “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review,” **Energy & Fuels**, vol. 20, n. 3, pp. 848–889, 2006.
- [144] A. DEMIRBAS, “The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis,” **Fuel Process. Technol.**, vol. 88, n. 6, pp. 591–597, 2007.
- [145] PATEL, M., KUMAR, A., “Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil : A review,” **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 58, pp. 1293–1307, 2016.
- [146] INFANTES-MOLINA, A. *et al.*, “Nickel and cobalt phosphides as effective catalysts for oxygen removal of dibenzofuran: role of contact time, hydrogen

- pressure and hydrogen/feed molar ratio,” **Catal. Sci. Technol.**, vol. 5, no. 6, pp. 3403–3415, 2015.
- [147] KOIKE, N. *et al.*, “Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts,” **J. Catal.**, vol. 333, pp. 115–126, 2016.
- [148] JONES S. B., MALE, J., “Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: 2011 State of Technology and Projections to 2017,” Richland (WA), 2012.
- [149] BROWN, T. R. *et al.*, “Techno-economic analysis of biomass to transportation fuels and electricity via fast pyrolysis and hydroprocessing,” **Fuel**, vol. 106, pp. 463–469, 2013.
- [150] “EMPYRO.” [Online]. Disponível em: <http://www.empyroproject.eu/>. [Acesso em: 18-Sep-2018].
- [151] PINHO, A.R. *et al.*, “Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production,” **Fuel**, vol. 188, pp. 462–473, 2017.
- [152] PATEL, R. N., BANDYOPADHYAY, S., GANESH, A., “Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction,” **Energy**, vol. 36, n. 3, pp. 1535–1542, 2011.
- [153] THEGARID, N. *et al.*, “Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units,” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 145, pp. 161–166, 2014..
- [154] FOGASSY, G., N. *et al.*, “Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units,” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 96, n. 3–4, pp. 476–485, 2010.
- [155] AMORIM, R. M., “Redução da temperatura de síntese do Ni₂P/SiO₂ por adição de paládio.” Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

ANEXO A-1 – CÁLCULO DA MASSA DE SACAROSE PARA PREPARAÇÃO DA ARC

A massa de sacarose para promover a formação de duas monocamadas teóricas foi calculada a partir da área específica da alumina ($172 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), previamente obtida por fisissorção de N_2 . Primeiramente foi calculada a área ocupada por um átomo de carbono, considerando que raio atômico do carbono é $9,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}$.

$$A_c = \pi \cdot r_c^2 = \pi \cdot (9,1 \cdot 10^{-11})^2 = 2,6016 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

Onde:

A_c = área de um átomo de carbono

r_c = raio atômico do carbono

A equação abaixo apresenta o número de átomos de carbono necessários para recobrir a dada superfície da alumina.

$$X = \frac{S_g}{A_c} = \frac{172 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}{2,6016 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 6,6241 \cdot 10^{21} \frac{\text{átomos de carbono}}{\text{g de alumina}}$$

Onde:

X = número de átomos de carbono

S_g = área específica da alumina

A massa de sacarose para recobrir a superfície da alumina com uma monocamada foi então calculada:

$$m_{sacareose} = \frac{MM_{sacareose} \cdot X}{MM_{carbono} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,3139 \frac{\text{g}_{sacareose}}{\text{g}_{alumina}}$$

Considerando que foram utilizadas 5 g de alumina, a quantidade de sacarose necessária para formar duas monocamadas foi calculada segundo equação abaixo.

$$m_{sacareose} = 2 \cdot 0,3139 \frac{\text{g}_{sacareose}}{\text{g}_{alumina}} \cdot 5 \text{ g}_{alumina} = 3,139 \text{ g}_{sacareose}$$

ANEXO A-2 – CÁLCULO DA MASSA DE PRECURSORES

Tomando como base de cálculo 3 gramas do suporte (ARC), determina-se a massa do catalisador com 30% de Ni₂P.

$$\text{Massa de catalisador} = \frac{\text{massa do suporte}}{1 - \text{teor Ni}_2\text{P}} = \frac{3\text{g}}{0,7} = 4,3\text{g}$$

A partir da massa de catalisador, obtêm-se as massas de Ni e P presentes no catalisador.

$$n^\circ \text{ de mols de Ni}_2\text{P} = \frac{\text{massa de catalisador}}{MM_{\text{Ni}_2\text{P}}} = \frac{4,3\text{g}}{148,4\text{g/mol}} = 0,008664 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{massa de níquel} &= 2 * n^\circ \text{ de mols de Ni}_2\text{P} * MM_{\text{Ni}} = 2 * 0,008664 * 58,7 \\ &= 1,02\text{g} \end{aligned}$$

$$\text{massa de fósforo} = n^\circ \text{ de mols de Ni}_2\text{P} * MM_{\text{P}} = 0,008664 * 31 = 0,2685\text{g}$$

Para obtenção do catalisador 30%Ni₂P utiliza-se excesso de fósforo, traduzido pela relação molar de P/Ni igual à 0,8. Sendo-se assim calcula-se a massa dos sais precursores a partir da massa de níquel já calculada.

Massa do precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O

$$\begin{aligned} &= n^\circ \text{ de mols de Ni} * MM_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} * \text{pureza do reagente} \\ &= \frac{1,02\text{g}}{\frac{58,7\text{g}}{\text{mol}}} * \frac{290,7\text{g}}{\text{mol}} * 0,97 = 5,19\text{g} \end{aligned}$$

Massa do precursor (NH₄)₂HPO₄

$$\begin{aligned} &= n^\circ \text{ de mols de Ni} * \frac{\text{P}}{\text{Ni}} * MM_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} * \text{pureza do reagente} * \\ &= \frac{1,02\text{g}}{\frac{58,7\text{g}}{\text{mol}}} * 0,8 * \frac{132\text{g}}{\text{mol}} * 0,98 = 1,86\text{g} \end{aligned}$$

Para cálculo da solução utilizada para impregnação, utilizou-se a relação definida por AMORIM [155], onde os volumes de água para cada sal seria de $4,9 \text{ ml}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{fosfato}}$ e $1,7 \text{ ml}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{nitrate}}$. Sendo assim o volume de água adicionado para produzir cada solução precursora é de 8,8 ml.

O volume de HNO_3 utilizado para solubilização do precipitado após mistura dos dois precursores e a água é calculada a partir da relação $0,1 \text{ ml}_{\text{HNO}_3}/\text{ml}_{\text{sol. final}}$ definida por AMORIM [155]. Sendo assim o volume calculado de HNO_3 foi de 1,76 ml.

ANEXO B – COMPOSIÇÃO DOS GASES PRODUZIDOS NOS TESTES EM BRANCO E NOS TESTES CATALÍTICOS.

Tabela B.1 – Perfil dos componentes do gás produzidos nos testes em branco

	150°C			250°C	150-250°C
	50bar	75bar	100bar	50bar	50bar
CH₄	0.09	0.10	0.37	0.80	0.58
C₂	0.00	0.00	0.00	0.63	0.48
C₃	0.17	0.20	0.45	0.56	0.43
C₄	0.02	0.09	1.20	0.14	0.38
C₅	4.97	0.96	1.77	0.00	0.02
C₅₊	0.81	0.35	2.10	0.61	0.39
CO	1.11	1.32	0.00	5.90	5.40
CO₂	92.83	96.98	94.11	91.35	92.33

Tabela B.2 – Perfil dos componentes do gás produzido nos testes com suporte.

	Testes com suporte (150°C)			
	<i>Catv</i> (100 bar)	<i>Cmin</i> (50 bar)	<i>ARC_2MC</i> (75 bar)	<i>ARC_4MC</i> (75 bar)
CH₄	0.09	0.00	0.12	0.12
C₂	0.00	0.00	0.01	0.02
C₃	0.13	0.00	0.25	0.26
C₄	0.00	0.00	0.02	0.04
C₅	0.00	0.00	0.03	0.00
C₅₊	0.67	0.00	0.47	0.67
CO	1.08	1.43	1.11	0.73
CO₂	98.04	98.57	97.97	98.14

Tabela B.3 – Perfil dos componentes do gás produzido nos testes catalíticos.

	Ni₂P/C_{atv}			Ni₂P/C_{min}			Ni₂P/ARC			Ni₁₂P₅/ARC			Ru/C		
	<i>150</i>	<i>250</i>	<i>150-250</i>	<i>150</i>	<i>250</i>	<i>150-250</i>	<i>150</i>	<i>250</i>	<i>150-250</i>	<i>150</i>	<i>250</i>	<i>150-250</i>	<i>150</i>	<i>250</i>	<i>150-250</i>
CH₄	0.00	0.40	2.31	2.08	0.30	0.59	0.49	0.86	1.58	0.66	1.53	2.34	0.00	4.47	10.23
C₂	2.14	0.38	1.03	3.85	0.30	0.53	0.04	0.28	0.53	0.18	0.48	0.86	1.15	0.67	1.11
C₃	5.55	1.18	2.10	3.33	0.79	0.95	2.52	1.59	1.21	2.12	1.57	1.60	1.48	0.93	1.12
C₄	4.25	2.68	2.75	3.52	4.66	0.36	0.42	0.53	1.00	0.90	2.80	0.94	0.86	0.58	0.92
C₅	4.57	0.38	1.31	3.98	0.13	0.12	0.21	0.20	0.52	1.47	0.27	0.47	0.42	0.36	0.85
C₅₊	1.80	1.41	2.90	3.06	1.12	0.93	0.68	0.62	1.31	0.77	0.48	1.07	0.39	0.79	1.20
CO	1.70	0.00	0.00	1.99	0.00	0.00	1.82	0.77	0.57	2.40	0.70	0.00	0.00	0.50	0.57
CO₂	79.23	93.56	87.62	77.97	92.71	96.53	93.81	95.14	93.27	91.72	92.42	92.02	95.70	91.69	83.99

ANEXO C – CROMATOGRAMAS DOS BIO-ÓLEOS HIDROTRATADOS

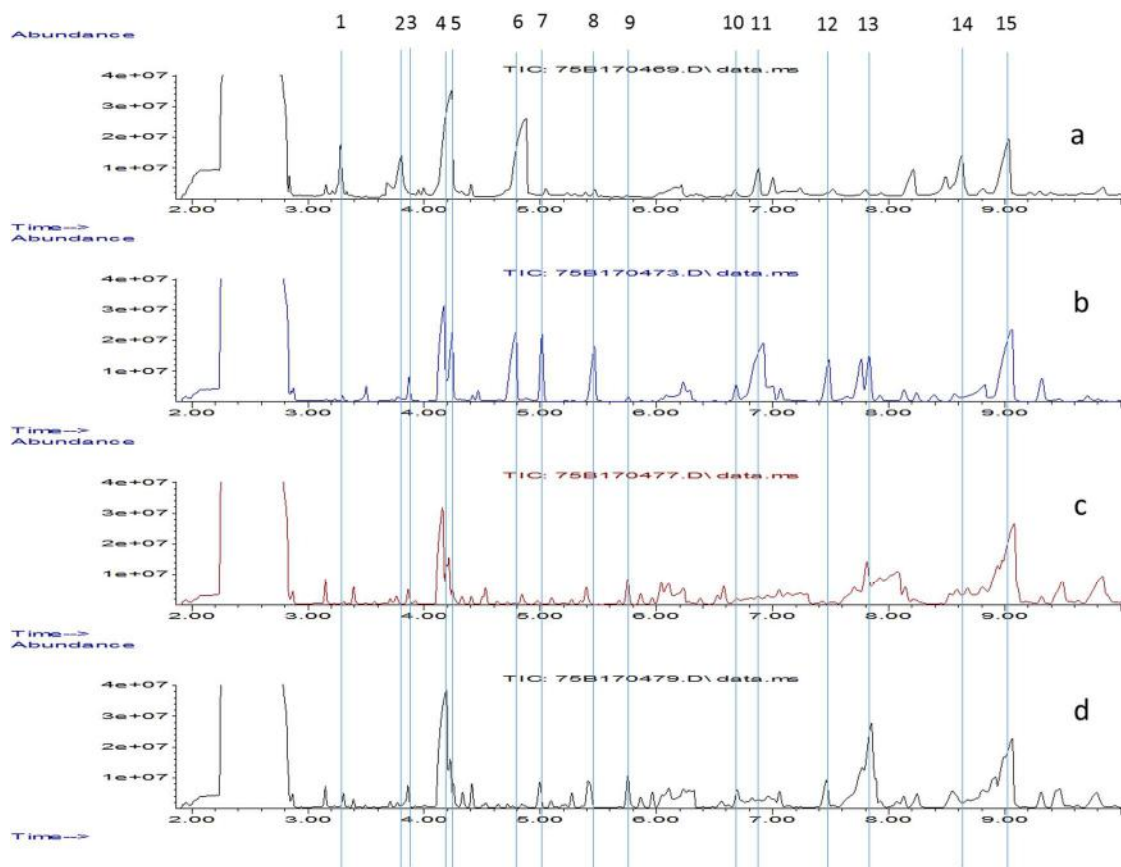


Figura C-1 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotratados com $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$ a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) até tempo de retenção de 10 minutos. (1) 2,3 butanodiona, (2) hidroxiaçetilaldeído, (3) 2,2 dimetil 1,3 dioloxano, (4) ácido acético, (5) 1-butanol, (6) 1-hidroxi-2-propanona, (7) 2-hexanona, (8) 3-hidroxi-butanona, (8) bimetil dioxana, (9) dimetil dioxana, (10) ciclopentanona, (11) 1-hidroxi-2-butanona, (12) 3-pentanol, (13) ciclohexanona, (14) furfural, (15) 4-metil 4-hidroxi 2-pentanona.

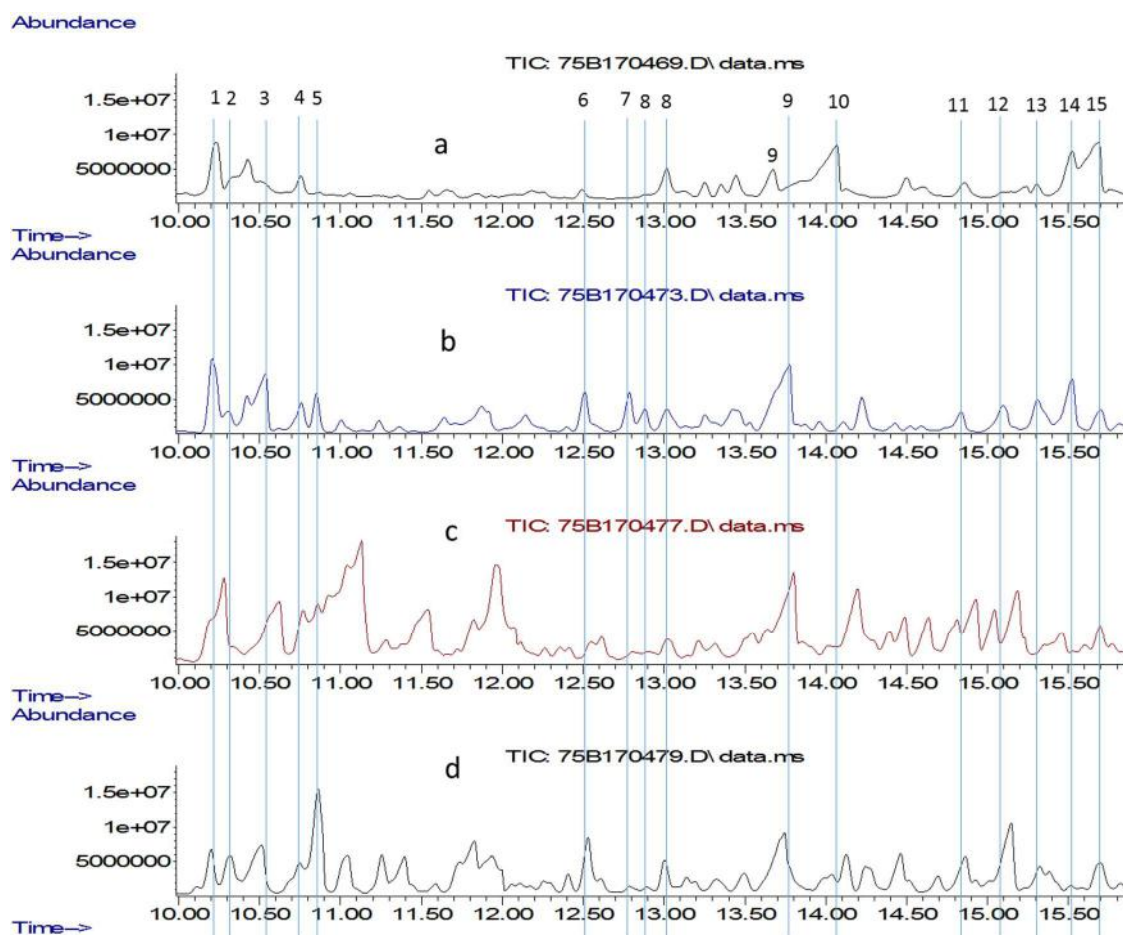


Figura C-2 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotratados com Ni_2P/C_{atv} a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) entre tempos de retenção de 10 e 16 minutos. (1) acetiloxi 2-propanona, (2) Álcool C7, (3) Etanodiol monoacetato, (4) 1(2-furanil) etanona, (5) Etil ciclopentanona, (6) Hexanodiona, (7) Cetona C9, (8) dimetil-2-ciclopentenona, (9) Butirolactona, (10) 2(5H)furanona, (11) 5-metil dihidro 2(3H) furanona, (12) 4-metil dihidro 2(3H) furanona, (13) 5-dimetil 2-ciclopnetanona, (14) Metil furanona, (15) 2-hidroxi-3-metil 2-ciclopentenona.

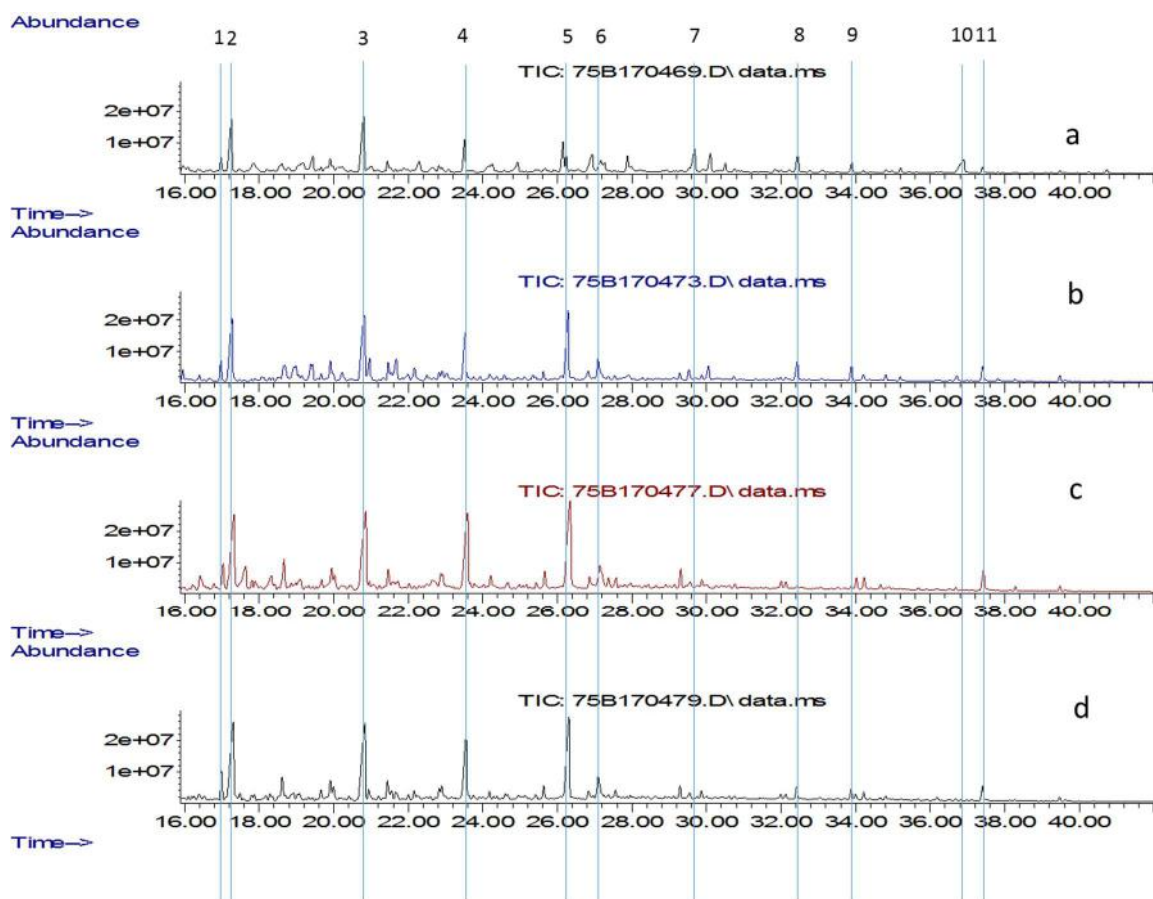


Figura C-3 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotratados com $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}_{\text{atv}}$ a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) entre tempos de retenção de 16 e 40 minutos. (1) fenol, (2) 2-metoxi-fenol, (3) 2-metoxi 4-metil fenol, (4) 2-metoxi 4 etil fenol, (5) 2-metoxi 4 propil fenol, (6) benezenodiol, (7) metil-benezenodiol, (8) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona, (9) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) 2 propanona (10) Levoglucosana, (11) ácido 4-hidroxi 3-metoxi benzenoacético.

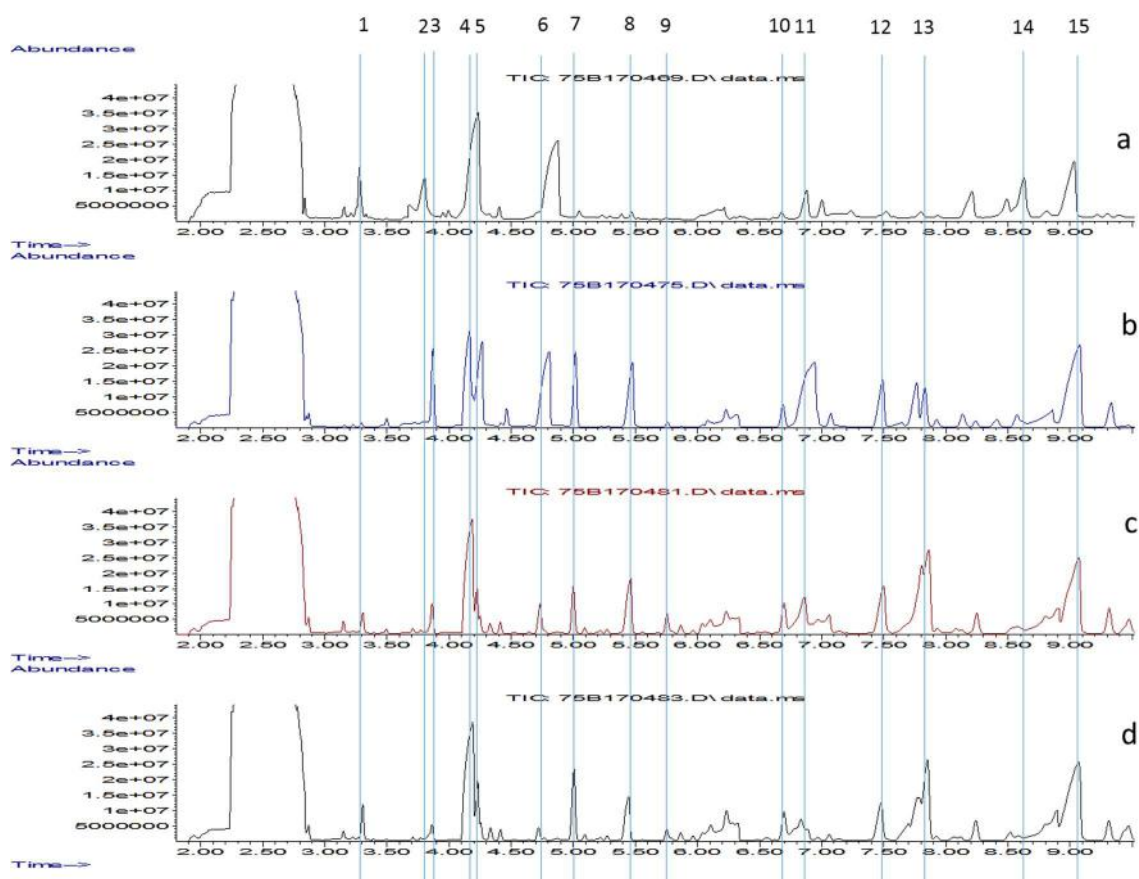


Figura C-4 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotrados com Ni_2P/C_{min} a $150^{\circ}C$ (b), 2 etapas (c) e $250^{\circ}C$ (d) até tempo de retenção de 10 minutos. (1) 2,3 butanodiona, (2) hidroxiaçetiladeído, (3) 2,2 dimetil 1,3 dioloxano, (4) ácido acético, (5) 1-butanol, (6) 1-hidroxi-2-propanona, (7) 2-hexanona, (8) 3-hidroxi-butanona, (8) bimetil dioxana, (9) dimetil dioxana, (10) ciclopentanona, (11) 1-hidroxi-2-butanona, (12) 3-pentanol, (13) ciclohexanona, (14) furfural, (15) 4-metil 4-hidroxi 2-pentanona.

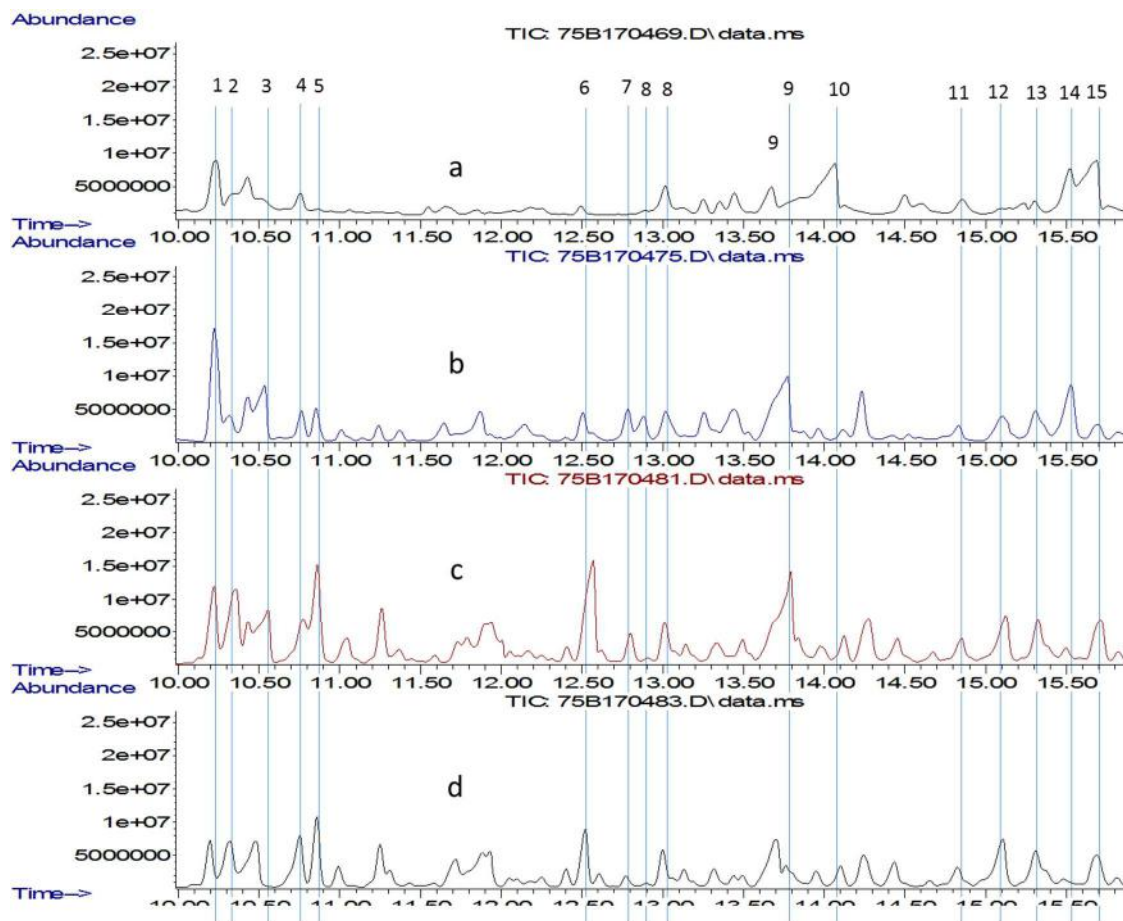


Figura C-5 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotradados com Ni_2P/C_{min} a $150^{\circ}C$ (b), 2 etapas (c) e $250^{\circ}C$ (d) entre tempos de retenção de 10 e 16 minutos. (1) acetiloxi 2-propanona, (2) Álcool C7, (3) Etanodiol monoacetato, (4) 1(2-furânil) etanona, (5) Etil ciclopentanona, (6) Hexanodiona, (7) Cetona C9, (8) dimetil-2-ciclopentenona, (9) Butirolactona, (10) 2(5H)furanona, (11) 5-metil dihidro 2(3H) furanona, (12) 4-metil dihidro 2(3H) furanona, (13) 5-dimetil 2-ciclopnetanona, (14) Metil furanona, (15) 2-hidroxi-3-metil 2-ciclopentenona.

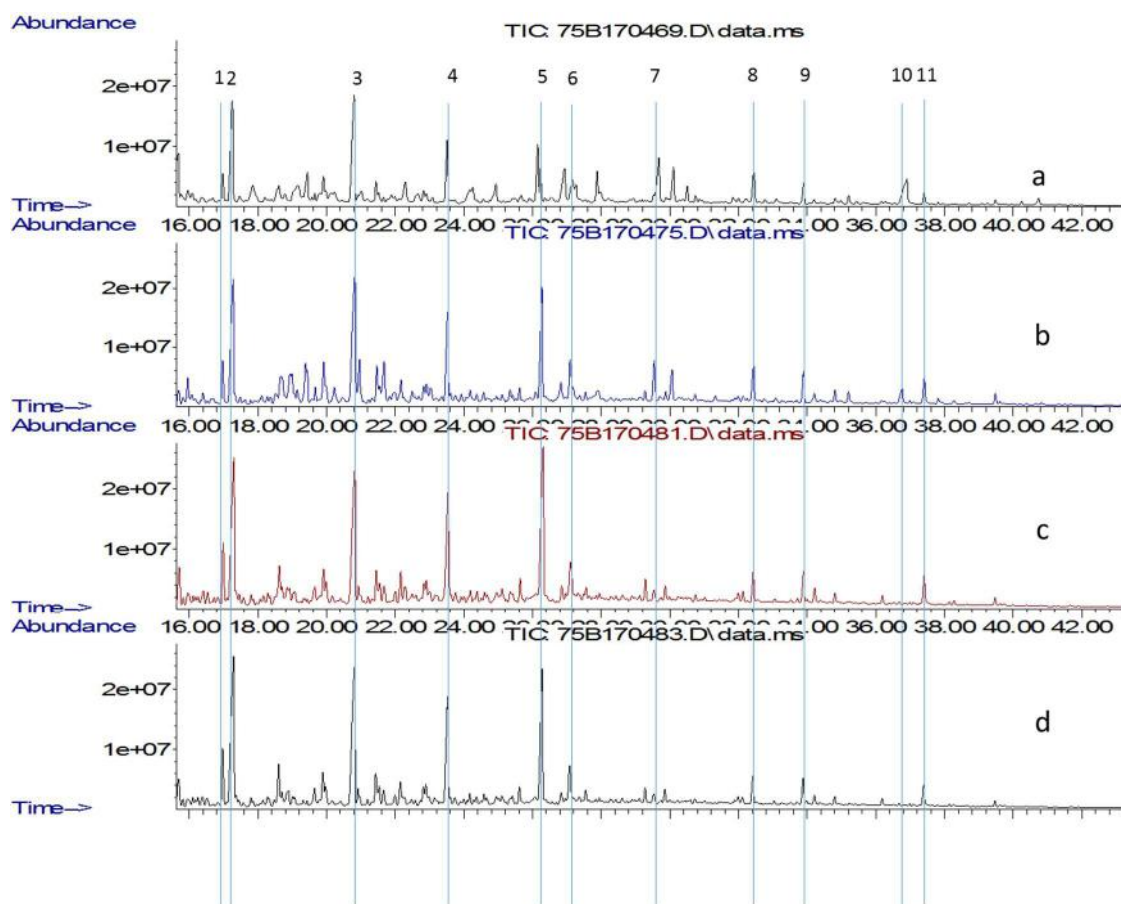


Figura C-6 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotrados com Ni_2P/C_{min} a $150^{\circ}C$ (b), 2 etapas (c) e $250^{\circ}C$ (d) entre tempos de retenção de 16 e 40 minutos. (1) fenol, (2) 2-metoxi-fenol, (3) 2-metoxi 4-metil fenol, (4) 2-metoxi 4 etil fenol, (5) 2-metoxi 4 propil fenol, (6) benezenodiol, (7) metil-benezenodiol, (8) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona, (9) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) 2 propanona (10) Levoglucosana, (11) ácido 4-hidroxi 3-metoxi benzenoacético.

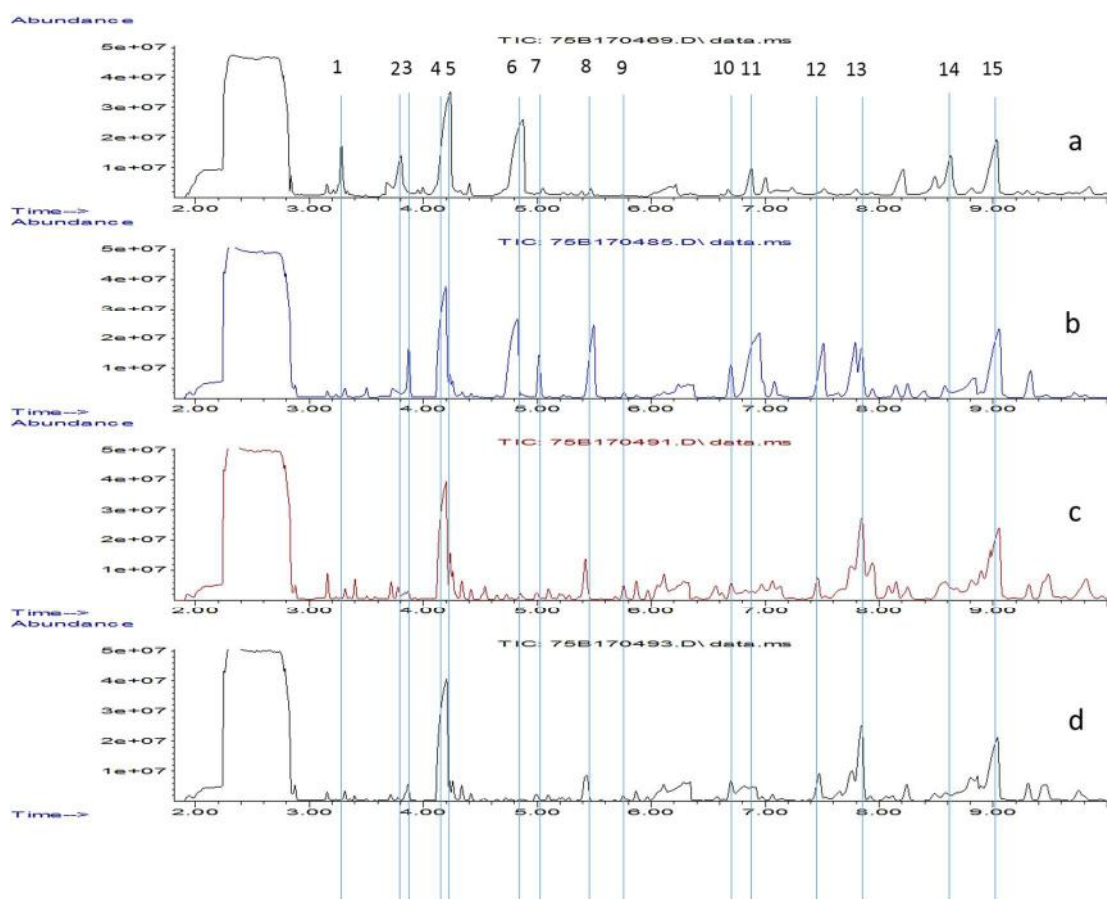


Figura C-7 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotrRADADOS com Ni₂P/ARC-4 a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) até tempo de retenção de 10 minutos. (1) 2,3 butanodiona, (2) hidroxiacetiladeído, (3) 2,2 dimetil 1,3 dioloxano, (4) ácido acético, (5) 1-butanol, (6) 1-hidroxi-2-propanona, (7) 2-hexanona, (8) 3-hidroxi-butanona, (8) bimetil dioxana, (9) dimetil dioxana, (10) ciclopentanona, (11) 1-hidroxi-2-butanona, (12) 3-pentanol, (13) ciclohexanona, (14) furfural, (15) 4-metil 4-hidroxi 2-pentanona.

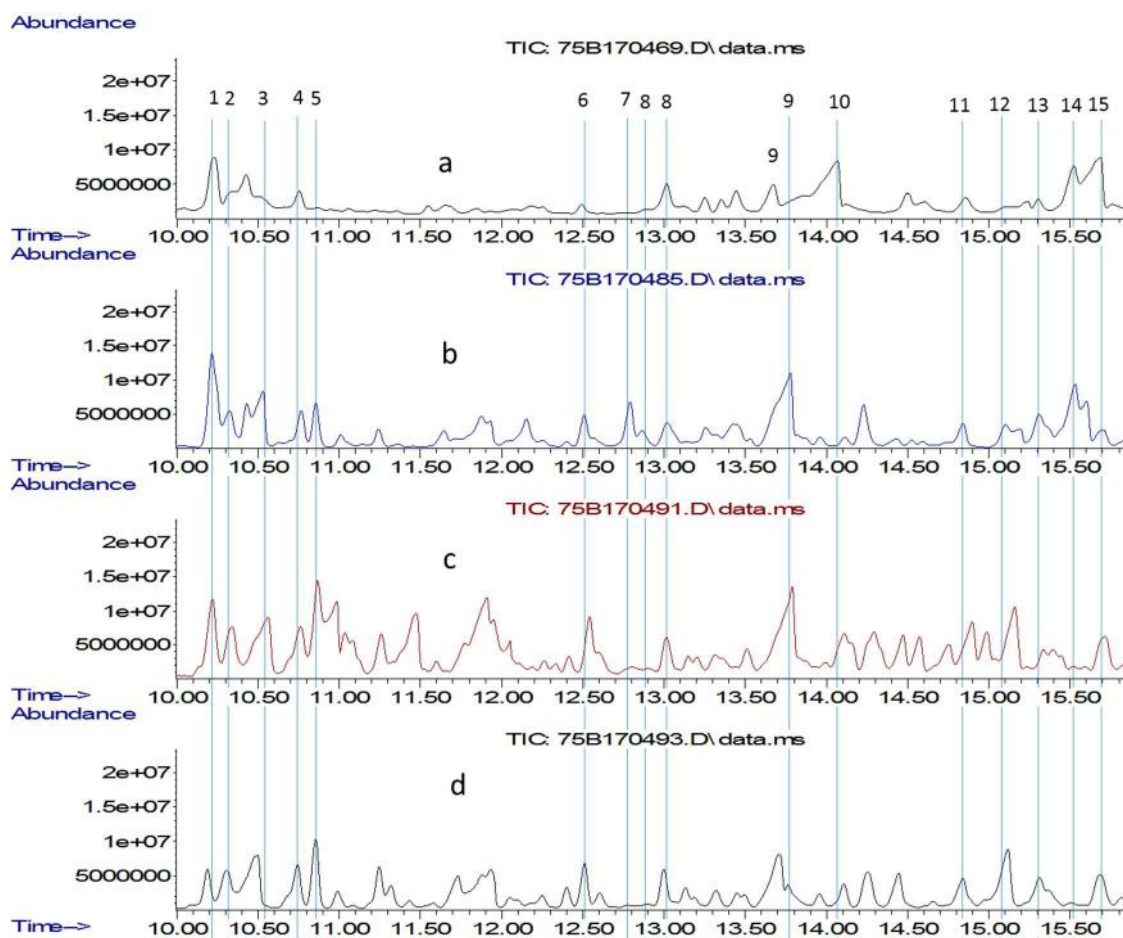


Figura C-8 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotridados com Ni₂P/ARC-4 a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) entre tempos de retenção de 10 e 16 minutos. (1) acetiloxi 2-propanona, (2) Álcool C7, (3) Etanodiol monoacetato, (4) 1(2-furanyl) etanona, (5) Etil ciclopentanona, (6) Hexanodiona, (7) Cetona C9, (8) dimetil-2-ciclopentenona, (9) Butirolactona, (10) 2(5H)furanona, (11) 5-metil dihidro 2(3H) furanona, (12) 4-metil dihidro 2(3H) furanona, (13) 5-dimetil 2-ciclopnetanona, (14) Metil furanona, (15) 2-hidroxi-3-metil 2-ciclopentenona.

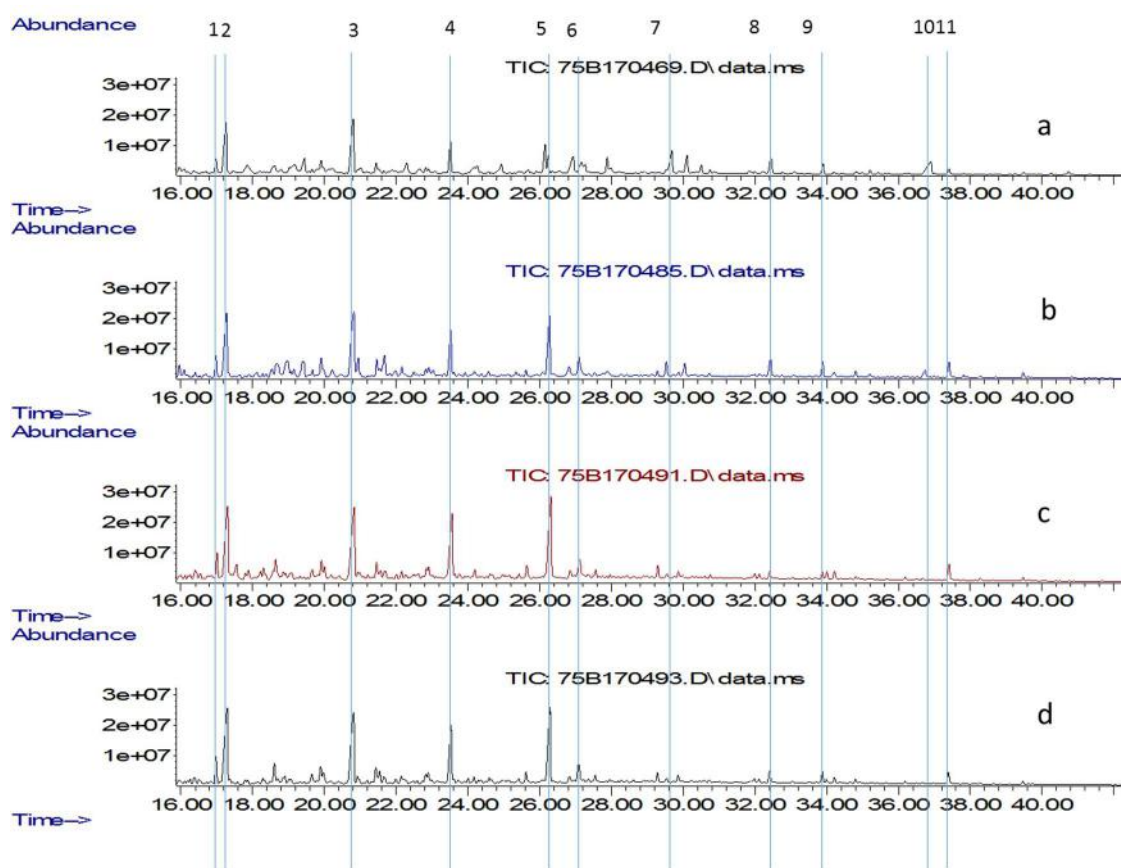


Figura C-9 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotrRADADOS com Ni₂P/ARC-4 a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) entre tempos de retenção de 16 e 40 minutos. (1) fenol, (2) 2-metoxi-fenol, (3) 2-metoxi 4-metil fenol, (4) 2-metoxi 4 etil fenol, (5) 2-metoxi 4 propil fenol, (6) benezenodiol, (7) metil-benezenodiol, (8) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona, (9) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) 2 propanona (10) Levoglucosana, (11) ácido 4-hidroxi 3-metoxi benzenoacético.

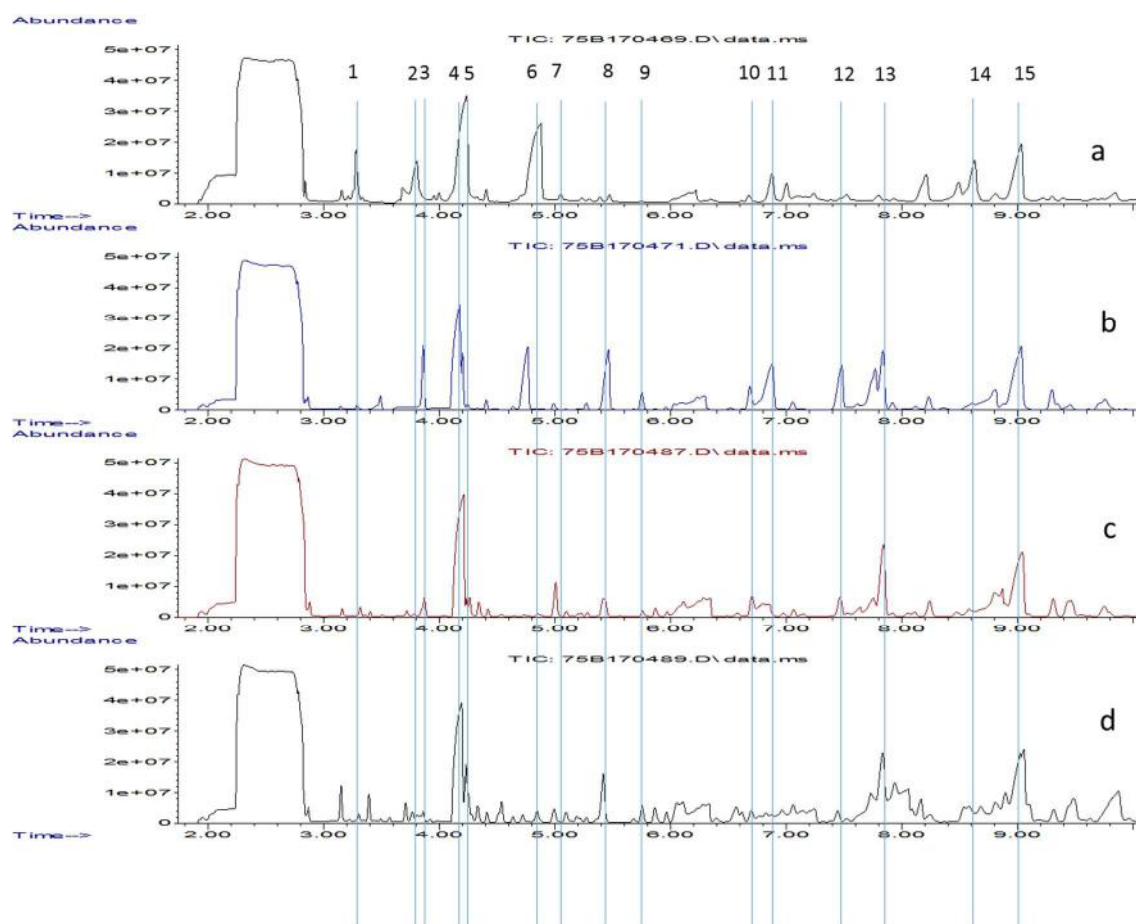


Figura C-10 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotrados com $Ni_{12}P_5/ARC-2$ a $150^{\circ}C$ (b), $250^{\circ}C$ (c) e 2 etapas (d) até tempo de retenção de 10 minutos. (1) 2,3 butanodiona, (2) hidroxiaçeltadeído, (3) 2,2 dimetil 1,3 dioloxano, (4) ácido acético, (5) 1-butanol, (6) 1-hidroxi-2-propanona, (7) 2-hexanona, (8) 3-hidroxi-butanona, (8) bimetil dioxana, (9) dimetil dioxana, (10) ciclopentanona, (11) 1-hidroxi-2-butanona, (12) 3-pentanol, (13) ciclohexanona, (14) furfural, (15) 4-metil 4-hidroxi 2-pentanona.

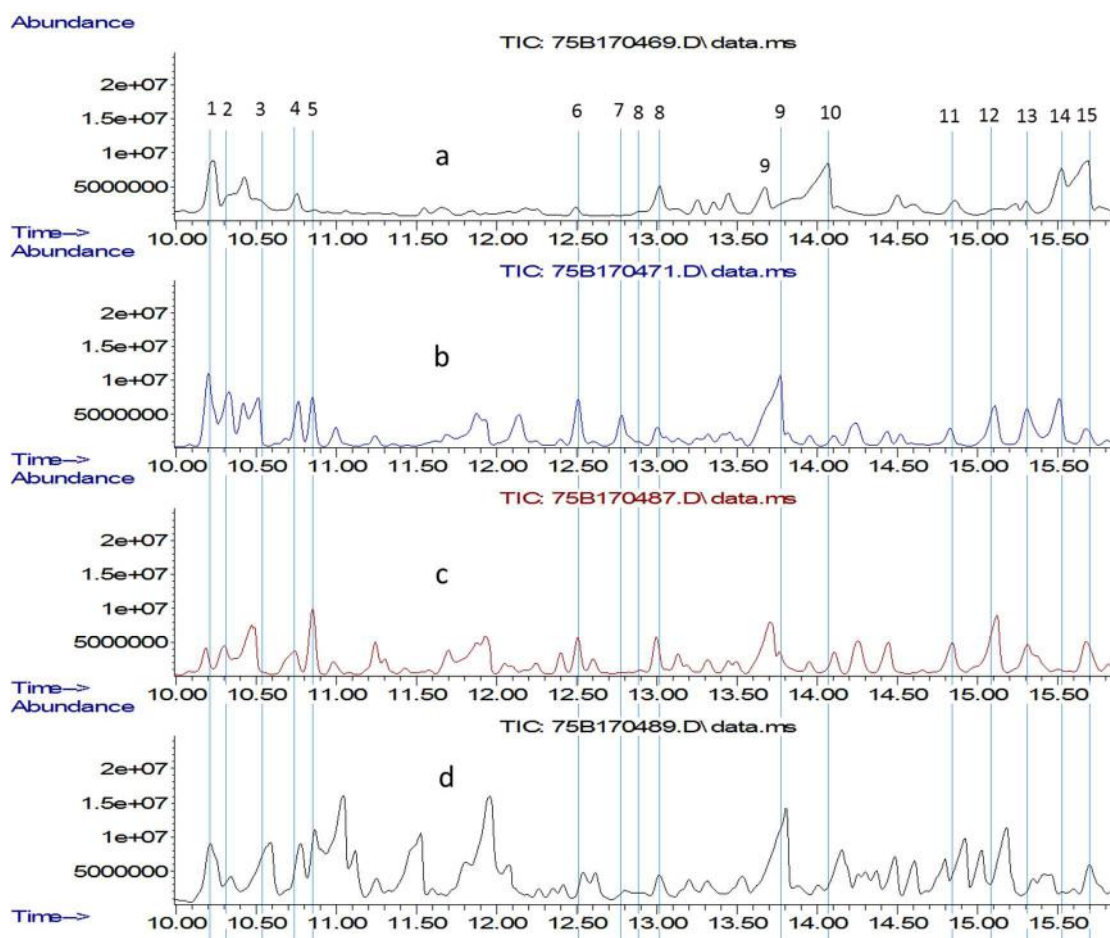


Figura C-11 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotratados com Ni₁₂P₅/ARC-2 a 150°C (b), 250°C (c) e 2 etapas (d) entre tempos de retenção de 10 e 16 minutos. (1) acetiloxi 2-propanona, (2) Álcool C7, (3) Etanodiol monoacetato, (4) 1(2-furanil) etanona, (5) Etil ciclopentanona, (6) Hexanodiona, (7) Cetona C9, (8) dimetil-2-ciclopentenona, (9) Butirolactona, (10) 2(5H)furanona, (11) 5-metil dihidro 2(3H) furanona, (12) 4-metil dihidro 2(3H) furanona, (13) 5-dimetil 2-ciclopnetanona, (14) Metil furanona, (15) 2-hidroxi-3-metil 2-ciclopentenona.

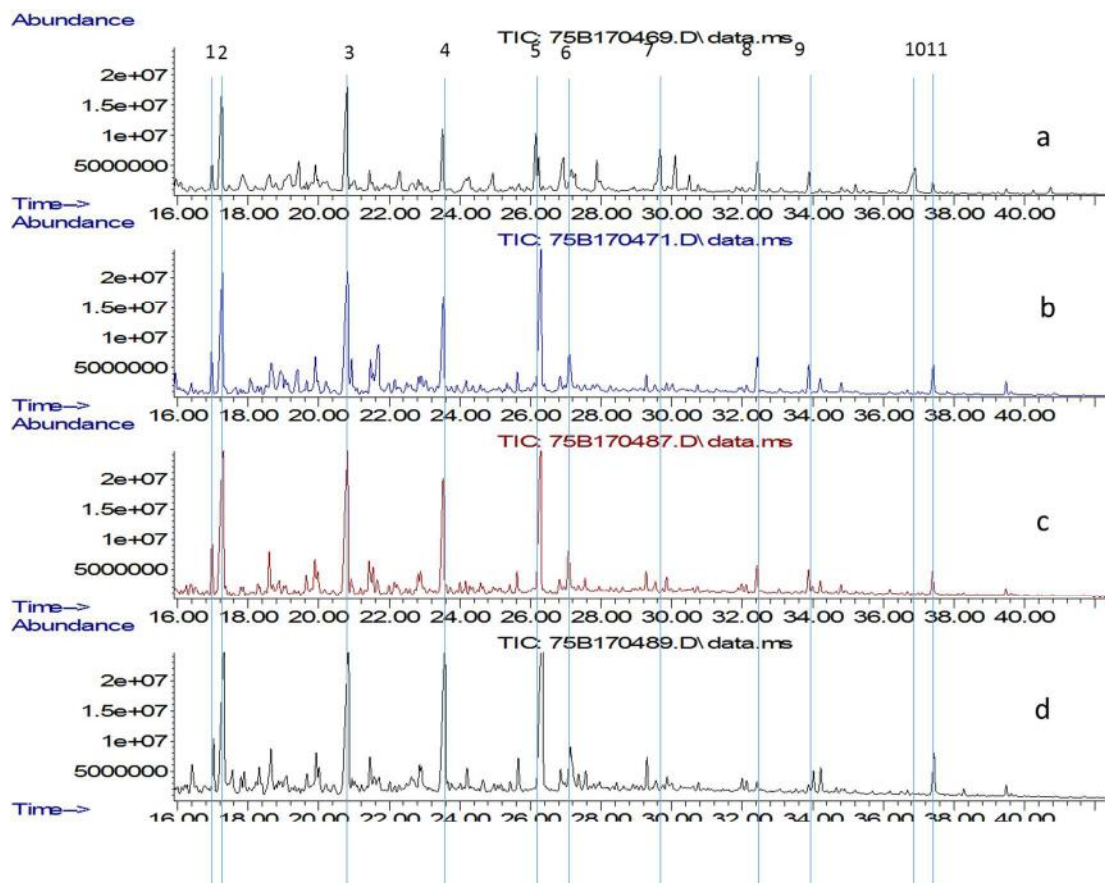


Figura C-12 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotradados com Ni₁₂P₅/ARC-2 a 150°C (b), 250°C (c) e 2 etapas (d) entre tempos de retenção de 16 e 40 minutos. (1) fenol, (2) 2-metoxi-fenol, (3) 2-metoxi 4-metil fenol, (4) 2-metoxi 4 etil fenol, (5) 2-metoxi 4 propil fenol, (6) benzenodiol, (7) metil-benzenodiol, (8) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona, (9) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) 2 propanona (10) Levoglucosana, (11) ácido 4-hidroxi 3-metoxi benzenoacético.

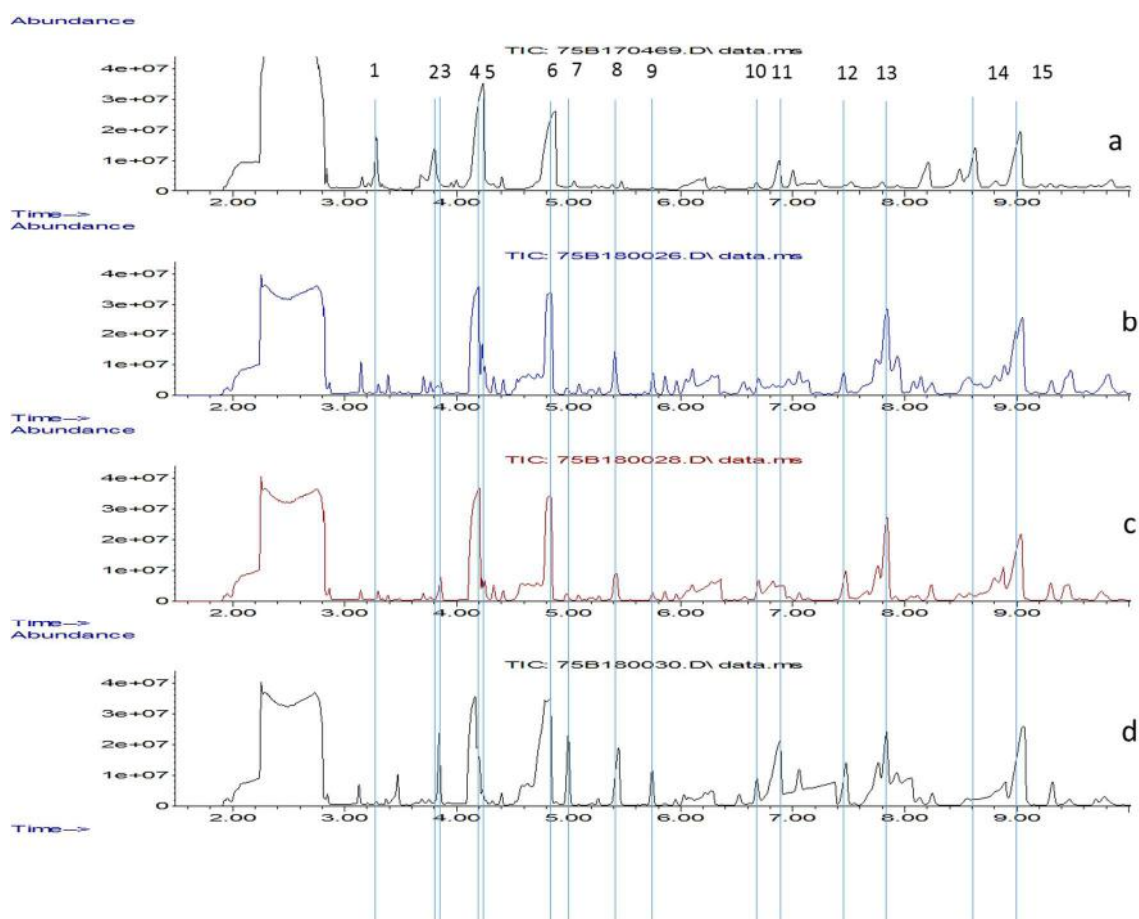


Figura C-13 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotradados com Ru/C a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) até tempo de retenção de 10 minutos. (1) 2,3 butanodiona, (2) hidroxiaacetilaldeído, (3) 2,2 dimetil 1,3 dioloxano, (4) ácido acético, (5) 1-butanol, (6) 1-hidroxi-2-propanona, (7) 2-hexanona, (8) 3-hidroxi-butanona, (8) bimetil dioxana, (9) dimetil dioxana, (10) ciclopentanona, (11) 1-hidroxi-2-butanona, (12) 3-pentanol, (13) ciclohexanona, (14) furfural, (15) 4-metil 4-hidroxi 2-pentanona.

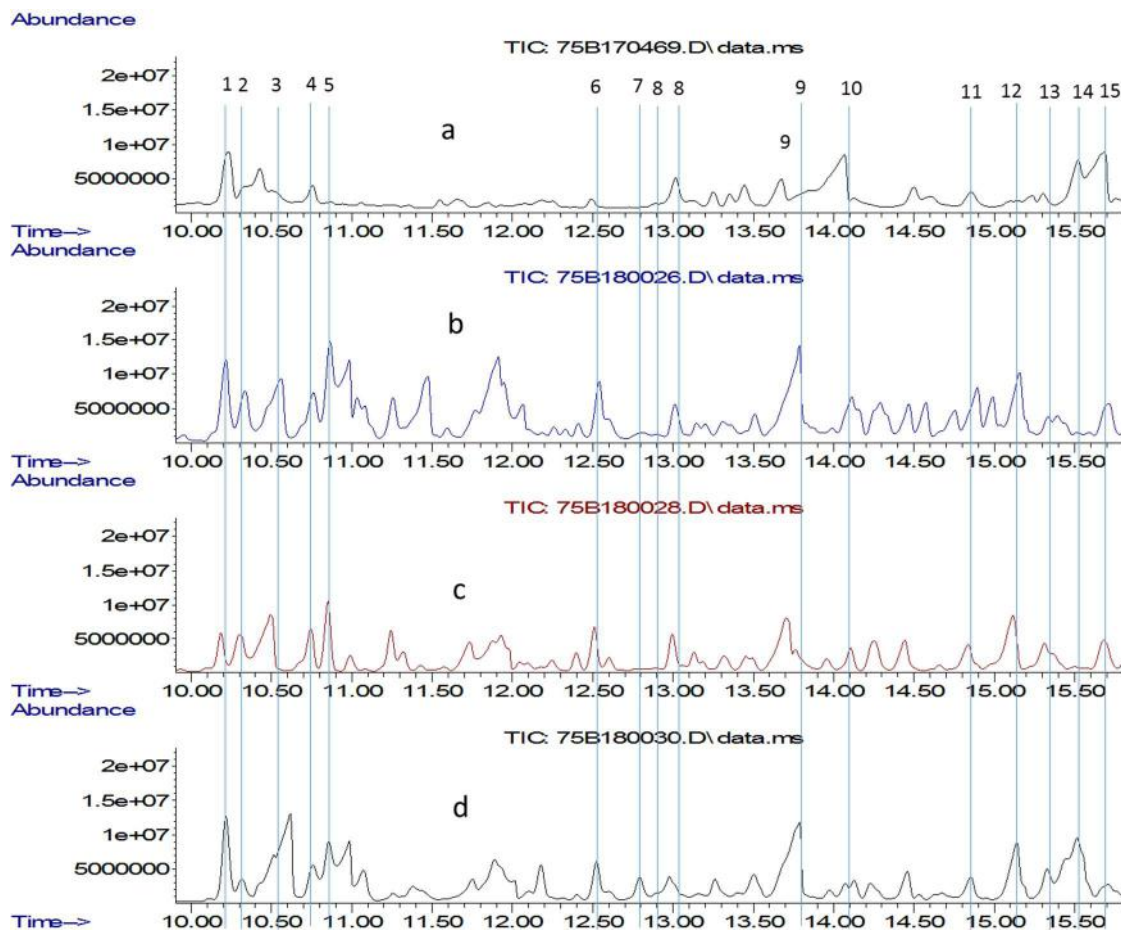


Figura C-14 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotrados com Ru/C a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) entre tempos de retenção de 10 e 16 minutos. (1) acetiloxi 2-propanona, (2) Álcool C7, (3) Etanodiol monoacetato, (4) 1(2-furanyl) etanona, (5) Etil ciclopentanona, (6) Hexanodiona, (7) Cetona C9, (8) dimetil-2-ciclopentenona, (9) Butirolactona, (10) 2(5H)furanona, (11) 5-metil dihidro 2(3H) furanona, (12) 4-metil dihidro 2(3H) furanona, (13) 5-dimetil 2-ciclopnetanona, (14) Metil furanona, (15) 2-hidroxi-3-metil 2-ciclopentenona.

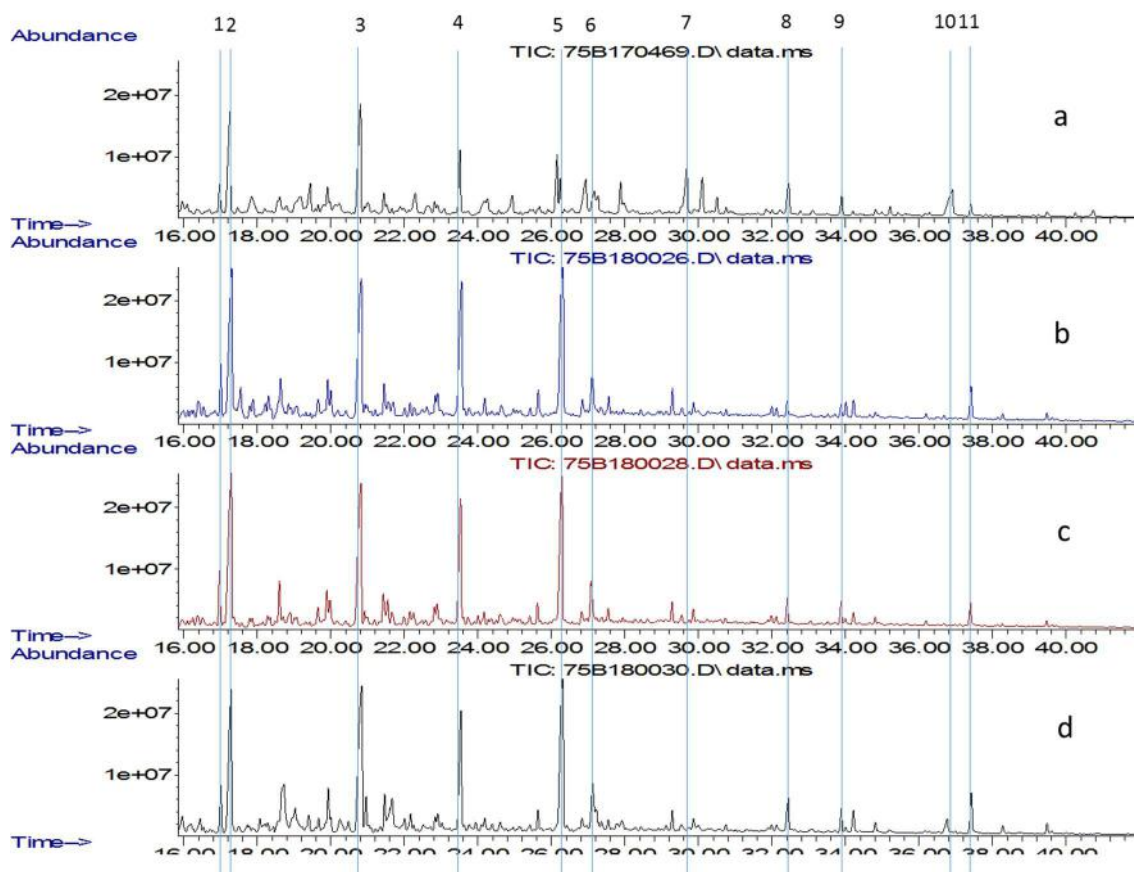


Figura C-15 – Cromatograma da carga (a) e dos bio-óleos hidrotridados com Ru/C a 150°C (b), 2 etapas (c) e 250°C (d) entre tempos de retenção de 16 e 40 minutos. (1) fenol, (2) 2-metoxi-fenol, (3) 2-metoxi 4-metil fenol, (4) 2-metoxi 4 etil fenol, (5) 2-metoxi 4 propil fenol, (6) benezenodiol, (7) metil-benezenodiol, (8) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona, (9) 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) 2 propanona (10) Levoglucosana, (11) ácido 4-hidroxi 3-metoxi benzenoacético.