



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Sérgio Filipe Castro Pereira

**Acetal isopropilidênico da xilose como plataforma química
para a produção de hidrocarbonetos verdes
aplicáveis como combustível utilizando hidroconversão na presença de
catalisadores de Paládio e Cobre suportados em zeólitas**

Rio de Janeiro

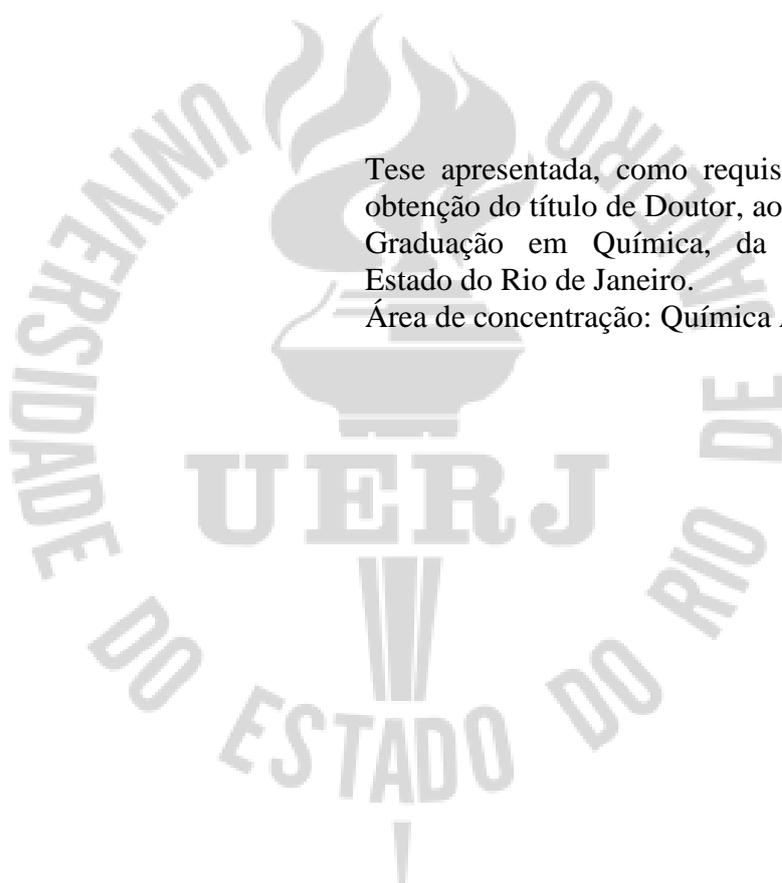
2019

Sérgio Filipe Castro Pereira

**Acetal isopropilidênico da xilose como plataforma química
para a produção de hidrocarbonetos verdes
aplicáveis como combustível utilizando hidroconversão na presença de
catalisadores de Paládio e Cobre suportados em zeólitas**

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Química Ambiental



Orientador: Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

P436 Pereira, Sérgio Filipe Castro.
Acetal isopropilidênico da xilose como plataforma química para a produção de hidrocarbonetos verdes aplicáveis como combustível utilizando hidroconversão na presença de catalisadores de Paládio e Cobre suportados em zeólitas. / Sérgio Filipe Castro Pereira. - 2019. 202f.

Orientador: Marcelo Maciel Pereira.

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biomassa – Teses. 2. Zeólitas - Teses. 3. Hidrocarbonetos – Teses. 4. Paládio – Teses. I. Pereira, Marcelo Maciel. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 661.183.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Sérgio Filipe Castro Pereira

Assinatura

06 - 09 - 2019

Data

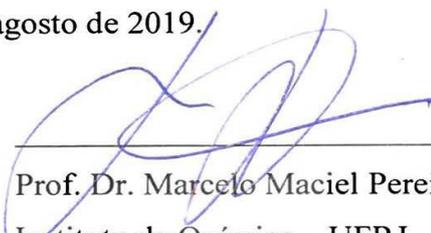
Sérgio Filipe Castro Pereira

Acetal isopropilidênico da xilose como plataforma química para a produção de hidrocarbonetos verdes aplicáveis como combustível utilizando hidroconversão na presença de catalisadores de Paládio e Cobre suportados em zeólitas

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Área de concentração: Química Ambiental

Aprovada em 15 de agosto de 2019.

Banca Examinadora:



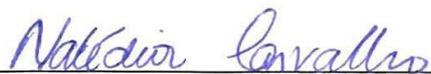
Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira (orientador)
Instituto de Química – UFRJ



Prof. Dr. Fabio Barboza Passos
Departamento de Engenharia Química e de Petróleo – UFF



Prof. Dr. Lam Yiu Lau
Instituto de Química – UFRJ



Prof.ª Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho
Instituto de Química – UERJ



Prof. Dr. Hugo Alvarenga Oliveira
Departamento de Engenharia Química e de Petróleo – UFF

Rio de Janeiro

2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador. Ao professor Marcelo Maciel Pereira, por me ter aceite no LaCES e pela dedicação na orientação do trabalho, bem como a ajuda na análise e discussão dos resultados.

Queria também agradecer ao programa de pós-graduação em química da UERJ por me ter aceite, e a todos os professores que me ensinaram algo novo e que de certa forma me ajudaram a realizar este trabalho. Também queria agradecer à CAPES pela bolsa de estudos.

Ao professor Fabio Passos da Universidade Federal Fluminense, por me ter recebido sempre bem e pela colaboração nas análises de fisissorção de nitrogênio e XPS bem como a todos os amigos do RECAT, em especial ao Hugo e Ludmila.

Ao professor Xing e ao Cauê do laboratório LAMAR/CAIPE da UFF pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

Ao professor Thiago Lima pela ajuda nas análises de TPD-NH₃.

À professora Maria Helena Brijaldo da Universidade Pedagógica e Tecnológica da Colômbia pelas análises FTIR-PIR.

Ao Breno pela ajuda durante o meu doutorado e também pelas análises de XRF.

À Carolina pela ajuda nos cálculos teóricos do tamanho da molécula de DX.

Aos colegas e amigos do LaCES, por me terem recebido tão bem e proporcionado bons momentos e que de certa forma contribuíram para o sucesso do meu trabalho, principalmente ao Matheus e Ubirajara.

À Bianca pelas análises de TG.

À Cristiane, pela ajuda nas análises de XRD.

A todos os meus amigos e conhecidos que de alguma maneira me ajudaram em certos momentos, e que foram importantes para o meu crescimento como pessoa.

Ao meu amor, Laura, pelo apoio incondicional e também pela valiosa ajuda nestes anos de doutorado. Obrigado por todo o carinho, motivação e compreensão em todos os momentos. Sem ti, seria muito mais difícil atingir esta etapa da minha vida.

À minha família, em especial ao meu pai, à minha mãe, ao meu irmão e aos meus avós por estarem sempre presentes em todas as etapas da minha vida e por acreditarem sempre em mim. Foram sempre uma força constante que me empurrou na direção certa. Desejo que esta etapa que agora termino possa de alguma forma retribuir todo o vosso apoio, dedicação e carinho. Dedico este trabalho a vocês.

Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?

Fernando Pessoa

RESUMO

PEREIRA, Sérgio Filipe Castro. *Acetal isopropilidênico da xilose como plataforma química para a produção de hidrocarbonetos verdes aplicáveis como combustível utilizando hidroconversão na presença de catalisadores de Paládio e Cobre suportados em zeólitas*. 2019. 202f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A produção de hidrocarbonetos verdes a partir de biomassa de segunda geração usando a estrutura atual da refinaria é uma abordagem que pode ajudar a encurtar o caminho para a sustentabilidade ambiental. Contudo, as propriedades da biomassa não são adequadas para o seu emprego nas condições da refinaria convencional. Uma possível solução para esse problema é transformar o bagaço de cana-de-açúcar, através da combinação de hidrólise ácida com acetalação, em um biopetróleo estável constituído por acetais derivados de açúcares. Neste trabalho, foi realizada a conversão de um composto representativo desse biopetróleo, o 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX) em condições típicas de hidroprocessamento em leito fixo (350 °C, 50 bar H₂) e em batelada (250 °C, 40 bar H₂). No primeiro, foi convertida uma mistura de 20%DX/n-hexano usando vários catalisadores de Pd suportado em zeólitas (HUSY, HY, HBEA e HZSM-5). Foram principalmente obtidos hidrocarbonetos saturados, e a sua formação mostrou-se sensível ao catalisador utilizado. Os catalisadores Pd/HBEA e Pd/HZSM-5 foram menos propícios à formação de coque e alcançou-se um rendimento de 10% em hidrocarbonetos C₇₊ com o catalisador Pd/HZSM-5. Em condições de batelada, uma mistura de 14,3%DX/n-hexano foi convertida usando o catalisador Pd/HZSM-5, sendo analisado o efeito de tempo de reação, redução do catalisador e a razão carga/catalisador. A partir destes testes, obtiveram-se melhores resultados com 24 h de reação, pré-redução do catalisador e uma razão carga/catalisador de 1/1, tendo-se obtido um rendimento de 41% em hidrocarbonetos C₇₊. A adição de Cu ao catalisador aumentou ligeiramente a formação de hidrocarbonetos C₇₊, contudo, com o aumento do teor de Cu não se verificou o mesmo efeito. O efeito de mesoporosidade do suporte foi avaliado e a partir do catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa, foi alcançado um rendimento de 46% em hidrocarbonetos C₇₊. Como não foram observados produtos oxigenados e a quantidade de CO, CO₂ e coque foi muito baixa, é possível afirmar que se obteve praticamente uma fração *drop-in*. Além disso, obteve-se um aproveitamento quase total da molécula de DX no que diz respeito à formação de hidrocarbonetos, leves e pesados. A grande diversidade de classes de produtos obtidos (parafinas, naftenos, aromáticos, poliaromáticos, entre outros) mostrou o potencial da molécula de DX como plataforma química para as mais diversas aplicações, principalmente como combustível. Por fim, o biopetróleo foi convertido nas mesmas condições de batelada e foram obtidos produtos semelhantes aos observados na hidroconversão do DX.

Palavras-chave: Biomassa. Acetal de açúcar. Hidroprocessamento. Bio-hidrocarbonetos. Paládio. Zeólita.

ABSTRACT

PEREIRA, Sérgio Filipe Castro. *Xylose derived ketal as a platform chemical for the production of fuel range green hydrocarbons using hydroconversion in the presence of zeolite supported Palladium and Copper catalysts*. 2019. 202f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Green-hydrocarbon production from second-generation biomass using standard refinery is an approach that can shorten the path to environmental sustainability. However, the properties of biomass are not suitable for refinery conditions. One approach to achieve this goal could be the transformation of sugarcane bagasse, by the combination of acid hydrolysis and acetalization, into a stable bio-crude composed by ketal-sugar derivatives. Herein, we carried out the conversion of a representative compound of this bio-crude, 1,2:3,5-di-O-isopropylidene- α -D-xylofuranose (DX) into typical fixed bed (350 °C, 50 bar H₂) and batch (250 °C, 40 bar H₂) hydroprocessing conditions. In fixed-bed conditions, a 20% DX/n-hexane mixture was converted using palladium supported on different zeolites (HUSY, HY, HBEA and HZSM-5). It was obtained mainly saturated hydrocarbons and their formation was sensitive to the catalyst. Pd/HBEA and Pd/HZSM-5 were less prone to coke formation and a C₇₊ hydrocarbons yield of 10% was obtained using Pd/HZSM-5. Under batch conditions, a 14,3%DX/n-hexane mixture was converted using Pd/HZSM-5 and the effect of reaction time, catalyst reduction and feed/catalyst ratio were analyzed. From these tests, a reaction time of 24 h, pre-reduction of catalyst and a feed/catalyst ratio of 1/1 showed better results and a C₇₊ hydrocarbons yield of 41% was obtained. The addition of Cu to the catalyst slightly increased the production of C₇₊ hydrocarbons, however, that was not observed with increasing Cu content. The support mesoporosity effect was evaluated and a C₇₊ hydrocarbons yield of 46% was obtained using Pd/mesoporous HZSM-5. Since no oxygenated products were observed and the amount of CO, CO₂ and coke formed was low, a drop-in fraction was obtained. Moreover, almost full use of the DX molecule was achieved concerning the formation of light and heavy hydrocarbons. Additionally, the diversity of products (paraffins, naphthenes, aromatics, polyaromatics, among others) showed the potential of DX molecule as a platform chemical for the most diverse applications, especially, as fuel. Lastly, the bio-crude was converted under the same batch conditions as DX and similar products were obtained.

Keywords: Biomass. Sugar ketal. Hydroprocessing. Biohydrocarbons. Palladium. Zeolite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Emissões de GEE antropogênicos por grupos de gases.	25
Figura 2. Estimativas das quotas energéticas no consumo global de energia primária em 2016.	26
Figura 3. Constituintes principais da biomassa lignocelulósica e suas estruturas.....	32
Figura 4. Bloco xilose-furfural-arabinitol de plataformas químicas.	38
Figura 5. Esquema geral do hidrocessamento.....	40
Figura 6. Mecanismo de proposta para o hidrotreamento brando do bio-óleo de pirólise.	41
Figura 7. Reações envolvidas no hidrocessamento.....	42
Figura 8. Rotas propostas para o mecanismo reacional de HDO do fenol.....	44
Figura 9. Mecanismo reacional proposto para o HDO do 2-etilfenol usando catalisadores de Co-MoS ₂	46
Figura 10. Mecanismo de HDO sob catalisadores de metais de transição.....	48
Figura 11. Estrutura da zeólita do tipo MFI.	51
Figura 12. Proposta de produção de biocombustível em duas etapas.	53
Figura 13. Proteção do grupo hidroxila do carboidrato.....	56
Figura 14. Mecanismo geral da reação de acetalização para formação de acetais.....	57
Figura 15. Formação de diferentes acetais na reação de acetalização, devido ao controle cinético e termodinâmico.....	58
Figura 16. Estrutura dos dois compostos majoritários identificados no biopetróleo.	59
Figura 17. DX produzido pela referida síntese.....	69
Figura 18. Esquema da unidade de leito fixo.	70
Figura 19. Difractogramas das zeólitas usadas como suporte.....	73
Figura 20. Difractogramas dos catalisadores de Pd.	74
Figura 21. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador Pd/HZSM-5.....	76
Figura 22. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ da zeólita HZSM-5.....	77
Figura 23. Imagens SEM a 1 µm do catalisador (a) Pd/HUSY, (b) Pd/HY, (c) Pd/HBEA e (d) Pd/HZSM-5.	79
Figura 24. Imagens SEM a 1 µm do catalisador Pd/HZSM-5.....	80
Figura 25. Espectros de XPS do Pd 3d dos catalisadores de Pd.....	81
Figura 26. Perfis de TPD-NH ₃ dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.	82
Figura 27. Espectros FTIR-PIR dos catalisadores de Pd.	85

Figura 28. Curvas TG e DTG do catalisador Pd/HZSM-5 após reação com 20 %DX em n-hexano.....	87
Figura 29. Curvas TG e DTG do catalisador Pd/HZSM-5 para a reação com n-hexano puro.	88
Figura 30. Rendimento (% m/m) em uma base de DX convertido em parafinas e naftenos C ₇₊ e compostos oxigenados para os testes de hidroconversão de 20% DX em n-hexano usando os catalisadores de paládio suportado em zeólitas.	96
Figura 31. Unidade para produção de biopetróleo.	99
Figura 32. Biopetróleo obtido pela referida síntese.....	100
Figura 33. Difratoogramas da zeólita HZSM-5 e dos catalisadores 1Cu10Pd/HZSM-5 (A), 4Cu10Pd/HZSM-5 (B) e 4Cu6Pd/HZSM-5 (C).....	102
Figura 34. Difratoogramas da zeólita HZSM-5, HZSM-5 mesoporosa e do catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.	103
Figura 35. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador 1Cu10Pd/HZSM-5.....	104
Figura 36. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ da zeólita HZSM-5 mesoporosa.....	105
Figura 37. Imagens TEM a 20 nm (a) e 50 nm (b) do catalisador Pd/HZSM-5.....	106
Figura 38. Distribuição do diâmetro de partículas de Pd, diâmetro médio e dispersão de Pd no catalisador Pd/HZSM-5.	107
Figura 39. Imagem TEM com mapeamento por EDX de Cu (esquerda) e Pd (direita) do catalisador 1Cu10Pd/HZSM-5, 4Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu6Pd/HZSM-5.....	108
Figura 40. Espectros de XPS do Cu 2p e Pd 3d para o catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5.	109
Figura 41. Difratoogramas do catalisador Pd/HZSM-5 antes da reação e após os testes catalíticos T24h-10/5CP1, T24h-10/5CP2 e T24h-10/5CP3.....	114
Figura 42. Perfil de produtos obtidos nas primeiras 11 horas de hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5.....	128
Figura 43. Seletividade (%) em acetona, MIC, 2MP e 3MP ao longo das 11 primeiras horas hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5.	131
Figura 44. Produção de MIC a partir de acetona em um catalisador bifuncional.	131
Figura 45. Rendimento (% m/m) de parafinas leves obtidas pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando catalisadores os bimetálicos e monometálico (Pd/HZSM-5)....	140
Figura 46. Rendimento (% m/m) de parafinas e naftenos C ₇₊ e aromáticos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos e monometálico (Pd/HZSM-5).....	141
Figura 47. Rendimento (% m/m) de parafinas leves obtido pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.	145

Figura 48. Rendimento (% m/m) de parafinas e naftenos C ₇₊ obtido pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.	146
Figura 49. Cromatograma e identificação dos compostos padrão.	173
Figura 50. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador Pd/HUSY.	176
Figura 51. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador Pd/HY.	176
Figura 52. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador Pd/HBEA.	176
Figura 53. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador 4Cu10Pd/HZSM-5.	177
Figura 54. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ do catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5.	177
Figura 55. Difrátogramas do catalisador Pd/HZSM-5 e dos catalisadores após as reações dos testes T20/5 e T30/5.	198

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados e projeções de população mundial, consumo de energia primária (MToe) e emissões de CO ₂ (bilhões de toneladas).	26
Tabela 2. Tipos de biomassa lignocelulósica e sua composição química.	30
Tabela 3. Características e composição do bio-óleo, melhoramento do bio-óleo por HDO e CPO e petróleo.	36
Tabela 4. Tipos de catalisador e produtos obtidos no HDO de vários compostos representativos do bio-óleo de pirólise.	43
Tabela 5. Principais países produtores de cana-de-açúcar em 2017.	54
Tabela 6. Composição dos diferentes biopetróleos produzidos.	60
Tabela 7. Pico de maior intensidade e tamanho do cristalito (dc) da zeólita.	75
Tabela 8. Propriedades texturais dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.	75
Tabela 9. Teor metálico (% m/m) e SAR molar nominal e determinado por XRF dos catalisadores de Pd.	78
Tabela 10. Percentagem atômica dos compostos na superfície dos catalisadores de Pd e razões atômicas Si/Al e Pd/Si dos catalisadores de Pd.	81
Tabela 11. Temperaturas (°C) dos picos de dessorção de NH ₃ dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.	83
Tabela 12. Quantidade adsorvida de NH ₃ em sítios ácidos fracos e fortes dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.	84
Tabela 13. Quantidade adsorvida de piridina em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis e a razão SAB/SAL dos catalisadores de Pd.	85
Tabela 14. Percentagem de perda de massa na região de temperaturas de 35-250 °C e na região de temperaturas de 250-700 °C dos catalisadores de Pd, após os testes catalíticos em leito fixo.	87
Tabela 15. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque para todas as reações em leito fixo.	89
Tabela 16. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 20% DX/n-hexano usando catalisadores de paládio suportado em zeólitas.	90
Tabela 17. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 20% DX/n-hexano usando catalisadores de paládio suportado em zeólitas.	91

Tabela 18. Conversão de DX e n-hexano e distribuição de produtos (% m/m) obtidos pela hidroconversão do n-hexano e 20% DX em n-hexano usando catalisadores de paládio suportado em zeólitas.	93
Tabela 19. Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos e do catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa e respetivos suportes.....	104
Tabela 20. Percentagem dos compostos na superfície dos catalisadores bimetálicos e razões atômicas Si/Al e Pd/Si, Cu/Si e Pd/Cu.	110
Tabela 21. Seletividade (%) dos produtos líquidos resultantes da hidroconversão de 10%DX/n-hexano durante 2, 15 e 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.	112
Tabela 22. Massa (% m/m) da fração líquida, gasosa e coque obtida pela hidroconversão de n-hexano puro e 10% DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.....	115
Tabela 23. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 10% DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.	115
Tabela 24. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 10% DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.	116
Tabela 25. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 10%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.	118
Tabela 26. Rendimento (% m/m) em uma base de C e H de DX em parafinas, naftenos e aromáticos C ₇₊ para os testes de hidroconversão de 10% DX/n-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.	120
Tabela 27. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.	121
Tabela 28. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.	123
Tabela 29. Massa (% m/m) da fração líquida, gasosa e coque obtida pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.	125
Tabela 30. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.	126

Tabela 31. Rendimento (% m/m) em uma base de DX convertido, em hidrocarbonetos C ₇₊ e compostos oxigenados para os testes de hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando 5, 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5 e respectivo consumo de H ₂ (moles).	127
Tabela 32. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado e Pd/HZSM-5 fresco.	135
Tabela 33. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores bimetálicos.	138
Tabela 34. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores bimetálicos.	138
Tabela 35. Rendimento (% m/m) em uma base C e H de DX em parafinas, naftenos e aromáticos C ₇₊ para os testes de hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos.	142
Tabela 36. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.	143
Tabela 37. Rendimento (% m/m) em uma base de DX convertido, em coque, CO, CO ₂ e parafinas, naftenos e aromáticos C ₇₊ e em uma base C e H de DX convertido em coque e hidrocarbonetos C ₇₊ para os testes de hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.	146
Tabela 38. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de biopetróleo durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.	148
Tabela 39. Rendimento, em massa (g) e em relação à carga convertida (% m/m), dos produtos obtidos na hidroconversão do biopetróleo e n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.	149
Tabela 40. Cálculos para a preparação de catalisadores.	168
Tabela 41. Sumário das reações de tentativa e erro na unidade de leito fixo.	169
Tabela 42. Método de análise utilizado para o canal 1, 2 e 3 do Micro-GC.	170
Tabela 43. Tempo de retenção (tR), fator de resposta (FR) e área de calibração dos gases por Micro-GC.	171
Tabela 44. Tempos de retenção, curvas de calibração e respectivo coeficiente linear dos compostos padrão.	174
Tabela 45. Percentagem de perda de massa da região de 35-250 °C (R1) e na região 250-700 °C (R2) para todos os catalisadores após as reações de batelada.	178

Tabela 46. Seletividade (%) dos produtos líquidos (fase orgânica) em percentagem (> 1%) resultante da hidroconversão de 20% DX em n-hexano em um reator de leito fixo usando catalisadores de Pd suportado em zeólita.	179
Tabela 47. Seletividade (%) dos produtos líquidos em percentagem (> 1%) resultante da hidroconversão em batelada de 10% DX/n-hexano com o catalisador Pd/HZSM-5 após pré-tratamento.	180
Tabela 48. Seletividade (> 1%) dos produtos líquidos (fase orgânica) resultante da hidroconversão em batelada de 14,3, 18,2 e 25% DX/n-hexano durante 24 h com 5 g de catalisador Pd/HZSM-5.	181
Tabela 49. Seletividade (> 1%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão em batelada de 14,3%DX/n-hexano durante 24 h com 10 e 15 g de catalisador Pd/HZSM-5 e 15g de catalisador Pd/HZSM-5 coqueado.....	182
Tabela 50. Seletividade (> 1%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão em batelada de 14,3%DX/n-hexano durante 24 h usando catalisadores bimetálicos, 1Cu10Pd/HZSM-5, 4Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu6Pd/HZSM-5.	183
Tabela 51. Seletividade (> 1%) dos principais produtos líquidos obtidos da hidroconversão em batelada de 14,3%DX/n-hexano e de biopetróleo durante 24 h usando Pd/HZSM-5 mesoporosa.	184
Tabela 52. Rendimento em g dos produtos obtidos na hidroconversão do n-hexano e 10%DX/n-hexano durante 24 horas usando 5 g de catalisador Pd/HZSM-5 em condições de batelada.	186
Tabela 53. Rendimento em g e em % mássica (massa de produto por massa de carga convertida) dos produtos obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando 5 g de catalisador Pd/HZSM-5.....	186
Tabela 54. Rendimento em g e em % mássica (massa de produto por massa de carga convertida) dos produtos obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g de catalisador Pd/HZSM-5.	187
Tabela 55. Conversão de DX e n-hexano, rendimento em massa (g) e em relação à carga convertida (% m/m) de produtos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos.....	188
Tabela 56. Conversão do DX e n-hexano e rendimento em massa (g) e em relação à carga convertida (% m/m) de produtos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos.....	189

Tabela 57. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando 5 g do catalisador Pd/HZSM-5.....	191
Tabela 58. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.	191
Tabela 59. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado.....	192
Tabela 60. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando catalisadores bimetálicos.....	192
Tabela 61. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.....	192
Tabela 62. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos a partir da hidroconversão de biopetróleo e n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.	193
Tabela 63. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5. .	194
Tabela 64. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.	194
Tabela 65. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado.....	195
Tabela 66. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 h usando catalisadores bimetálicos, 1Cu10Pd/HZSM-5, 4Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu6Pd/HZSM-5.....	196
Tabela 67. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.	196
Tabela 68. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão de 5 g biopetróleo em 90 g de n-hexano durante 24 h usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.	197
Tabela 69. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 10 g xilose, 5 g acetona e 90 g n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.....	199
Tabela 70. Conversão de xilose, acetona e n-hexano e rendimento em gramas e em relação à carga convertida (% m/m) dos produtos obtidos pelo teste com xilose e acetona usando o catalisador Pd/HZSM-5.	199

Tabela 71. Seletividade (fração líquida) dos principais produtos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando HZSM-5.....	200
Tabela 72. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado (T15/15Coque).	201

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Carvão ativado
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
CPO	Craqueamento pirolítico do óleo de pirólise
Cx	Composto com x carbonos
DG	1,2:5,6-di-O-isopropilideno- α -D-glucofuranose
DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos
DX	1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
FTIR-PIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina
GC-FID	Cromatografia gasosa com detetor de ionização de chamas
GC-MS	Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa
GEE	Gases de efeito de estufa
HCx	Hidrocarboneto com x carbonos
HDO	Hidroxidação
HDP	Hidroprocessamento
HTT	Hidrotratamento
IEA	Agência Internacional de Energia
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LaCES	Laboratório de catálise e energia sustentável
LHSV	Liquid hourly space velocity
MIC	Metil-isobutilcetona
MToe	Milhões de tonelada equivalente de petróleo
MX	1,2-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose
Nx	Nafteno com x carbonos
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
Px	Parafina com x carbonos
SAB	Sítio ácido de Brønsted
SAL	Sítio ácido de Lewis

SAR	Razão sílica/alumina
SBET	Área específica
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
Sext	Área específica externa
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG	Termogravimetria
TPD-NH ₃	Dessorção à temperatura programada de amônia
USY	<i>Ultra Stable Y Zeolite</i>
V _{micro}	Volume de microporos
V _p	Volume total de poros
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X
XRD	Difração de raios X
XRF	Espectroscopia de Fluorescência de raios X

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	21
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.1	Panorama energético mundial: inserção da biomassa na matriz energética	24
1.2	Processos de conversão da biomassa em biocombustíveis líquidos: atualidade	28
1.2.1	<u>Biomassa lignocelulósica: fontes e estrutura</u>	29
1.2.1.1	Processos de conversão da biomassa lignocelulósica	33
1.2.1.2	Plataformas químicas provenientes da biomassa lignocelulósica	37
1.3	Conversão de hidrocarbonetos: FCC e hidrocessamento	39
1.3.1	<u>Hidrocessamento de compostos representativos de bio-óleo de pirólise</u>	43
1.3.1.1	Catalisadores usados em hidrocessamento	45
1.4	Proposta para a produção de biocombustíveis a partir de um novo bio-óleo	52
1.4.1	<u>Introdução ao biopetróleo: química dos carboidratos</u>	54
1.4.2	<u>Produção do biopetróleo</u>	58
2	OBJETIVOS	61
2.1	Objetivos específicos	61
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	62
3.1	Difração de raios X	62
3.2	Fisissorção de nitrogênio	63
3.3	Espectroscopia de fluorescência de raios X	63
3.4	Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão	63
3.5	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X	64
3.6	Dessorção à temperatura programada de amônia	64
3.7	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina	65
3.8	Termogravimetria	66
4	HIDROPROCESSAMENTO EM REGIME CONTÍNUO	67
4.1	Materiais e métodos	67
4.1.1	<u>Preparação de catalisadores</u>	67
4.1.1.1	Suporte	67
4.1.1.2	Impregnação do metal no suporte	68
4.1.2	<u>Síntese do DX</u>	68

4.1.3	<u>Unidade de testes em leito fixo</u>	70
4.2	Resultados e discussão	73
4.2.1	<u>Difração de raios X</u>	73
4.2.2	<u>Fisissorção de nitrogênio</u>	75
4.2.3	<u>Espectroscopia de fluorescência de raios X</u>	78
4.2.4	<u>Microscopia eletrônica de varredura</u>	78
4.2.5	<u>Espectroscopia de fotoelétrons de raios X</u>	80
4.2.6	<u>Dessorção à temperatura programada de amônia</u>	82
4.2.7	<u>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina</u>	84
4.2.8	<u>Termogravimetria</u>	86
4.2.9	<u>Testes catalíticos</u>	88
5	HIDROPROCESSAMENTO EM REGIME DE BATELADA	97
5.1	Materiais e métodos	97
5.1.1	<u>Preparação de catalisadores</u>	97
5.1.1.1	Suporte.....	97
5.1.1.2	Impregnação do metal no suporte	98
5.1.2	<u>Síntese do DX e biopetróleo</u>	99
5.1.3	<u>Unidade de testes em batelada</u>	101
5.2	Resultados e discussão	102
5.2.1	<u>Difração de raios X</u>	102
5.2.2	<u>Fisissorção de nitrogênio</u>	103
5.2.3	<u>Microscopia eletrônica de transmissão</u>	106
5.2.4	<u>Espectroscopia de fotoelétrons de raios X</u>	109
5.2.5	<u>Termogravimetria</u>	110
5.2.6	<u>Testes catalíticos</u>	111
5.2.6.1	Validação da unidade em batelada e efeito da redução do catalisador	111
5.2.6.2	Efeito da razão carga/catalisador.....	120
5.2.6.3	Efeito do catalisador coqueado.....	134
5.2.6.4	Efeito da adição de cobre	137
5.2.6.5	Efeito da mesoporosidade do suporte.....	143
5.2.6.6	Teste com biopetróleo	148
	CONCLUSÃO	151
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	154

REFERÊNCIAS	155
APÊNDICE A - Preparação dos catalisadores	168
APÊNDICE B - Testes falhados na unidade de leito fixo.....	169
APÊNDICE C - Quantificação dos produtos gasosos	170
APÊNDICE D - Quantificação dos produtos líquidos	172
APÊNDICE E - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	176
APÊNDICE F - Termogravimetria	178
APÊNDICE G - Seletividade dos principais produtos líquidos.....	179
APÊNDICE H - Rendimento detalhado dos produtos	186
APÊNDICE I - Testes falhados na unidade de batelada.....	190
APÊNDICE J - Seletividade dos produtos gasosos	191
APÊNDICE L - Seletividade dos produtos líquidos	194
APÊNDICE M - Difratoformas	198
APÊNDICE N - Testes de referência	199
APÊNDICE O - Balanço de massa	201
APÊNDICE P – Cromatograma.....	202

INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento da indústria na segunda metade do século XX, conduziu a um sério declínio da situação ecológica do planeta. Um dos maiores problemas tem sido a combustão de hidrocarbonetos para geração de energia, que durante as últimas décadas provocou um aumento significativo de gases de efeito de estufa (GEE) na atmosfera, principalmente de dióxido de carbono (CO₂). Para além de questões ambientais e de saúde, a diminuição das fontes de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, a instabilidade dos preços dos barris de petróleo têm afetado as economias a nível mundial. Estes problemas vêm sobretudo associados ao aumento da população mundial e ao aumento da demanda energética necessária para suprir as muitas atividades dos seres humanos. Uma dessas atividades, que representa um grande consumo de energia são os meios de transporte, fortemente dependentes de combustíveis fósseis. Em contraste, atualmente, a energia renovável representa apenas uma pequena fração, cerca de 10% (IEA, 2016).

Uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis é a utilização de fontes de energia verdes e renováveis, como a biomassa, como insumo na estrutura convencional de uma refinaria, sem ser necessário uma reformulação da mesma. Esta ideia de biorefinaria compatível com a infraestrutura das refinarias atuais, encurtaria o tempo necessário para a sua implementação e, assim, reduziria a dependência por combustíveis fósseis e as emissões de CO₂ (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017). A importância de se atingir as metas climáticas tem sido debatida nas últimas conferências sobre mudanças climáticas dos países representantes da conferência das partes (COP). O relatório realizado pelo Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC) em 2018, evidencia os perigos para o planeta se os níveis de emissões de CO₂ se mantiverem como estão. Além disso, mesmo atingindo as metas definidas no acordo de Paris na COP-21 de 2015, não será suficiente para limitar o aquecimento a 2 °C acima dos níveis pré-industriais, quanto mais aos pretendidos 1,5 °C (VALÉRIE MASSON-DELMOTTE et al., 2018). Dessa forma, é necessário encontrar urgentemente alternativas aos combustíveis fósseis.

Entre todos os tipos de biomassa, a biomassa lignocelulósica está emergindo como o principal recurso para a produção de biocombustíveis. A biomassa lignocelulósica é a fonte renovável mais abundante no planeta, está disponível no mundo inteiro e tem potencial para ser uma fonte neutra em carbono. É composta principalmente por três polímeros, a celulose, a hemicelulose e a lignina, que se referem à parte não comestível das principais culturas

alimentares (bagaço de cana-de-açúcar, palha de trigo, etc.). Assim, não compete com a indústria de alimentos, como os biocombustíveis de primeira geração, bioetanol e biodiesel (PATEL; KUMAR, 2016). No entanto, a grande complexidade dos componentes da biomassa lignocelulósica traduz-se em um grande desafio para o desenvolvimento de processos para sua conversão em produtos químicos e combustíveis (ISIKGOR; BECER, 2015; ZHOU et al., 2011).

Apesar desse obstáculo, a obtenção de combustíveis derivados de biomassa de segunda geração é fortemente estudada na literatura, sendo que a principal rota utilizada para a sua conversão em bio-óleo é a pirólise rápida (DURANGE et al., 2015). Contudo, por este processo, é obtido um bio-óleo peculiar que se mostra como uma mistura complexa de substâncias as quais são em sua maioria muito oxigenadas e corrosivas, para além de imiscíveis em hidrocarbonetos (KRUTOF; HAWBOLDT, 2016; WANG et al., 2013). Logo, ainda que tenha sido publicada uma grande quantidade de trabalhos, derivados especialmente do esforço já despendido para a introdução do bio-óleo de pirólise na refinaria e das vantagens da utilização de cargas verdes, a termoconversão da biomassa introduz vários problemas nas propriedades do bio-óleo, que impedem, ou dificultam severamente o seu uso na refinaria. Até o momento esta possibilidade tem sido postergada, pelo menos utilizando quantidades relevantes.

Dada a dificuldade de introdução deste bio-óleo nas refinarias, outras rotas de conversão da biomassa têm sido procuradas (ESTEVES; BRIJALDO; PASSOS, 2016; PEREIRA et al., 2014; SAMOLADA; BALDAUF; VASALOS, 1998; WILDSCHUT et al., 2009a). Nesse âmbito, já se obteve êxito na implementação de um método de conversão de biomassa em produtos líquidos, nesse caso a conversão do bagaço de cana-de-açúcar em um bio-óleo, chamado de biopetróleo (PEREIRA et al., 2014, 2016). Esse processo foi realizado através de uma combinação de hidrólise ácida com reações orgânicas, como a acetalização, sob condições brandas, ou seja, temperatura entre os 60-150 °C e pressão até 12 bar. Apesar da composição do biopetróleo ser influenciada pelas condições de síntese, como temperatura, tempo de reação e concentração de ácido, em todos os casos estudados, os produtos da reação apresentaram um teor considerável de acetais isopropilidênicos de monossacarídeo, tais como da xilose e glicose (1,2:3,5-di-O- isopropilideno- α -D-xilofuranose ($C_{11}H_{18}O_5$ - DX), 1,2:5,6-di-O-isopropilideno- α -D-glicofuranose ($C_{12}H_{20}O_6$ - DG)) que foram os compostos majoritários, representando até 40% da sua composição. Além da conversão de biomassa, foi demonstrado que os acetais contidos no biopetróleo podem ser convertidos a hidrocarbonetos aromáticos de alta octanagem utilizando catalisadores comumente empregados na indústria

petroquímica (faujasita) e sob condições típicas de FCC. Logo, diante destes resultados e da considerável miscibilidade destes acetais em frações de gasolina, foram conduzidos estudos de craqueamento destes acetais em hidrocarbonetos (BATALHA et al., 2014, 2017; GARRETT et al., 2015).

Assim, a demonstração da conversão dos acetais isopropilidênicos de monossacarídeos cria uma ponte entre a biomassa e o refino de petróleo. Neste sentido, uma nova proposta de refino destes acetais será discutida neste trabalho. Foram aplicados parâmetros reacionais e catalisadores típicos de hidrocessamento, com o objetivo de produzir hidrocarbonetos verdes de alto valor agregado para serem utilizados como combustíveis. As reações foram realizadas em um reator de leito fixo e em um reator de batelada. No primeiro, foram testados vários catalisadores de Pd suportado em zeólitas, como a HUSY, HY, HBEA e HZSM-5, de forma a se selecionar o melhor catalisador nestas condições. Em condições de batelada foram testados vários parâmetros, como razão carga/catalisador, adição de Cu e mesoporosidade do suporte, com o objetivo de se obter uma maior produção em hidrocarbonetos com cadeias contendo 7 ou mais carbonos (C_{7+}). Os resultados foram comparados com a hidroconversão do n-hexano puro (teste em branco) sob condições semelhantes, para se poder prever os produtos provenientes de cada um dos reagentes.

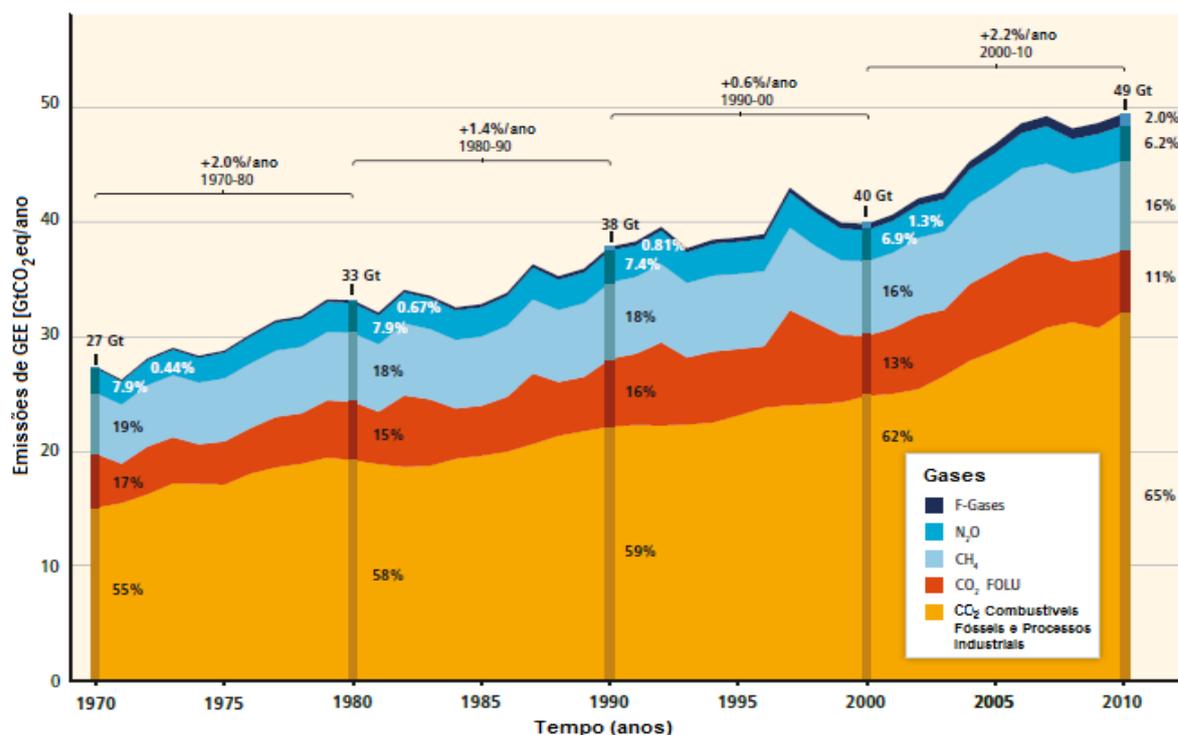
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo fez-se um enquadramento teórico para um melhor entendimento do tema do trabalho. Primeiro, abordou-se o assunto do panorama energético mundial, nomeadamente as emissões de gases de efeito de estufa a partir de combustíveis fósseis, e a inserção de biomassa na matriz energética como alternativa; os vários tipos de biomassa e a sua estrutura. Depois, enumeraram-se as várias técnicas de conversão de biomassa e as plataformas químicas derivadas da mesma. Em seguida fez-se uma revisão acerca de dois processos que podem ser utilizados para conversão da biomassa lignocelulósica: FCC e hidroprocessamento (HDP). O HDP, processo utilizado neste trabalho, foi revisto com maior detalhe, mostrando o seu mecanismo reacional bem como os trabalhos já realizados para o hidroprocessamento de bio-óleos (pirólise, principalmente) e seus principais compostos representativos e os catalisadores utilizados. Por fim, apresentou-se uma nova abordagem passível de ser utilizada em uma biorefinaria, mostrando as etapas de preparação de um biopetróleo rico em acetais isopropilidênicos de monossacarídeos produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e a hidroconversão desses acetais foi o principal objetivo deste trabalho.

1.1 Panorama energético mundial: inserção da biomassa na matriz energética

Durante milhares de anos, a concentração de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera manteve-se praticamente constante. Contudo, este cenário é totalmente o oposto ao observado nas últimas décadas, sobretudo devido às diversas atividades dos seres humanos (BARKER et al., 2007; PEREIRA; LOUIS, 2013). Por exemplo, desde a década de 70 as emissões de CO₂ a partir da combustão de combustíveis fósseis e processos industriais contribuíram cerca de 78% para o aumento das emissões de GEE, sendo que no ano de 2010 as emissões de CO₂ a partir de combustíveis fósseis atingiram os 32 GtCO₂eq, como se pode observar na Figura 1, que ilustra as emissões de GEE por grupos de gases. Atualmente, menos de 0,1% do total de CO₂ emitido apenas por fontes antropogênicas é reciclado e a concentração deste gás na atmosfera já ultrapassou a barreira dos 400 ppm (VALÉRIE MASSON-DELMOTTE et al., 2018).

Figura 1. Emissões de GEE antropogênicos por grupos de gases.



Legenda: (Laranja) dióxido de carbono (CO₂) a partir de combustíveis fósseis e processos industriais; (Vermelho) CO₂ a partir de florestas e outros usos do terreno (FOLU-*Forestry and Other Land Use*); (Azul Marinho) metano (CH₄); (Azul) óxido nitroso (N₂O) e (Azul escuro) gases halogenados (F-Gases).

Fonte: (OTTMAR EDENHOFER et al., 2014).

Segundo dados do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC), se não existir um esforço adicional, o aumento das emissões de GEE observado nas últimas décadas é esperado que persista (ALLEY et al., 2007). Estima-se que as concentrações atmosféricas excedam os 450 ppm CO₂eq em 2030, e podem atingir níveis de concentração de 750 até 1300 ppm no ano de 2100, o que resultará em um aumento da temperatura média global da superfície terrestre de 3,7 a 4,8 °C relativamente a níveis pré-industriais, década de 70 (OTTMAR EDENHOFER et al., 2014). Este problema vem associado ao crescimento da população mundial e à crescente demanda energética requerida para suprir as diversas atividades dos seres humanos, como se pode observar na Tabela 1, onde é esperado que esta aumente aproximadamente 40% até ao ano 2040 e, como consequência, espera-se também um aumento em cerca de 30% para as emissões de CO₂ no mesmo período de tempo. Estas projeções são sensíveis a diversos fatores como, por exemplo, a economia, o preço do barril de petróleo, os recursos e a tecnologia (BP, 2019; IEA, 2018).

Tabela 1. Dados e projeções de população mundial, consumo de energia primária (MToe¹) e emissões de CO₂ (bilhões de toneladas).

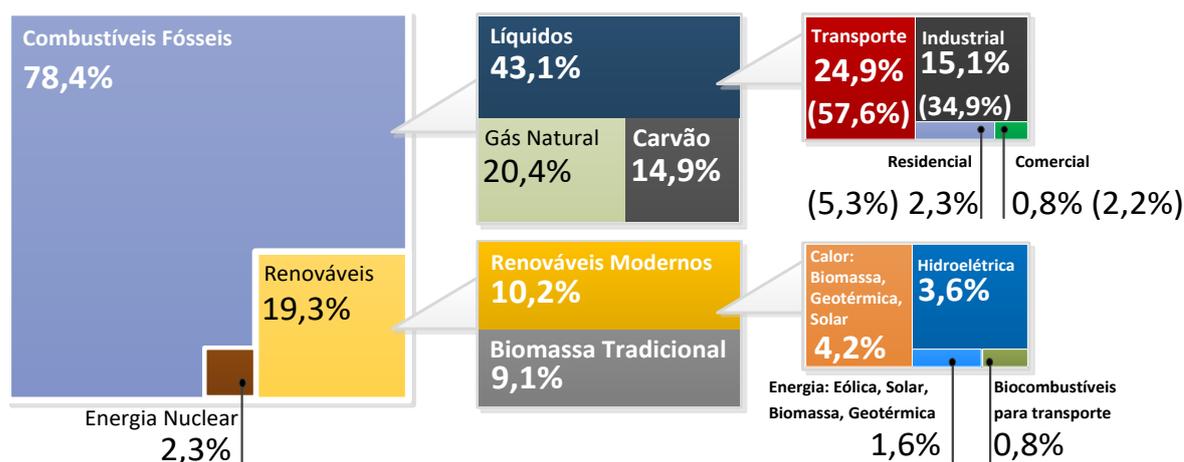
Dado	2015	2016	2017	2018	Projeção (2040)	Variação (2018-2040)
População mundial (bilhões)	7,38	7,47	7,55	7,63	9,16	1,20
Consumo de energia primária (x10³ MToe)	13,04	13,23	13,47	13,86	19,26	1,39
Total de emissões CO₂ (Bton)	32,27	32,31	—	—	42,01	1,30

Fonte: (BP, 2019; IEA, 2018; MUNDIAL, 2019; OTTMAR EDENHOFER et al., 2014).

De referir que, nos últimos anos, a demanda energética tem estabilizado ou até diminuído nos países desenvolvidos, o que se reflete em uma estabilização no consumo de energia primária global (menos de 1% ao ano) e consequentemente, no total de emissões de CO₂ (CONTI et al., 2016; OTTMAR EDENHOFER et al., 2014).

Atualmente, uma das atividades que apresenta maior consumo energético é o meio de transporte (aproximadamente 25%). Na Figura 2 estão apresentadas as estimativas das quotas energéticas no consumo global de energia primária em 2016.

Figura 2. Estimativas das quotas energéticas no consumo global de energia primária em 2016.



Legenda: Entre parênteses- para uma base de 100%.

Fonte: Adaptado de (REN21, 2017).

¹ MToe – Milhões de tonelada equivalente de petróleo (aproximadamente 42 Gigajoules-GJ)

Pela análise da Figura 2, é possível verificar que os combustíveis fósseis representam cerca de 80% do consumo de energia primária global. Destes, 43,1% correspondem a combustíveis líquidos provenientes do petróleo, dos quais, 57,6% são consumidos pelo setor de transporte. Por essa razão, é cada vez mais importante encontrar combustíveis alternativos renováveis e mais “amigáveis” para o ambiente. Dos 19,3% que dizem respeito à energia renovável, cerca de metade corresponde à biomassa tradicional, ou seja, usada para aquecimento e cozinha em meios rurais. A outra metade, sensivelmente, diz respeito à energia renovável moderna, que engloba a biomassa, a energia geotérmica, hidrelétrica, solar e eólica e os biocombustíveis para transporte (REN21, 2017).

Apesar de, atualmente, a biomassa ainda deter uma pequena percentagem do consumo de energia global, sendo que a parte usada para combustíveis é de apenas 0,8%, a utilização de biomassa para produção de combustível é uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. Segundo dados da Agência Internacional de Energia (IEA) é esperado um aumento em mais do dobro no uso de biocombustíveis para transporte em 2035 (cerca de 1,9%). Na verdade, nos últimos anos têm-se intensificado os estudos e pesquisas acerca deste tema, de modo a que surjam novas tecnologias de conversão de biomassa com melhor custo-eficiência, e assim, providenciar uma maior utilização de biocombustíveis no setor de transporte (BP, 2017).

A biomassa é a fonte de energia renovável mais antiga para a geração de energia que a humanidade tem conhecimento e é uma fonte abundante que está disponível em diversas formas, podendo ser de origem florestal (madeira, principalmente), agrícola (soja, arroz, cana-de-açúcar, etc.), rejeitos urbanos e industriais (sólidos ou líquidos), algas, etc. É composta, na sua maioria, de substâncias orgânicas derivadas de carbono (30-60%), hidrogênio (5-6%) e oxigênio (30-40%). Também pode apresentar compostos de nitrogênio, cloro e enxofre, onde juntos podem chegar até a 1% do total da sua composição (KUMAR; OLAJIRE OYEDUN; KUMAR, 2017).

Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa retira carbono da atmosfera ao combiná-lo com a luz solar através do processo de fotossíntese, armazenando energia química na forma de carboidratos. Posteriormente, com a combustão desses carboidratos, o dióxido de carbono capturado durante a fotossíntese será novamente lançado na atmosfera, mantendo assim um ciclo de carbono sem significativos aumentos dos níveis de CO₂ atmosféricos. Apesar das incertezas acerca do total de energia produzida por fotossíntese, considerando apenas a entalpia de combustão do carbono em CO₂, resultaria em um total de energia potencial de biomassa de 10²¹ J.ano⁻¹. Este valor é 10 vezes superior ao proposto para uma

biomassa global sustentável que contribua para produção de energia limpa e produtos de alto valor agregado, evidenciando o enorme potencial e importância da inserção da biomassa na matriz energética (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

A bioenergia pode se apresentar de diferentes maneiras, incluindo calor e energia, biogás e biocombustíveis. Os primeiros dizem respeito à biomassa tradicional, já referida. O biogás é resultante da digestão anaeróbia de material biológico e consiste em vários compostos e hidrocarbonetos diferentes, sendo os principais o metano e o dióxido de carbono. É produzido a partir de uma ampla gama de materiais, particularmente resíduos (com conteúdo de água relativamente alto) e é usado principalmente para geração de eletricidade e calor (BP, 2017). Em relação aos biocombustíveis, estes provêm de uma enorme variedade de plantas e são combustíveis líquidos usados para o transporte, podendo ser produzidos por diferentes processos termoquímicos e bioquímicos (SALVI; SUBRAMANIAN; PANWAR, 2013).

Os biocombustíveis e todos os processos envolvidos na sua produção terão um maior foco neste trabalho. Assim, nos próximos capítulos será feita uma abordagem aos processos de conversão de biomassa usados atualmente e depois serão revistos os vários tratamentos desses bio-óleos para a obtenção de biocombustíveis.

1.2 Processos de conversão da biomassa em biocombustíveis líquidos: atualidade

A biomassa pode ser convertida em várias formas de energia e a partir de numerosos processos, dependendo das características da matéria-prima e do tipo de energia desejado. No entanto, as duas principais tendências para a utilização da biomassa no futuro são uma maior produção de energia elétrica e iniciativas para o desenvolvimento de biocombustíveis. Em relação a este último, já foram implementadas, em diferentes partes do mundo, indústrias para produção dos chamados biocombustíveis de primeira geração, o bioetanol e o biodiesel. O bioetanol é o biocombustível com maior produção no mundo, cerca de 56 MToe em 2016, e é obtido a partir de fermentação de açúcares e amidos, sendo que as matérias-primas mais utilizadas são a cana-de-açúcar e o milho. O biodiesel, é o segundo biocombustível mais abundante, com uma produção de cerca de 26 MToe em 2016 e pode ser obtido por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de triglicerídeos provenientes de óleos

vegetais (como óleo de palma, girassol e soja) e resíduos de produtos de óleos (graxa amarela, por exemplo) (BP, 2017).

Contudo estes biocombustíveis têm certas desvantagens, como a competição com a indústria alimentar, levando ao dilema “combustível versus alimento” bastante debatido atualmente, levantando questões sobre o possível emprego de fontes agrícolas majoritariamente na indústria de energia em detrimento do seu emprego na indústria alimentícia. Além disso, a disponibilidade das terras para cultivo e também a eficácia/custo dos processos utilizados para a conversão dessa biomassa de primeira geração (referindo também que a fração usada das plantas é muito baixa, sejam elas a fração de carboidrato, amido ou triglicerídeos) são assuntos que dificultam a implementação dessas tecnologias (BOTERO; RESTREPO; CARDONA, 2017). À parte disto tudo, a escala de produção de biodiesel e bioetanol é ainda muito baixa e também o elevado custo de produção são fatores relevantes e que não permitem a competição destes biocombustíveis com a gasolina e o diesel (NAIK et al., 2010).

Devido a esses problemas, tem aumentado a procura de alternativas, por exemplo, o uso de óleos derivados de matérias-primas não comestíveis para a produção de biodiesel, como é o caso de óleos de planta de jatropha (DURANGE et al., 2015) e karanja (FERNÁNDEZ; CURT; AGUADO, 2006; PATIL; DENG, 2009). Além disso, também já têm sido divulgados trabalhos na produção de biocombustíveis de terceira geração, produzidos a partir de triglicerídeos de algas ou microalgas (CHEN et al., 2014). No entanto, estes trabalhos ainda se encontram em um estágio muito inicial, e a proposta que tem recebido maior destaque é o uso de biomassa lignocelulósica para a produção de biocombustíveis de segunda geração.

1.2.1 Biomassa lignocelulósica: fontes e estrutura

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima barata e a classe de biomassa mais abundante no mundo, englobando vários tipos de madeira (eucalipto, carvalho, pinheiro), resíduos agroindustriais e matéria orgânica proveniente de fontes vegetais ou resultantes do seu processamento, como por exemplo palha de trigo, arroz, aveia, bagaço de cana-de-açúcar, etc. A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por hemicelulose, celulose e lignina, tendo pequenas quantidades de outros compostos como minerais, extrativos, cinzas e

substituintes fenólicos (ISIKGOR; BECER, 2015). Em relação à fração de carboidratos esta é composta pela celulose e a hemicelulose.

Na Tabela 2 é possível observar a composição química de diferentes tipos de biomassa lignocelulósica.

Tabela 2. Tipos de biomassa lignocelulósica e sua composição química.

Biomassa lignocelulósica	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Eucalipto	54,1	18,4	21,5
Carvalho	40,4	35,9	24,1
Pinheiro	42,0-50,0	24,0-27,0	20,0
Palha de trigo	35,0-39,0	23,0-30,0	12,0-16,0
Palha de arroz	29,2-34,7	23,0-25,9	17,0-19,0
Espigas de milho	33,7-41,2	31,9-36,0	6,1-15,9
Bagaço de cana-de-açúcar	25,0-45,0	28,0-32,0	15,0-25,0

Fonte: (ISIKGOR; BECER, 2015).

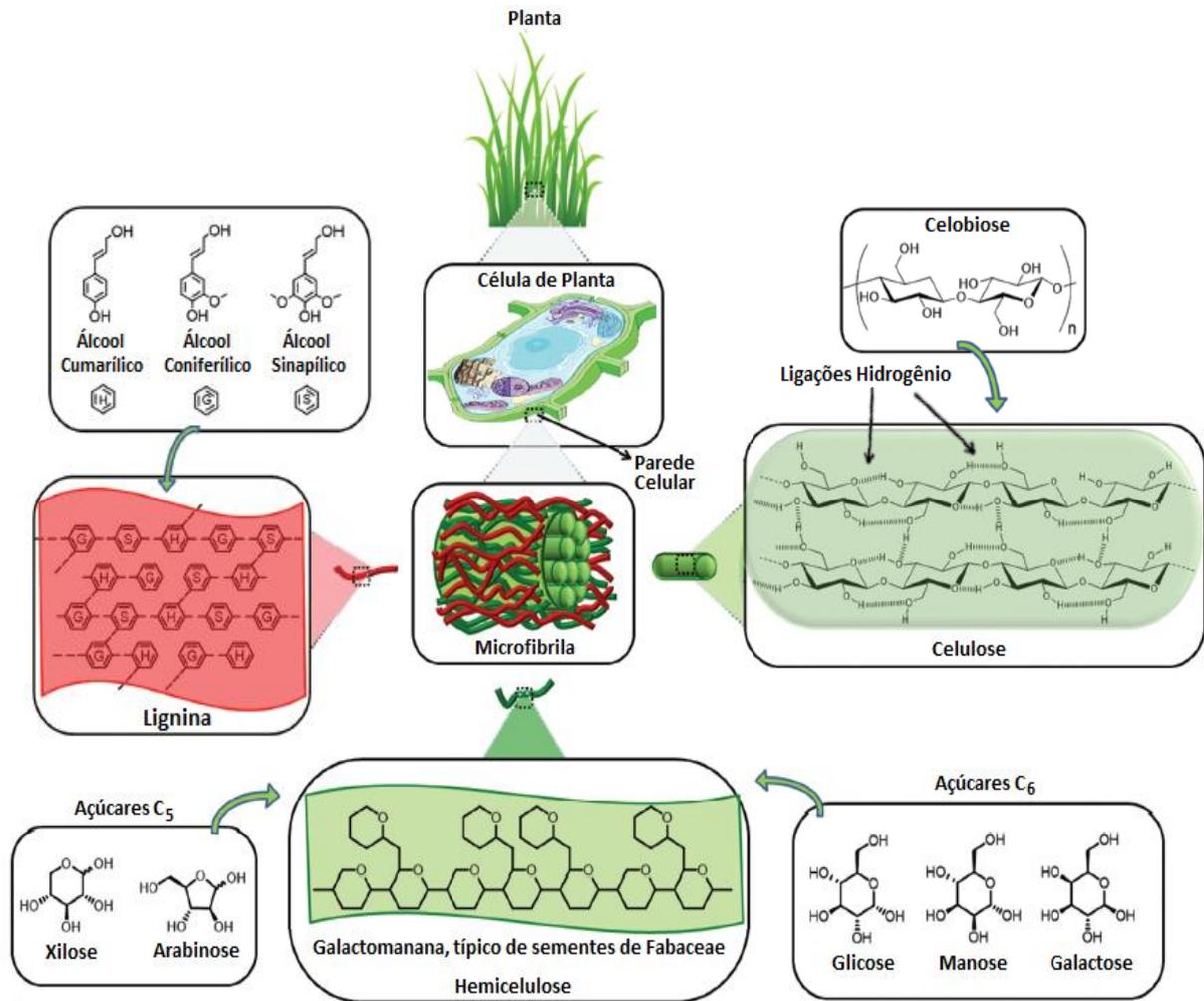
Pela análise da Tabela 2, é possível observar que o composto majoritário é a celulose (40-50%) de fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose corresponde a aproximadamente 40% do carbono orgânico na biosfera e está presente nas paredes das células das plantas, bem como em bactérias, fungos e algas. A celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero linear de unidades de glicose na forma de β -D-glicopiranoose, que se ligam entre si através de ligações glicosídicas do tipo β -(1,4) com polímeros bem estruturados, conferindo alta estabilidade à celulose, para além de fornecer à estrutura uma cristalinidade rígida que dificulta a sua hidrólise. Ao contrário da glicose em outros polímeros de glucano, a unidade de repetição da cadeia de celulose é a celobiose, que apresenta uma estrutura dissacarídica. A extensão da cadeia de celulose dependerá do grau de polimerização, sendo, por exemplo, para o bagaço de cana-de-açúcar entre 2000 a 3000 monômeros. As cadeias de celulose são agrupadas para formar microfibrilas, que se unem para formar fibras de celulose, responsáveis pela alta resistência à tração e insolubilidade à maioria dos solventes. Estas cadeias apresentam regiões altamente ordenadas (cristalinas), estabilizadas por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, ligações covalentes e forças de *van der Waals*. As ligações de hidrogênio dentro da microfibrila da celulose determinam a "linearidade" da cadeia, mas as ligações de hidrogênio entre cadeias podem introduzir a ordem (cristalina) ou desordem

(amorfa) na estrutura da celulose. O grau de cristalinidade irá depender da origem e do processo, por exemplo o grau de cristalinidade do algodão é cerca de 70% (AGBOR et al., 2011; ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; ISIKGOR; BECER, 2015).

A hemicelulose é o segundo composto mais abundante (25-35%) da biomassa lignocelulósica e é uma classe de polissacarídeos ramificados e heterogêneos de baixa massa molecular (cadeias curtas) compostos geralmente por cinco monômeros diferentes de açúcar, duas pentoses: D-xilose (a mais abundante) e L-arabinose, e três hexoses: D-galactose, D-glicose e D-manose (AGBOR et al., 2011; ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010). Apresentam uma estrutura semelhante à da celulose, no entanto possuem cadeias poliméricas com um grau de polimerização mais baixo e são constituídas somente por regiões amorfas, e como consequência, têm uma maior suscetibilidade a serem hidrolisadas. A hemicelulose encontra-se unida à lignina por ligações covalentes, e os fios de celulose estão entrelaçados com a hemicelulose por ligações de hidrogênio, ajudando a estabilizar as paredes celulares (ISIKGOR; BECER, 2015).

Por último, a lignina (15-20%) que se apresenta como uma rede tridimensional de heteropolímeros amorfos de unidades de fenilpropano (álcool cumarílico, coniferílico e sinapílico) unidas por diferentes ligações (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Esta fração é geralmente vista como a "cola" que liga os diferentes componentes da biomassa lignocelulósica, aumentando a força mecânica das estruturas celulares e tornando-a insolúvel em água. A sua estreita associação com as microfibrilas de celulose leva a que a lignina seja vista como um obstáculo para a hidrólise enzimática e microbiana da biomassa lignocelulósica. As características significativas da lignina são o seu maior conteúdo energético (densidade de energia) em comparação com os outros dois compostos, o que conduz a um maior poder calorífico do produto (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2016) e dos fenóis provenientes da lignina que podem ser convertidos em éteres de arila, utilizados como aditivos para gasolina (YINGHUI; TANG; S., 2013). Para além destes três compostos também é importante considerar a percentagem de extrativos na biomassa lignocelulósica (3-10%). Estes são classificados de acordo com o solvente que pode extraí-los sendo que as principais categorias são: óleos voláteis, terpenos, ácidos graxos e seus ésteres, ceras e compostos aromáticos (SLUITER et al., 2008). Na Figura 3 estão apresentados os principais constituintes da biomassa lignocelulósica para uma melhor compreensão/visualização dos mesmos.

Figura 3. Constituintes principais da biomassa lignocelulósica e suas estruturas.



Fonte: (ISIKGOR; BECER, 2015).

Para que a biomassa lignocelulósica possa ser processada deve ser quebrada nos seus constituintes principais. No entanto, dependendo do tipo, esses polímeros organizam-se em estruturas tridimensionais complexas não uniformes com composição relativa variável. Para além disso, a lignocelulose evoluiu para resistir à degradação e a sua robustez vem da cristalinidade da celulose, da hidrofobicidade da lignina e da encapsulação da celulose pela matriz lignina-hemicelulose (ISIKGOR; BECER, 2015). Por este motivo, a biomassa lignocelulósica necessita de tratamentos severos para a sua fragmentação em monossacarídeos, como no caso da hidrólise, ou na produção de uma vasta gama de substâncias, como na pirólise (AGBOR et al., 2011). Os tratamentos de apenas um passo, como é a pirólise, não são eficientes, visto que ocorre destruição do material lignocelulósico, dado que estes métodos ocorrem a altas temperaturas. Assim, o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, antes de outros métodos de tratamento, é um passo essencial, sendo que

existe uma grande variedade de métodos e que podem ser classificados como químicos, biológicos, físicos e mecânicos. O objetivo desses métodos é reduzir a biomassa em tamanho e abrir a sua estrutura. No entanto, têm algumas desvantagens em termos de custos adicionais, consumo energético, corrosão de equipamentos relacionados ao seu processamento, efeitos de inibidores, número de etapas de separação e purificação, entre outras (BARAKAT; DE VRIES; ROUAU, 2013). Para superar as limitações das operações individuais, os pré-tratamentos podem ser realizados combinando, por exemplo, métodos mecânicos com tratamentos químicos ou físico-químicos moderados. Este procedimento de combinação de métodos leva a uma preparação da biomassa mais branda, mantendo as estruturas de polímeros da celulose e aumentando a acessibilidade enzimática, para além de reduzir o consumo de energia. Outro exemplo é a combinação de parâmetros como a temperatura, pressão ou etapas biológicas, com tratamentos químicos, designados por métodos de pré-tratamento físico-químicos ou bioquímicos (AGBOR et al., 2011). Atualmente, o pré-tratamento químico é a técnica mais usada e inclui: hidrólise em meio ácido, básico ou a combinação dos dois, explosão a vapor, dissolução em líquidos iônicos, etc. (MENON; RAO, 2012).

1.2.1.1 Processos de conversão da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica possui uma maior quantidade de oxigênio e menores frações de hidrogênio e carbono em relação aos recursos petrolíferos. Devido a esta variedade na sua composição, podem ser obtidas mais classes de produtos a partir de biorefinarias lignocelulósicas do que nas refinarias convencionais de refino de petróleo. No entanto, é necessária uma ampla gama de tecnologias para o seu tratamento e conversão (ISIKGOR; BECER, 2015) e, na verdade, a maioria dessas tecnologias ainda está em um estágio pré-comercial.

Os trabalhos mais avançados referem-se à conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis líquidos (ZHOU et al., 2011), existindo inúmeras estratégias e possíveis técnicas para se atingir esse objetivo. Neste contexto, podem-se considerar duas rotas principais para a conversão da biomassa: termoquímica e hidrólise. Pela rota termoquímica, a biomassa é processada a altas temperaturas e/ou pressões, como é o caso da pirólise, gasificação e liquefação. O processamento por esta via é normalmente acoplado com *upgrading* químico ou catalítico (Fisher-Tropsch, hidredesoxigenação) para produção de

combustível rico em hidrocarbonetos. A rota por hidrólise não será discutida neste capítulo, mas é uma opção onde os açúcares e a lignina são isolados e processados seletivamente tanto por rotas químicas como biológicas. Em geral, esta rota é mais complexa e mais dispendiosa, porém, consegue apresentar opções de seletividade e plataformas químicas que são impossíveis de se obter a partir de tecnologias termoquímicas (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010). Neste capítulo, os processos de liquefação hidrotérmica ou simplesmente liquefação, e de pirólise irão ter maior destaque, visto que são, atualmente, os principais processos para a obtenção do bio-óleo.

A liquefação consiste na decomposição catalítica e térmica de moléculas grandes em moléculas menores e instabilizadas que polimerizam novamente em um líquido ou, neste caso, em um bio-óleo. Neste processo, a biomassa é misturada com água e catalisadores básicos, e o processo ocorre em temperatura entre 300 e 400 °C, pressão de 5 a 20 bar e tempos de residência entre 10 a 60 minutos. Apesar de não ser necessário realizar a etapa de secagem da carga (biomassa), o processo é mais dispendioso que o da pirólise. No entanto, o líquido obtido contém menos oxigênio (12-14%) e requer um processamento menos extenso (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; XIU; SHAHBAZI, 2012), mas problemas associados à complexidade do produto, levam à perda de suas propriedades quando armazenados durante longos prazos (DIEBOLD, 2000).

A pirólise rápida é a estratégia mais utilizada para a introdução de biomassa de segunda geração nas refinarias. Este processo tem recebido especial atenção, visto que para além de ser uma opção de baixo custo, permite também a utilização total da biomassa lignocelulósica, e pode ser usado para o processamento da lignina após extração dos carboidratos (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010). Este processo realiza-se à pressão atmosférica e em uma faixa de temperaturas superior ao processo de liquefação, ou seja, entre 400 °C e 600 °C e na ausência de ar/oxigênio de forma a obter elevados rendimentos em bio-óleo. O tempo de residência é bem inferior ao da liquefação e é de apenas alguns segundos. Nestas condições as partículas são queimadas rapidamente e originam elevados teores de bio-óleo (60 a 75% mássica), baixo teor em cinzas (entre 15 e 20% mássica) e ainda gás (entre 10 a 25% mássica). Este gás é normalmente utilizado como fonte de calor para o reator de pirólise (LIAW et al., 2013). Apesar da simples estrutura e da flexibilidade para o carregamento de diferentes fontes de biomassa através deste processo, a pirólise da biomassa produz um bio-óleo com diversos pontos negativos que dificultam a sua introdução na refinaria. O bio-óleo obtido pela pirólise se exhibe como um líquido escuro, constituído por compostos altamente oxigenados, e conseqüentemente, alta acidez, instabilidade química e

térmica, alta viscosidade, corrosivo e é ainda imiscível em hidrocarbonetos (DURANGE et al., 2013; ZHANG et al., 2013a). Para além disso, devido a reações de desidrogenação e desidratação, favorecidas pela termodinâmica, são rapidamente formadas grandes quantidades de coque e de compostos aromáticos policíclicos. Um outro problema é a complexa composição do bio-óleo de pirólise. Tendo em vista o mecanismo de reação radicalar que se dá nesse processo, o bio-óleo se apresenta como uma mistura com mais de 200 compostos (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013; KIM et al., 2015). Por isso, qualquer processo de refino deste bio-óleo se torna muito complexo e dispendioso o que impede, assim, qualquer aplicação com alguma viabilidade económica.

Para melhorar a qualidade do óleo, duas estratégias já foram adotadas: a hidrodesoxigenação (HDO) e o craqueamento pirolítico do óleo de pirólise (CPO). No processo de HDO, o bio-óleo é melhorado através da combinação de hidrogenação/hidrotratamento a temperaturas moderadas, como por exemplo, 200 a 300 °C e entre moderadas e altas pressões, 50 a 300 bar (VENDERBOSCH et al., 2010; WILDSCHUT et al., 2009a). Este processo utiliza grandes quantidades de hidrogênio para reduzir o teor de oxigênio na composição final do bio-óleo e o teor de coque resultando em uma maior estabilidade do bio-óleo e miscibilidade com hidrocarbonetos (AL-SABAWI; CHEN; NG, 2012; DONNIS et al., 2009). Seguindo essa estratégia, diversas *commodities* químicas foram obtidas pelo melhoramento catalítico do bio-óleo de pirólise com hidrogênio sobre catalisadores ácidos (HUBER; SARA; CORMA, 2006; VISPUTE et al., 2010). Todavia, o produto principal após o melhoramento catalítico por HDO é o benzeno.

O processo de CPO, onde a pirólise se realiza na presença de um catalisador ácido ocorre a uma temperatura próxima de 500 °C e à pressão atmosférica (LAPPAS et al., 2002; MELLIGAN et al., 2012; SAMOLADA; BALDAUF; VASALOS, 1998; THEGARID et al., 2014; VENDERBOSCH et al., 2010). Apesar do processo de CPO evitar um elevado consumo de hidrogênio e melhorar a qualidade do bio-óleo para subsequente co-processamento na unidade de FCC, este apresenta um rendimento menor de compostos orgânicos quando comparado com o processo de HDO. Para além disso, o tipo de catalisador desempenha um papel importante no CPO. Por exemplo, o óleo produzido na presença de ZSM-5 mostrou uma quantidade menor de ácido carboxílico e um aumento da concentração de hidrocarbonetos comparando com o mesmo óleo produzido na presença de SiO₂ (MENDES et al., 2016). No entanto, ambos os testes de CPO mostraram uma concentração similar de derivados fenólicos, sendo que esses compostos apresentam ligações fortes de carbono-oxigênio (WANG; RINALDI, 2013) que dificultam a sua conversão completa em

unidades de FCC (LIU et al., 2014). Por essa razão, após o teste é necessário ainda uma etapa de melhoramento com hidrogênio para reduzir o teor de compostos oxigenados.

Assim sendo, apesar destes processos serem alternativas que melhoram de facto a qualidade do bio-óleo como se pode observar na Tabela 3, também acarretam desvantagens que as tornam ainda difíceis de aplicar nas refinarias convencionais. Deste modo, torna-se imperativo a procura por um método de abertura e conversão da biomassa em um líquido capaz de ser miscível em hidrocarbonetos e refinado como e/ou com uma carga real de petróleo.

Tabela 3. Características e composição do bio-óleo, melhoramento do bio-óleo por HDO e CPO e petróleo.

Propriedade	Bio-óleo^a	HDO^a	CPO^b	Petróleo^a
Densidade (g.cm⁻³)	1,05-1,25	1,2	-	0,86
C (% mássica)	55-65	85-89	66	83-86
O (% mássica)	28-40	< 5	27	< 1
H (% mássica)	5-7	10-14	7	11-14
S (% mássica)	< 0,05	< 0,005	< 0,2	< 4
N (% mássica)	< 0,4	-	< 0,1	< 1
H₂O (% mássica)	15-30	1,5	11	0,1

Fonte: a-dados de (MORTENSEN et al., 2011); b-dados de (THEGARID et al., 2014).

Existem outras propostas para o melhoramento do bio-óleo de pirólise, destacando-se o uso de solventes orgânicos (OASMAA et al., 2004), emulsificação (ZHANG; WU, 2017) e o uso simultâneo de esterificação e alquilação (LU et al., 2017).

Uma alternativa para todos os processos acima mencionados é a hidrólise catalítica ácida da biomassa, que combinada com processos de desidratação, seguido de condensação aldólica/hidrogenação e por fim, desidratação e hidrogenação sucessivas leva à produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do diesel (CHHEDA; DUMESIC, 2007; HUBER; CORTRIGHT; DUMESIC, 2004). No entanto, a maioria destes processos acontece na presença de água, dificultando a sua aplicação em uma refinaria convencional.

Com o tratamento ácido da biomassa produzem-se carboidratos (GÁMEZ et al., 2006) que são muito pouco solúveis nas cargas de petróleo usadas na refinaria. Por outro lado, os carboidratos funcionalizados nos seus respectivos acetais podem ser vistos como simples derivados para ultrapassar este problema uma vez que esta classe de compostos é facilmente

obtida a partir de açúcares ou pequenos polissacarídeos (RAUTER; LINDHORST, 2012), estáveis sob condições térmicas moderadas, solúveis em solventes orgânicos e podem ser revertidos ao seu carboidrato original na presença de água e ácidos. Além disso, o processo de acetalização já foi aplicado à madeira, com o objetivo de obter a glicose para posterior fermentação (NINA ANDREEVNA CHERNYAVSKAYA, 2009). Estas características fazem dos acetais derivados de carboidratos elegíveis intermediários para a introdução da biomassa no óleo de refinaria via o conceito de co-processamento.

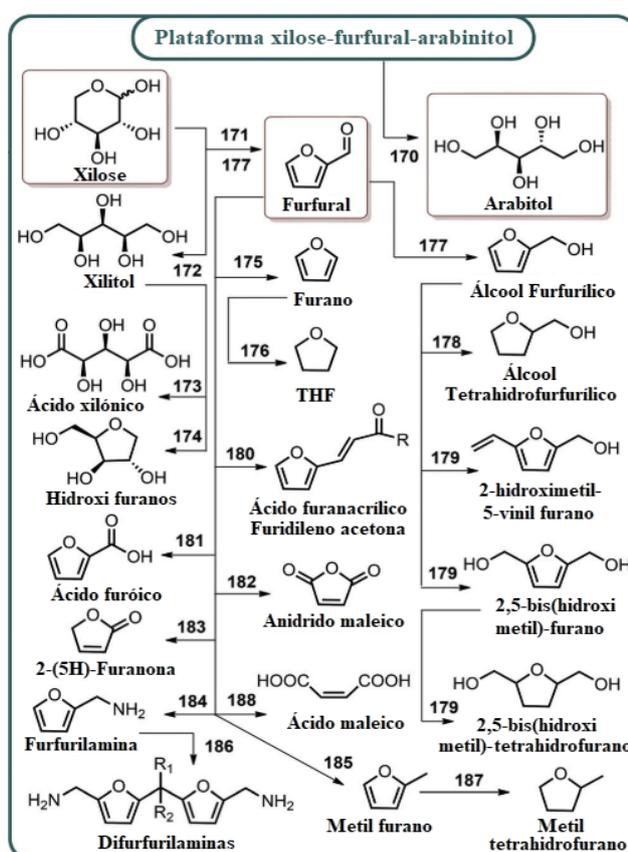
Nesse âmbito, o Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LaCES) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) obteve êxito no desenvolvimento de um novo método de conversão de biomassa, mais precisamente na conversão do bagaço de cana-de-açúcar em um bio-óleo chamado de biopetróleo, o qual apresentou um teor considerável de acetais isopropilidênicos de monossacarídeo, tais como da xilose e glicose (1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose ($C_{11}H_{18}O_5$ -DX) e 1,2:5,6-di-O-isopropilideno- α -D-glucofuranose ($C_{12}H_{20}O_6$ -DG)), em sua composição (PEREIRA et al., 2014, 2016). Esse método de conversão do bagaço de cana-de-açúcar em biopetróleo, bem como a química envolvida no processo de acetalização de carboidratos será explicado de forma mais detalhada no capítulo 1.4 e seus subcapítulos. Além da conversão de biomassa, foi ainda demonstrado que os acetais contidos no biopetróleo podem ser convertidos a hidrocarbonetos aromáticos de alta octanagem utilizando catalisadores comumente empregados na indústria petroquímica (faujasita) em condições típicas de refino (BATALHA et al., 2017). A formação deste tipo de produtos, mostra a possibilidade destes acetais isopropilidênicos serem vistos como plataformas químicas para a produção de uma grande variedade de compostos, principalmente hidrocarbonetos, que podem ter várias aplicações como por exemplo para combustível. No próximo capítulo será feita uma abordagem às plataformas químicas derivadas de biomassa e onde esta classe de compostos se enquadra.

1.2.1.2 Plataformas químicas provenientes da biomassa lignocelulósica

O termo plataforma química pode ser definido como um composto que serve de base para a produção de derivados usados para as mais diversas aplicações. No caso de plataformas químicas derivadas de biomassa, foi já publicado na literatura um documento por parte do departamento de energia dos Estados Unidos (DOE) onde descrevem 12 blocos de plataformas químicas derivados de açúcares (WERPY; PETERSEN, 2004). Estes açúcares C_5

e C₆ da biomassa lignocelulósica são relativamente fáceis de obter e constituem a base para essas plataformas químicas e seus derivados. As plataformas químicas incluem vários ácidos, como 1,4-diácidos (ácido succínico e ácido málico), ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutâmico e também glicerol, sorbitol e xilose. No entanto, desde o relatório da DOE em 2004 têm sido realizados progressos na produção de produtos derivados de cargas verdes. Devido a isso, novas plataformas químicas têm surgido ao longo dos anos (ISIKGOR; BECER, 2015). Por exemplo, a acetona pode ser considerada uma plataforma química pois os seus produtos incluem importantes monômeros químicos, como a metil-isobutilcetona (MIC). A hidrogenação desta molécula a metil-isobutilcarbinol pode ser usada em diversos usos na área de síntese orgânica, aditivos para óleos lubrificantes e também na área de plásticos (ALHANASH et al., 2019). O ácido láctico também foi introduzido como plataforma química, devido à sua bi-funcionalidade, podendo ser convertido em acetaldeído, ácido propanoico e 2,3-pentanodiona (ISIKGOR; BECER, 2015). No entanto, o bloco onde mais se enquadram os acetais isopropilidênicos é o bloco da xilose-furfural-arabinitol. Este bloco de plataforma química e seus derivados encontra-se esquematizado na Figura 4.

Figura 4. Bloco xilose-furfural-arabinitol de plataformas químicas.



Fonte: (ISIKGOR; BECER, 2015).

A xilose e arabinose são açúcares C₅ derivados da biomassa lignocelulósica e permitem a produção de muitas moléculas químicas de alto valor agregado como se pode observar na Figura 4. Os compostos formados por abertura de anel destes açúcares como o xilitol e arabitol são intermediários muito usados para a síntese de uma grande variedade de policondensados, como poliésteres e poliamidas. Industrialmente, grande parte da xilose é usada para a produção de furfural a partir da sua desidratação usando ácidos minerais como catalisadores ou líquidos iônicos e catalisadores heterogêneos ácidos (TAO; SONG; CHOU, 2011). Dessa forma, a partir do furfural, muitos outros compostos são obtidos, como por exemplo furanos, THF e ácidos. Os acetais isopropilidênicos podem ser vistos como uma nova classe de plataforma química produzida diretamente da xilose, dando origem a outras classes de compostos, que serão discutidas neste trabalho.

1.3 Conversão de hidrocarbonetos: FCC e hidroprocessamento

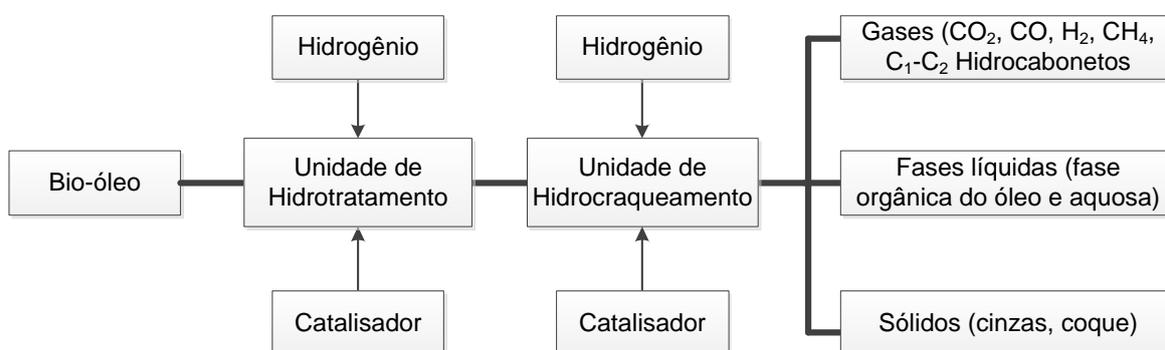
Neste tópico pretende-se destacar algumas características dos hidrocarbonetos e dos processos relacionados com a sua conversão, não deixando de focar a introdução de cargas derivadas da biomassa na estrutura convencional das refinarias. Como se sabe, os hidrocarbonetos têm sido a principal fonte de energia desde o começo do século XX, e existem inúmeros trabalhos acerca do mecanismo de craqueamento dos hidrocarbonetos. Uma refinaria convencional, é uma rede complexa de unidades que fracionam e transformam quimicamente o petróleo em uma grande variedade de produtos, como a gasolina e o diesel. No entanto as cargas ainda são, quase na sua totalidade, provenientes de combustíveis fósseis, pelo que é necessário procurar cargas mais verdes e limpa. Seguindo esta ideia, existem dois processos com grande potencial para conversão de cargas verdes provenientes da biomassa, que se pode intitular de biocargas, nomeadamente o craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e o hidroprocessamento.

O processo FCC é um dos principais processos em uma refinaria e tem como principal função a conversão de frações pesadas do petróleo, nomeadamente gasóleos de vácuo (VGO) provenientes da destilação a vácuo e/ou resíduos atmosféricos provenientes da destilação atmosférica em produtos de valor agregado, tais como gasóleos leves (LCO) e pesados (HCO), gases liquefeitos do petróleo (LPG) e naftas craqueadas (PEREIRA; LOUIS, 2013). Em uma unidade de FCC a carga é pré-aquecida a 200-300 °C, sendo depois introduzida na

base do *riser*, onde ocorre a reação sob condições de leito fluidizado a cerca de 500-550 °C e em um curto espaço de tempo (1 a 3 segundos com uma velocidade de 10-15 m.s⁻¹). Tendo em conta o tipo de carga e as condições utilizadas no processo, entre 6 a 10% em massa é transformado em coque, levando à desativação do catalisador. A seguir à etapa da reação o catalisador coqueado é separado dos produtos e transferido para o regenerador para se proceder à combustão do coque. Em seguida, o catalisador regenerado será introduzido novamente no *riser* continuando em um ciclo repetitivo.

O hidroprocessamento (HDP) é a combinação de duas tecnologias, hidrocraqueamento e hidrotratamento (HTT), sendo, portanto, um termo geral para uma grande variedade de processos químicos e reações sob diferentes condições, que foram abordados em vários artigos de revisão dedicados a este assunto (PATEL; KUMAR, 2016; TALMADGE et al., 2014; WILDSCHUT et al., 2009a). Na Figura 5 está representado um diagrama geral do HDP, onde é possível observar que primeiro a carga é tratada em uma unidade de hidrotratamento, seguindo depois para uma unidade de hidrocraqueamento.

Figura 5. Esquema geral do hidroprocessamento.



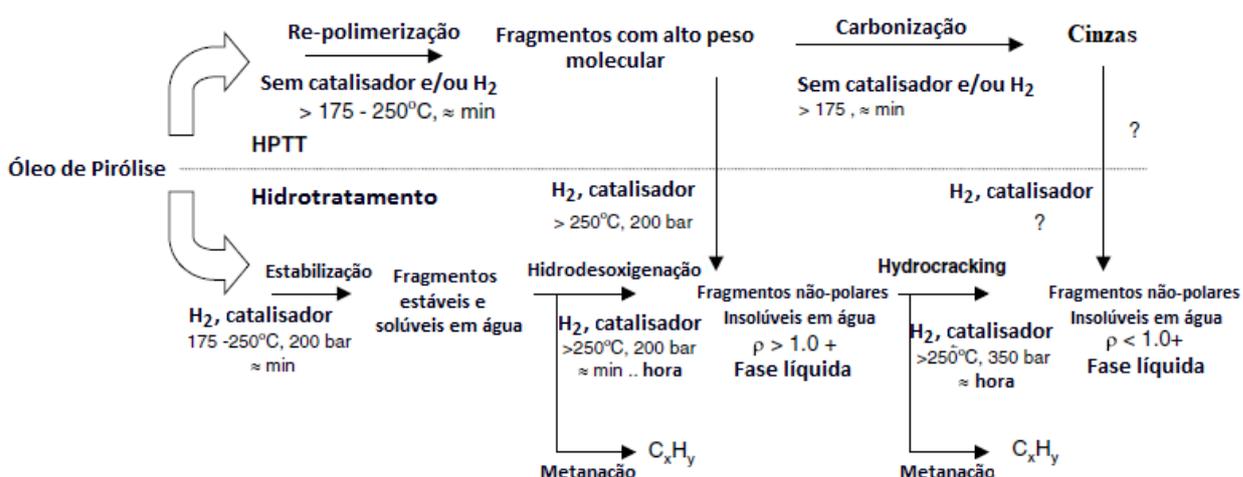
Fonte: (PATEL; KUMAR, 2016).

O HTT tem como função realizar um pré-tratamento da carga, onde ocorre a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados e remoção de heteroátomos. As principais reações que ocorrem nesta unidade são hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO) e hidrodessaromatização (HDA). Sendo assim, o oxigênio será removido na forma de água, o nitrogênio na forma de amoníaco e o enxofre na forma de sulfeto de hidrogênio. Estas reações ocorrem, na presença de hidrogênio e de um catalisador, a pressões entre os 50 e 200 bar e em uma temperatura que pode variar dos 300 aos 400 °C (GANDARIAS et al., 2008). Como as cargas derivadas de biomassa apresentam uma grande

quantidade de oxigenados, o HDO tem um papel bastante crítico e importante na remoção de oxigênio dessas cargas. Dependendo da temperatura, o processo de hidrotratamento pode ser considerado de severo ou brando, sendo que o severo corresponde a um HDO completo (PATEL; KUMAR, 2016). Apesar do HDO sob condições severas melhorar a qualidade da biocarga, os custos relacionados a esse processo ainda são muito altos. De facto, uma questão muito importante relacionada à conversão de biocargas em hidrocarbonetos usando a estrutura da refinaria é evitar o consumo excessivo de hidrogênio. Os produtos derivados de lignina são compostos principalmente por derivados fenólicos ou arilo (RUDDY et al., 2014) e existem várias rotas que consomem hidrogênio para converter estas frações em produtos químicos e combustíveis (ZAKZESKI et al., 2010).

O trabalho de Venderbosch e colaboradores (VENDERBOSCH et al., 2010) mostrou que é possível reduzir o consumo de H_2 , usando um HDO em duas etapas sequenciais, sendo que a primeira etapa envolve o tratamento do bio-óleo sob elevadas pressões e temperaturas (*High Pressure Thermal Treatment*-HPTT) seguido de um HTT em condições brandas. Os resultados mostraram que para se atingir uma desoxigenação de 50% consumiu-se cerca de 100 a 150 Nm^3 de H_2 por tonelada de bio-óleo de pirólise, enquanto para uma desoxigenação completa o valor seria cerca de 600 $Nm^3 \cdot ton^{-1}$. Na Figura 6 apresenta-se o mecanismo proposto para o hidrotratamento brando do bio-óleo de pirólise.

Figura 6. Mecanismo de proposta para o hidrotratamento brando do bio-óleo de pirólise.



Fonte: (VENDERBOSCH et al., 2010).

A fração do óleo após o HDO pode também ser submetida a reações de hidrocraqueamento na presença de um catalisador e hidrogênio em condições de alta

temperatura (350-450 °C) e pressão (100-200 bar). Neste processo, compostos com alta massa molecular são quebrados em compostos mais leves a partir de hidrodessalquilação, hidrocraqueamento e isomerização. Durante a hidrodessalquilação o alcano ramificado é removido da cadeia principal por adição com H₂, formando dois alcanos individuais cujas massas moleculares são significativamente menores que as moléculas de alcano iniciais.

Na reação de hidrocraqueamento, uma cadeia longa de alcano é quebrada em dois alcanos menores e na isomerização, os alcanos ramificados, que são formados durante a isomerização apresentam os mesmos átomos de carbono que o reagente. Para além destas, outras reações comuns aos dois processos podem ocorrer, sendo que a descarboxilação, descarbonilação e reações de deslocamento gás-água são reações desejáveis, enquanto que a metanação e formação de coque são indesejáveis (VENDERBOSCH et al., 2010). Na Figura 7, apresenta-se um quadro com as reações envolvidas no hidrotreamento. No entanto os mecanismos de reação podem ser diferentes pois dependem do tipo de carga, do tipo de catalisador e das condições do processo (PATEL; KUMAR, 2016).

Figura 7. Reações envolvidas no hidrotreamento.

Unidade de Hidrotreamento (remoção de heteroátomos)
Hidrodessoxigenação (HDO): $R - OH + H_2 \rightarrow R - H + H_2O$
Hidrodessulfurização (HDS): $R - SH + H_2 \rightarrow R - H + H_2S$
Hidrodessnitrogenação (HDN): Piridina + H ₂ → Pentano + NH ₃
Unidade de Hydrocracking (quebra das moléculas)
Hidrodessalquilação: $R - C_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + R - H$
Hydrocracking: $R_1 - CH_2 - CH_2 - R_2 + H_2 \rightarrow R_1 - CH_3 + R_2 - CH_3$
Isomerização de Alcanos: Pentano → Isopentano
Outras reações simultâneas
Descarboxilação: $R - COOH \rightarrow R - H + CO_2$
Descarbonilação: $R - CHO \rightarrow R - H + CO$
Deslocamento gás-água: $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$
Formação de Coque: Poliaromáticos → Coque

Fonte: (PATEL; KUMAR, 2016).

Para além do consumo de H₂, a complexa composição do bio-óleo também impõe limitações económicas ao seu processo de hidrotreamento, visto que estas técnicas ainda acarretam custos elevados (NAIK et al., 2010). No entanto, se não forem considerados os fatores económicos e o excessivo consumo de hidrogénio, este processo tem um maior potencial para a conversão do bio-óleo em comparação com o processo de FCC.

1.3.1 Hidroprocessamento de compostos representativos de bio-óleo de pirólise

O hidroprocessamento já foi realizado por diversos grupos de pesquisa usando diferentes compostos representativos do bio-óleo de pirólise, como o benzofurano, ácido furfural, ácidos carboxílicos e derivados fenólicos, como por exemplo, fenol, eugenol e guaiacol, conforme apresentado na Tabela 4.

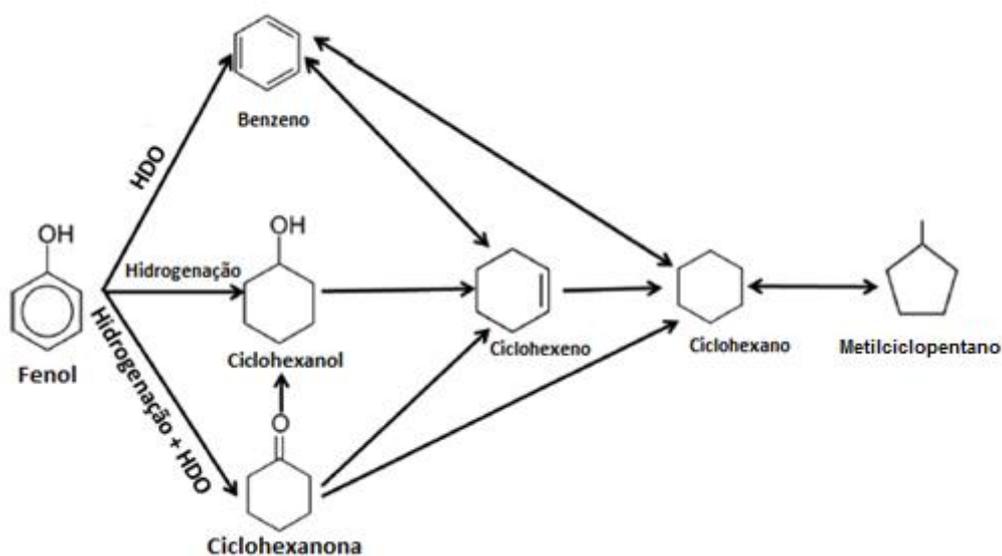
Tabela 4. Tipos de catalisador e produtos obtidos no HDO de vários compostos representativos do bio-óleo de pirólise.

Composto modelo	Catalisadores	Produtos	Referência
Guaiacol	Ni-Mo, Co-Mo, Ni-Cu/Al ₂ O ₃ ; Rh, Pd, Pt/ZrO ₂ ; Ni-Cu/SiO ₂ ; Fe/SiO ₂ , Fe/C	Fenóis, Benzeno	(BYKOVA et al., 2012; FERRARI; DELMON; GRANGE, 2002; GUTIERREZ et al., 2009; OLCESE et al., 2013; SEPÚLVEDA et al., 2011)
Anisol	Ni-Mo, Co-Mo, Ni-Cu/Al ₂ O ₃ ; Ni, Co/ZSM-5	Fenol, cresol, Benzeno	(ARDIYANTI et al., 2012; SANKARANARAYANAN et al., 2015)
Fenol	Co-Mo/Al ₂ O ₃ ; Pd/ZrO ₂ ; Pt/HBeta; Ni/Y ou SiO ₂ ; Ru, Ni-W/C	Cicloexanol, Cicloexanona, Cicloexano, Benzeno	(ECHEANDIA et al., 2010; HORÁČEK et al., 2013; WILDSCHUT; MELIÁN-CABRERA; HEERES, 2010)
Cresóis	Pt/C; Ga/Zeólitas ou SiO ₂	Tolueno, Cicloexano	(AUSAVASUKHI et al., 2012)
Aldeídos e Cetonas	Metais nobres/Zeólitas ou C ou HZSM-5	difenilmetano, Tolueno	(ALOTAIBI; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2012)
Ácidos	Ni-Mo, Co-Mo/Al ₂ O ₃ ; Pd, Pt/C	Alcanos	(GRAÇA et al., 2013; SKUBISZEWSKA-ZIBA et al., 2012)
Benzofurano	Ni-Mo, Co-Mo/Al ₂ O ₃ ; Pt/Al ₂ O ₃ ou Zeólita Mesoporosa	Alcanos e alcenos C ₃ -C ₄ , Cicloexano	(BUNCH; WANG; OZKAN, 2007; WANG et al., 2012)

Fonte: (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

Desses compostos representativos destaca-se o fenol, por ser um dos que apresenta trabalhos mais avançados. O fenol e derivados fenólicos correspondem a cerca de 10 a 20% em massa do bio-óleo de pirólise e apresentam uma baixa reatividade no processo de HDO. Os mecanismos de conversão do fenol em hidrocarbonetos têm sido estudados por vários pesquisadores (BU et al., 2012; YANG; GILBERT; XU, 2009; ZHAO et al., 2011) e o mecanismo reacional geral está representado na Figura 8.

Figura 8. Rotas propostas para o mecanismo reacional de HDO do fenol.



Fonte: (PATEL; KUMAR, 2016).

Existem, assim, três rotas independentes para o HDO do fenol. A primeira é a eliminação direta do oxigênio do composto aromático pela quebra da ligação C-O na presença de hidrogênio, formando benzeno, seguido por cicloexeno e cicloexano. A segunda rota é a hidrogenação do anel aromático (fenol) para formar um intermediário (cicloexanol), onde o oxigênio é removido para formar cicloexeno e cicloexano. A terceira rota corresponde a uma combinação de hidrogenação e hidredesoxigenação do fenol a ciclohexanona, seguindo uma hidrogenação para formar cicloexanol, cicloexeno e cicloexano. Note que todas as rotas levam à formação de cicloexano, que pode sofrer isomerização para formar metil-ciclopentano (PATEL; KUMAR, 2016).

Tal como foi proposto, os fenóis podem ser transformados em benzeno, contudo, os derivados fenólicos como os cresóis e o catechol dificultam esse processo de HDO direto (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017). Assim, esses compostos precisam sofrer processos

como desalquilação e hidrogenólise para serem convertidos em fenol (MORA-VERGARA et al., 2017), e só depois seguirem as rotas propostas na Figura 8.

Outra proposta de reações de derivados fenólicos, foi a hidroxigenação direta e hidrogenação do 2,6 e 3,5-dimetilfenol usando um catalisador sulfetado de CoMo seguido de uma quebra da ligação C-O do fenol, produzindo alquilbenzenos e originando a hidrogenação do anel fenólico. A rápida quebra das ligações C-O leva também à formação de compostos saturados (GEVERT et al., 1994). Outro trabalho realizado foi o de Zhao e Lercher (ZHAO; LERCHER, 2012), onde, a partir de catalisadores de Pd/C e ZSM-5, realizaram uma HDO seletiva de monômeros e dímeros fenólicos derivados de lignina. Estes catalisadores foram bastante efetivos na conversão de derivados fenólicos em compostos naftênicos em fase aquosa, a baixas temperaturas e a 50 bar de H₂. Contudo, foi necessário um grande consumo de hidrogênio e a zeólita mostrou problemas de estabilidade para operar em meio aquoso, limitando a sua aplicação neste trabalho.

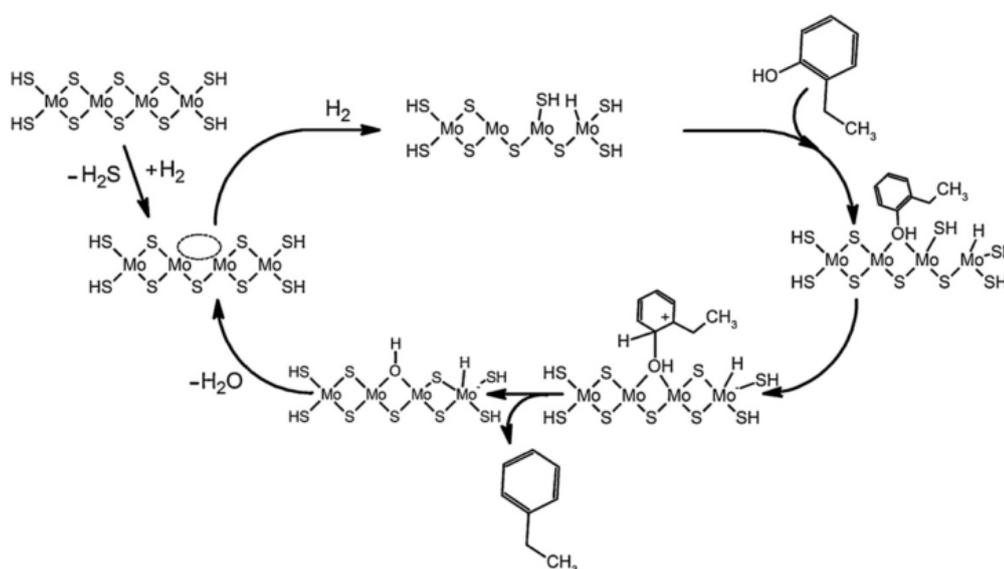
O desenho de catalisadores para hidrocessamento do bio-óleo de pirólise e seus compostos representativos é uma tarefa importante para que se consiga obter um melhor rendimento em produtos, principalmente, na escolha do metal. Para além disso, o tamanho de cristal (CARGNELLO et al., 2013), a dispersão de metal (RIECK; BELL, 1987), a adição de metal (SMALE; KING, 1990) e sua desativação (BARTHOLOMEW, 2001) são dependentes e específicos para cada reação/reagente. A introdução de uma bi-funcionalidade ácida (semelhante à função do ácido nos catalisadores de craqueamento catalítico) ao catalisador poderá melhorar a sua atividade metálica (LIN; VANNICE, 1993). No entanto, ainda é um desafio conseguir entender a reação em uma partícula metálica, já que os sítios catalíticos ativos são desconhecidos na maioria dos casos. Os tipos de catalisadores e suportes utilizados nestes tipos de reações serão discutidos com mais detalhe no capítulo 1.3.1.1.

1.3.1.1 Catalisadores usados em hidrocessamento

Tal como apresentado na Tabela 4, podem ser usados diferentes catalisadores para o hidrocessamento de bio-óleos/compostos representativos. Distinguem-se, principalmente, duas categorias de catalisadores: catalisadores sulfetados e catalisadores de metais de transição (PATEL; KUMAR, 2016).

Em relação aos catalisadores sulfetados, os de Ni-MoS₂ ou Co-MoS₂ são os mais frequentemente utilizados para o hidrocessamento de bio-óleos e seus compostos representativos, tal como se pode observar pela Tabela 4. O processo de sulfetação ocorre, geralmente, a temperaturas de 280 a 350 °C usando sulfeto de hidrogênio (H₂S) ou dissulfeto de carbono (CS₂) como agente de sulfetação (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015). Nestes catalisadores, o Mo funciona como sítio ativo para o heteroátomo (S e O) que se pretende remover e o Ni ou Co funcionam como promotores, possivelmente devido a estes doarem elétrons aos átomos de molibdênio. Desse modo, as ligações entre o molibdênio e o enxofre são enfraquecidas, gerando um sítio livre de enxofre, sendo que estes são ativos para as reações de hidrodessulfurização, hidrogenação e hidrodessoxigenação (MORTENSEN et al., 2011). Romero et al. (ROMERO; RICHARD; BRUNET, 2010) estudaram o HDO do 2-etilfenol usando catalisadores de MoS₂ e propuseram o mecanismo que está apresentado na Figura 9.

Figura 9. Mecanismo reacional proposto para o HDO do 2-etilfenol usando catalisadores de Co-MoS₂.



Legenda: O círculo representa um sítio livre.

Fonte: (MORTENSEN et al., 2011; ROMERO; RICHARD; BRUNET, 2010).

Neste trabalho, propôs-se que o oxigênio da molécula se adsorve em um sítio livre do MoS₂, ativando o composto. As espécies de S-H também estarão presentes ao longo do catalisador à medida que estas são geradas a partir do H₂. Isso permite a doação de prótons do enxofre para a molécula adsorvida, formando um carbocátion. Este carbocátion pode sofrer

clivagem direta na ligação C-O, formando um composto desoxigenado, e o oxigênio será removido na forma de água.

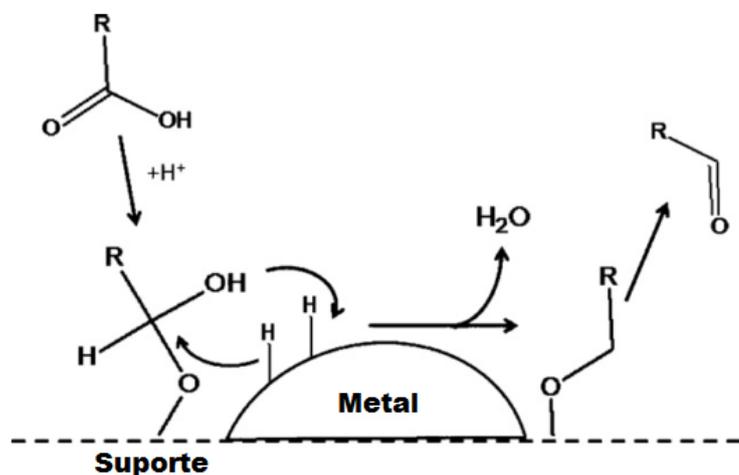
No entanto, cargas com um conteúdo de oxigênio alto ($> 30\%$ m/m) e baixo de enxofre ($< 3\%$ m/m) como as derivadas de biomassa lignocelulósica podem causar oxidação da fase ativa do catalisador, desativando o catalisador sulfetado (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015). Outro aspecto a ter em conta e que foi observado no trabalho de Bunch et al. (BUNCH; WANG; OZKAN, 2007), é que na presença de H_2S houve uma diminuição da atividade das reações de hidredesoxigenação, tanto para o catalisador reduzido como sulfetado de Ni-Mo/ Al_2O_3 . Isto acontece, devido à competitividade na adsorção entre as espécies de benzofurano e as espécies de H_2S , provocando a diminuição do número de sítios de ânions disponíveis para as reações de hidrogenação e aumento do número de grupos S-H a maiores temperaturas promovendo hidrogenólise.

Além dos catalisadores sulfetados, os catalisadores de metais de transição são bastante utilizados. Os metais de transição são um grupo peculiar de elementos que têm um grande uso em catálise heterogênea. Cada um desses elementos, é composto por íons metálicos carregados positivamente com níveis eletrônicos próximos e com o orbital d parcialmente ocupado onde os elétrons se movimentam livremente. Normalmente, formam ligações com átomos vizinhos por meio de orbitais spd com um caráter d variável. A atividade catalítica dos metais de transição é atribuída à sua ampla faixa de estados de oxidação que pode levar à formação de compostos intermediários instáveis e fornecendo assim novos caminhos para a reação (KACER; CERVENY, 2010). Para além disso, os metais de transição fornecem uma superfície adequada para a reação ocorrer, podendo ser melhorado ao depositar as partículas metálicas em um suporte com alta área específica (zeólitas, por exemplo). Os metais nobres (Ru, Rh, Pt e Pd, etc.) apresentam algumas características que os tornam apetecíveis como catalisadores, como por exemplo, são resistentes a oxidação e corrosão; são muito menos reativos e, portanto, conseguem se manter no estado metálico durante períodos mais longos; podem ser facilmente dispersos em partículas nanométricas e dessa forma adsorvem mais facilmente moléculas de H_2 e O_2 , sendo que estas moléculas são muito ativas devido à sua adsorção dissociativa nos elétrons presentes no suborbital d (MARAFI; FURIMSKY, 2017).

Já foi demonstrado que os metais nobres apresentam um melhor desempenho no hidroprocessamento de bio-óleos e seus compostos representativos em termos de rendimento e grau de desoxigenação que os catalisadores tradicionalmente utilizados nas refinarias (ECHEANDIA et al., 2014; WILDSCHUT et al., 2009b). Tirando o aspecto econômico, estes catalisadores apresentam uma bi-funcionalidade importante para as reações de HDO e que

não é observada nos catalisadores sulfetados ou em outros catalisadores. Esta bi-funcionalidade ocorre em duas etapas, conforme o mecanismo proposto na Figura 10.

Figura 10. Mecanismo de HDO sob catalisadores de metais de transição.



Fonte: (MORTENSEN et al., 2011).

Primeiro, ocorre a adsorção e ativação de compostos oxigenados na camada de valência da forma oxidada de um metal de transição ou a partir de um cátion livre, associado ao suporte do catalisador. Após essa etapa, ocorrerá a doação de hidrogênio ao composto oxigenado, que acontecerá no metal de transição, visto este apresentar a capacidade de ativar o H_2 (MORTENSEN et al., 2011) havendo a liberação de H_2O .

Wildschut et al. (WILDSCHUT et al., 2009b) usaram catalisadores de metais nobres para realizar o hidrotreamento de bio-óleo de pirólise proveniente de madeira de faia a temperaturas de 250 e 350 °C e pressões de 100 e 200 bar de H_2 . Dessas reações, mostraram que os catalisadores Ru/C e Pd/C apresentaram rendimentos em óleo e um grau de desoxigenação superiores aos catalisadores sulfetados. Para além disso, os produtos obtidos apresentaram uma menor acidez e menor conteúdo de água que o óleo original. No entanto, em um outro trabalho, de Capunitan e Capareda (CAPUNITAN; CAPAREDA, 2014) com catalisadores semelhantes e em condições semelhantes de hidrotreamento, apenas atingiram uma desoxigenação de 25% da carga, neste caso, bio-óleo de farinha de milho, mostrando que o tipo de carga é um fator importante neste tipo de reações.

Desde a patente de Elliott et al. (ELLIOTT et al., 2009) onde demonstraram que catalisadores de Pd têm uma elevada capacidade para ativar reações de hidrogenações em cargas de bio-óleo, este metal tem sido bastante estudado. Para além disso, vários autores mostraram que o Pd aliado a uma função ácida apresenta uma bi-funcionalidade idêntica ao já

explicado (Figura 10), para além de se promoverem reações como desidratação, isomerização, alquilação e condensação nos sítios ácidos (ECHEANDIA et al., 2014).

No trabalho de Procházková et al. (PROCHÁZKOVÁ et al., 2007) usaram catalisadores de Pd suportado em C e em zeólitas BEA e ZSM-5. Os autores demonstraram o efeito da estrutura da carga, neste caso aldeídos, como benzaldeído, cinamaldeído e heptanal, do solvente e do tipo de suporte e sua acidez. Desse trabalho, concluíram que a estrutura da carga é determinante para o decorrer das reações de HDO, mostrando que o catalisador Pd suportado em zeólita BEA foi o que apresentou melhores resultados, provavelmente devido aos seus poros maiores, comparado com a ZSM-5.

Em relação ao trabalho de Souza et al. (DE SOUZA et al., 2015) foi demonstrado que usando catalisadores de Pd/ZrO₂ se obtinha benzeno a partir do HDO do fenol via desidratação. Este composto não foi obtido a partir de catalisadores de Pd/SiO₂ e Pd/Al₂O₃.

Outra alternativa de HDO em catalisadores de paládio foi proposta por Zhao et al. (ZHAO et al., 2011). Neste trabalho, os autores descreveram a hidrodessoxigenação em fase aquosa de derivados de fenol a cicloalcanos, usando catalisadores de Pd/C e H₃PO₄ como solvente, mostrando o efeito da temperatura de reação, pH da solução aquosa e a natureza do metal e suporte do catalisador. A partir de testes em um reator de batelada com uma solução de H₃PO₄-H₂O a diferentes temperaturas entre 100 a 200 °C e a 50 bar de H₂ durante 30 min, concluíram que é necessária uma catálise bifuncional para a hidrodessoxigenação do fenol e seus derivados (anisol, catechol e guaiacol). Assim, é necessária uma função metálica para a hidrogenação (Pd) e uma função ácida (solução de H₃PO₄) para a hidrólise, desidratação e isomerização. Dessa forma, é possível converter bio-óleos à base de fenol em uma mistura de álcoois cíclicos ou alcanos, dependendo das condições de reação escolhidas. No entanto, esses testes foram apenas realizados em processo de batelada, e é ainda necessário testar em concentrações altas de fenol para se avaliar o potencial do sistema proposto.

Apesar de ser difícil substituir os metais nobres em termos de desempenho, alguns pesquisadores têm desenvolvido trabalhos interessantes como alternativas. Um exemplo é o trabalho de Echeandia et al. (ECHEANDIA et al., 2010) onde realizaram o HDO de fenol utilizando um catalisador de óxidos de Ni-W suportado em carvão ativado (AC). Desse trabalho, os autores concluíram que foi possível realizar com sucesso a reação de HDO em catalisadores óxidos, e com menor consumo de H₂. O catalisador não só foi bom para reações de HDS como também se apresentou como um candidato promissor para o processo de HDO. O Ni e W apresentam um efeito de sinergia sob o AC induzindo um efeito de diminuição da formação de coque comparando com os catalisadores com alumina como suporte. Por fim,

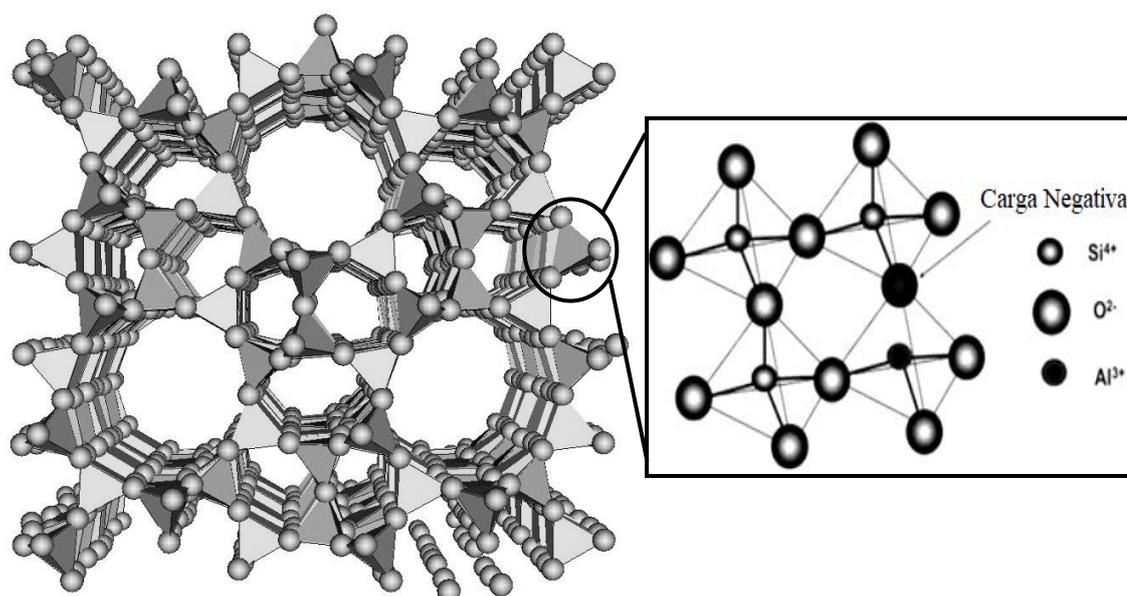
concluíram também, a partir dos produtos obtidos, que a reação de HDO do fenol ocorre por duas rotas separadas, uma levando à formação de aromáticos e outra à formação de cicloexano, o que está de acordo com a Figura 8.

Para além da escolha do metal, a escolha do suporte também é muito importante na criação de um catalisador de HDO, sendo que o suporte mais utilizado neste tipo de reações é a γ - Al_2O_3 . No entanto, apesar de apresentar alta estabilidade e moderada acidez, importantes para este tipo de reações, a alumina exhibe alguns problemas como a desativação do catalisador devido à formação de coque, e para além disso, a alumina tem se mostrado um suporte ineficaz, pois na presença de grandes quantidades de água ela se converte na sua forma básica ou original, a boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) (VENDERBOSCH et al., 2010). Outro aspeto negativo é a forte interação química entre a alumina e os metais de transição na sua forma oxidada que dificulta a transição do metal para a sua fase ativa e assim o catalisador não consegue atingir o seu máximo potencial. Como alternativa à alumina, tem-se estudado catalisadores com SiO_2 e ZrO_2 . Enquanto que a SiO_2 é geralmente de natureza neutra, o que diminui a tendência de formar coque, a ZrO_2 tem caráter básico e ácido (embora menos que a alumina), o que ajuda na redução de formação de coque e a sua natureza ácida, ajuda nas reações de hidrogenação e, conseqüentemente, na quebra de ligações $\text{C}_{(\text{sp}^2)}\text{-O}$, e também, nas reações de desoxigenação (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015).

Nos últimos anos, têm sido estudados diferentes materiais porosos como o carvão ativado e as zeólitas. As zeólitas têm sido extensamente utilizadas como catalisadores heterogêneos e são alumino-silicatos microporosos cristalinos, onde a Si e o Al se arranjam tetraedricamente a partir de átomos de oxigênio em uma rede tridimensional, criando poros uniformes de dimensões moleculares. Assim, as unidades elementares da sua estrutura cristalina são SiO_4 e AlO_4 . Visto que o alumínio é trivalente, haverá uma carga negativa em cada tetraedro na rede cristalina que contenha alumínio no seu centro (WEITKAMP, 2000). Para melhor visualização, apresenta-se na Figura 11 uma estrutura da zeólita do tipo MFI.

A estrutura da zeólita contém canais, intersecções de canais e/ou caixas, estas últimas conhecidas como microporos, com dimensões entre 0,2 e 1 nm. As propriedades únicas que diferem as zeólitas de outros sólidos porosos são os seus diâmetros de poros estritamente uniformes e as larguras dos poros que impedem o acesso de moléculas maiores, sendo por isso chamadas de peneiras moleculares (MARTINS; CARDOSO, 2006). No entanto, esta vantagem vem acompanhada de uma desvantagem, visto estarem limitadas a moléculas de menores dimensões.

Figura 11. Estrutura da zeólita do tipo MFI.



Fonte: Figura com permissão do prof. Geoffrey L. Price da Universidade de Tulsa, EUA (PRICE, 2019).

A química catalítica dentro de uma zeólita pode ser compreendida como um reator tubular microscópico onde os sítios ativos estão distribuídos em todo o reator. Como consequência disso, é praticamente impossível evitar reações sequenciais e/ou indesejáveis. Em relação às características ácidas das zeólitas estas dependem principalmente da localização do alumínio e do seu estado de coordenação, sendo que nestes materiais, a coordenação tetraédrica (AlO_4^-) é a mais desejável (MILLINI; BELLUSSI, 2003). Dentro dos poros e dos canais, estão presentes moléculas de água, sais e cátions (como Na^+) que servem de cátions de compensação que compensam/neutralizam as cargas negativas na estrutura (WEITKAMP, 2000). Estes cátions são facilmente “trocados”, sendo que as zeólitas podem atuar também como trocadores catiônicos. A troca iônica é normalmente realizada com íons amônio, que são posteriormente decompostos em gás amônia e H^+ . Dessa forma, geram-se sítios ácidos de Brønsted. A natureza química dos sítios ácidos de Lewis é menos compreendida e ocorre na superfície externa das zeólitas. A proposta mais aceita é que a acidez de Lewis vem da matéria extra-rede ou *extraframework* formada na preparação das zeólitas ou em pré-tratamentos como desaluminação. Estes pré-tratamentos causam a diminuição de Al presente na rede e liberam espécies que contêm alumínio para fora da rede que irão estabilizar a zeólita e que contêm sítios ácidos ativos, neste caso sítios de Lewis (BUSCA, 2017).

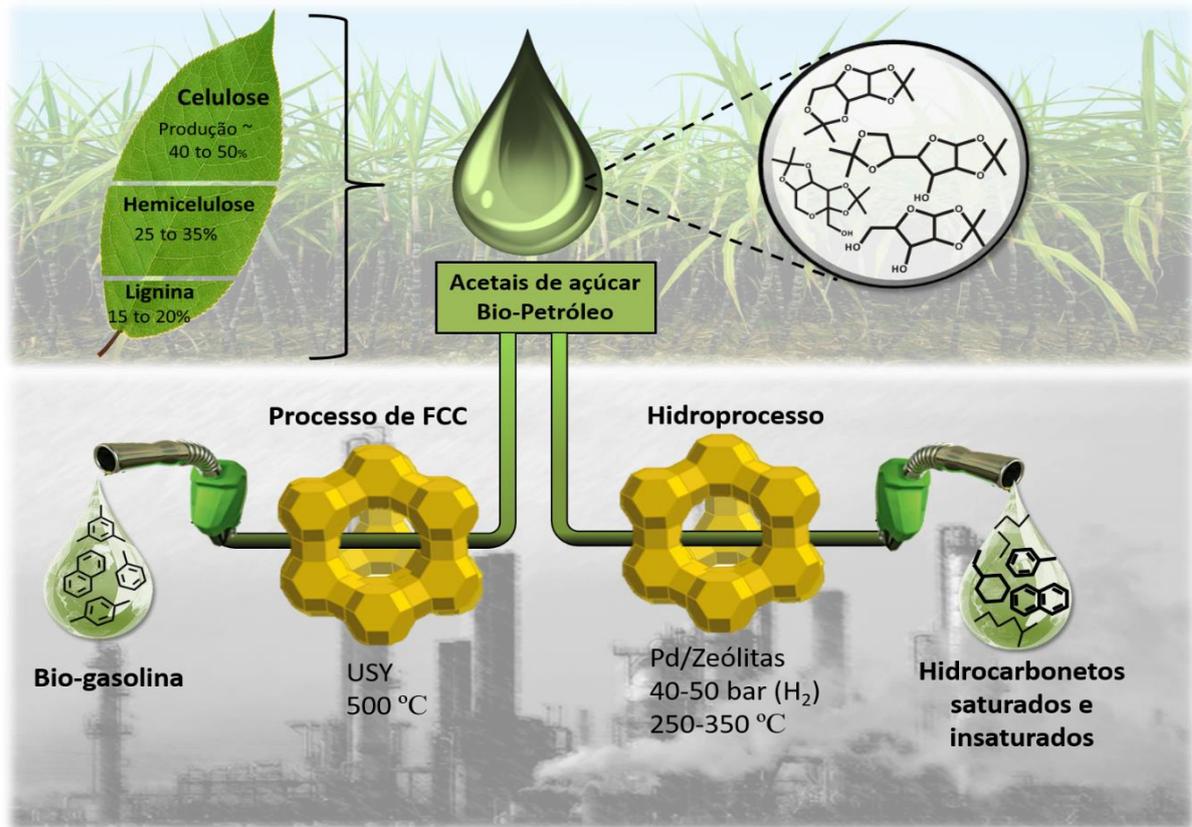
Estes materiais já mostraram o seu valor como catalisadores em diversos processos de refino e de hidrocessamento, e as suas principais características são: alta área específica e capacidade de adsorção; sítios ativos, por exemplo, sítios ácidos podem ser gerados na estrutura e a sua força e concentração podem ser moldadas para situações específicas; o tamanho dos seus canais/poros e suas cavidades combinam com as dimensões da maior parte das moléculas envolvidas nos diversos processos químicos (ou seja, entre 0,5-1,2 nm). Para além disso, a sua estrutura complexa permite diferentes tipos de seletividade, tanto de produtos, como de reagentes. Dessa forma, as zeólitas são ótimos materiais para este tipo de processos (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013). Por exemplo, Zhang et al. (ZHANG et al., 2013b) mostraram que um catalisador de Ni suportado HZSM-5 com razão sílica/alumina (SAR) de 38 apresentou uma conversão de fenol de 92% enquanto o mesmo catalisador mas com Al_2O_3 a conversão foi apenas de 21%. Contudo, não foi possível tirar conclusões acerca da interação entre o metal e o suporte devido à falta de informação acerca da atividade do metal na superfície do catalisador e da dispersão do metal para melhor explicar as diferenças nas conversões.

Por fim, é importante mencionar que as diversas possibilidades de preparação de catalisadores para HDP (incluindo os catalisadores multifuncionais e o tipo de sítio catalítico e a ordem de impregnação do metal em catalisadores bimetálicos) podem ser essenciais para a conversão de biocargas no futuro (RUDDY et al., 2014).

1.4 Proposta para a produção de biocombustíveis a partir de um novo bio-óleo

Apesar dos notáveis avanços nos últimos 40 anos, os combustíveis verdes e os hidrocarbonetos (obtidos a partir da biomassa) não foram produzidos satisfatoriamente pelas tecnologias atuais. Na Figura 12 apresenta-se uma nova abordagem desenvolvida pelo Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LaCES), Rio de Janeiro, Brasil, que envolve a produção de hidrocarbonetos verdes em duas etapas usando a estrutura atual das refinarias (PEREIRA et al., 2014).

Figura 12. Proposta de produção de biocombustível em duas etapas.



Fonte: (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

Na primeira etapa a biomassa é convertida em um bio-óleo, que se denominou de biopetróleo, estável e de cor preta, que é claramente distinto de qualquer bio-óleo ou fração líquida obtida a partir de biomassa, através de uma combinação entre hidrólise ácida e acetalização. Este processo reduz as perdas de hidrogênio e previne a transformação da celulose/hemicelulose em produtos indesejáveis, como cinza, coque e poliaromáticos, minimizando problemas como o consumo de hidrogênio e a desativação do catalisador por coque.

A segunda etapa consiste na conversão do biopetróleo e seus compostos majoritários, como acetais isopropilidênicos da xilose ou glicose, em hidrocarbonetos a partir de dois processos de refinação, como o FCC e o hidroprocessamento, sendo que este último é o principal objetivo deste trabalho, conseguindo a partir disso obter compostos de alto valor agregado.

Esta proposta baseada em biocargas preenche vários requisitos importantes:

- Mitigação de CO₂ pelo uso da biomassa e da utilização da estrutura de produção já implementada pelas refinarias;
- Fácil implementação de uma biorefinaria a curto/médio prazo; pois tanto as biocargas como os hidrocarbonetos são convertidos em condições semelhantes;
- Diminuição das instabilidades políticas e econômicas do petróleo, uma vez que a biocarga pode ser co-processada em várias proporções na presença de hidrocarbonetos;
- Diminuição da concorrência por solo fértil, uma vez que esta abordagem poderá ser aplicada a vários tipos de biomassa (incluindo terrestres e aquáticos).

1.4.1 Introdução ao biopetróleo: química dos carboidratos

O tipo de biomassa lignocelulósica escolhida para a produção do biopetróleo foi a cana-de-açúcar, mais precisamente, o bagaço de cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar, pertence a um grupo de espécies de gramíneas perenes altas do género *Saccharum*, e são nativas do sudeste asiático (Índia e Nova Guiné). Esta planta foi introduzida no Brasil por colonizadores portugueses no início do século XIV, e desde aí tem sido bastante cultivada, sendo o Brasil o principal produtor de cana-de-açúcar, tal como se pode observar na Tabela 5.

Tabela 5. Principais países produtores de cana-de-açúcar em 2017.

Países	Produção (Milhões de tons)
Brasil	758
Índia	306
China	104
Tailândia	102
Paquistão	73

Fonte: (PRINCIPAIS, 2017).

A cana-de-açúcar no Brasil é usada principalmente para a produção de açúcar e etanol. Segundo dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil, em 2018, foram processados, no país, cerca de 624 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, o que levou à produção de aproximadamente 37 milhões de tons de açúcar e de 27 bilhões de litros de

etanol (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2019). Esta planta apresenta um metabolismo C₄, que tem como vantagem sobre as plantas com metabolismo C₃, o facto de serem mais prolíferas em condições de altas temperaturas e escassez de água, como é o caso de regiões tropicais ou semitropicais como o Brasil. Para além disso, devido à sua elevada eficiência fotossintética (grande concentração de carboidratos) e rendimento energético, a cana-de-açúcar é vista como uma matéria-prima de grande potencial para a produção de biocombustíveis, principalmente no Brasil, devido à sua grande disponibilidade (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017). Em 1975, foi introduzido no país o Programa Brasileiro de Álcool (PROALCOOL), com o objetivo de reduzir as importações de petróleo, produzindo etanol a partir de cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar tem a peculiaridade de poder ser utilizada na sua totalidade, e o seu bagaço é uma das principais biomassas lignocelulósicas. O bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado para a produção de bio-produtos, visto possuir uma alta concentração de carboidratos (superior a 70%), e baixo conteúdo de lignina. Tal como mencionado no subcapítulo 1.2.1.1, a biomassa precisa ser quebrada nos seus constituintes, para que possa ser posteriormente processada e a hidrólise ácida é uma possibilidade para realizar essa tarefa. A hidrólise ou sacarificação pode ser realizada através de enzimas ou sob catalisadores ácidos. No entanto as reações catalíticas ácidas (hidrólise ácida) são preferíveis face à hidrólise enzimática, devido à capacidade de realizar uma sacarificação seletiva da hemicelulose, enquanto a hidrólise enzimática necessita de enzimas diferentes para se atingir uma sacarificação completa (PULS, 1997).

Os monômeros dos carboidratos presentes na biomassa estão ligados entre si a partir de ligações glicosídicas, e essas ligações agem como uma função acetal em vez de hemiacetal e, como tal, são resistentes a bases, mas suscetíveis à hidrólise ácida. Os carbonos hemiacetais ou acetais nos carboidratos podem existir em duas configurações diferentes: α ou β , devido à formação de um novo centro estereogênico na forma cíclica. O tipo de configuração é baseada na estereoquímica relativa entre o carbono anomérico e o carbono de referência, ou seja, C₅ para hexoses e C₄ para pentoses, e em geral, as ligações β -glicosídicas são hidrolisadas mais rapidamente que as ligações α -glicosídicas (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

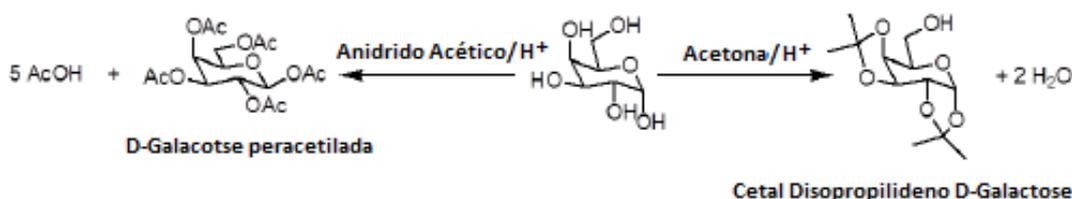
A hidrólise ácida de polímeros baseados em carboidratos leva à formação de monômeros de carboidratos ou dos seus oligômeros e o rendimento desses produtos varia com a concentração do ácido, temperatura e o tipo de biomassa usada. No caso do bagaço de cana-de-açúcar, existem na literatura, alguns trabalhos sobre o seu processo de sacarificação. Desses trabalhos é possível concluir que a sacarificação seletiva da hemicelulose pode ser

obtida através de ácidos diluídos como o ácido sulfúrico, fosfórico e nítrico em temperaturas entre os 80 e 120 °C e em processo de uma ou duas etapas (AGUILAR et al., 2002; GEDDES et al., 2010; KUMAR et al., 2015; NAKASU et al., 2016; RODRÍGUEZ-CHONG et al., 2004; SINDHU et al., 2011).

Contudo, para se incluir esses monômeros de carboidratos na estrutura da refinaria é necessário realizar a sua transformação de maneira a que esses compostos fiquem mais suscetíveis de serem processados. Esta etapa é necessária visto que esses compostos não apresentam as mesmas propriedades químicas encontrados no petróleo, para o qual as refinarias foram construídas e otimizadas, para além de serem muito mais reativos. Um dos principais problemas para criar essa ponte entre esses dois óleos diferentes (tanto na composição como na origem) é desenvolver uma estratégia onde esses carboidratos possam ser inseridos na refinaria com o mínimo consumo energético, misturando-os com a carga usual ou suficientemente reativos para não levar à formação de coque nas reações de craqueamento e consequente desativação dos catalisadores.

Da perspectiva da química dos carboidratos, a proteção dos grupos hidroxila é usada quando é necessário um substrato solúvel em solvente orgânico ou uma funcionalização seletiva, “protegendo” o composto e consequentemente, tornando-o menos reativo (CODÉE et al., 2011; MORAES; EBERLIN, 2001), como se pode ver na Figura 13.

Figura 13. Proteção do grupo hidroxila do carboidrato.



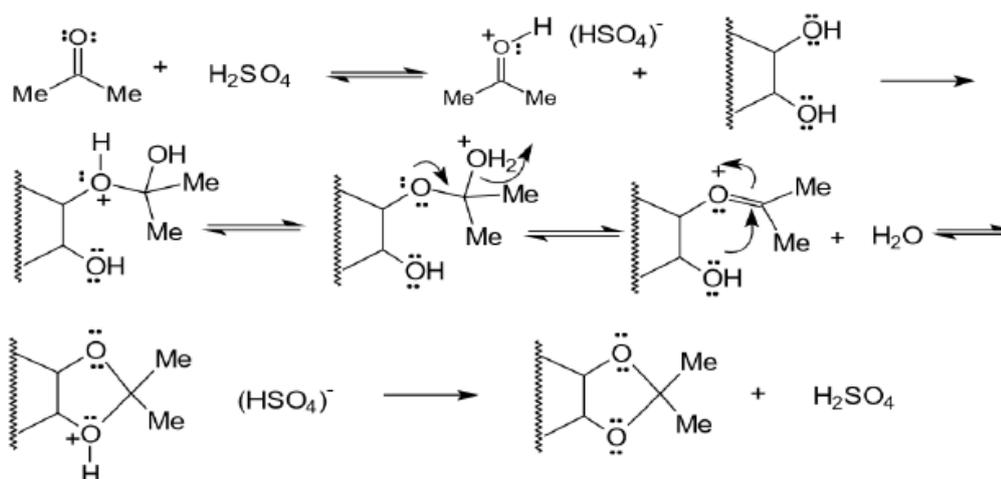
Fonte: (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

Entre os muitos grupos protetores existentes, os ésteres, como acetatos, e os acetais, como os acetais isopropilidênicos, atuam como potenciais grupos de proteção e ativação. No caso de grupos protetores de acetato, o carboidrato reage com anidrido acético sob um catalisador ácido (KANG et al., 2015; KONG et al., 2015; MENG et al., 2015) ou nucleofílico (ABELLÁN FLOS et al., 2016; LEE et al., 2016). No entanto, os carboidratos peracetilados resultantes dessa operação não podem ser adequadamente misturados com a carga de petróleo. No caso dos acetais isopropilidênicos, eles são preparados através da reação

entre doadores de grupo carbonila com o carboidrato sob catalisadores ácidos (WANG et al., 2014; ZHANG et al., 2016), levando ao acetal desejado e a H_2O como produtos (no caso da peracetilação com anidrido acético, o ácido acético também é um produto de reação). Dentro dos doadores de grupo carbonila, a acetona é um dos mais promissores devido, sobretudo, ao seu baixo custo e ao facto de ser uma molécula simétrica, favorecendo assim a formação do mesmo tipo de acetal.

A reação de acetalização dos carboidratos presentes na biomassa impõe alguns desafios não enfrentados pela química orgânica de carboidratos quando se trata de substratos monoméricos. Esta reação (conforme apresentado na Figura 14) envolve a formação de um acetal a partir de um composto doador de grupo carbonila e um composto com dois grupos funcionais equivalentes a álcoois sob catálise ácida, seguida de uma condensação que envolve a perda de uma molécula de água (HAN et al., 1993; MORAES; EBERLIN, 2001).

Figura 14. Mecanismo geral da reação de acetalização para formação de acetais.

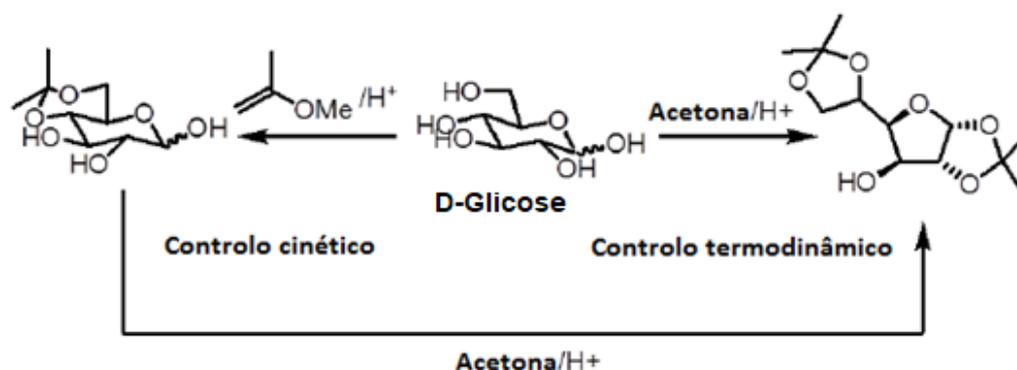


Fonte: (FERREIRA; SILVA; PERRONE, 2001).

Em relação aos carboidratos, a sua acetalização produz uma mistura de diferentes acetais (como apresentado na Figura 15) geralmente devido ao complexo equilíbrio que existe entre a forma aberta e suas formas cíclicas com anéis de cinco (furanose) ou seis (piranose) membros (HAN et al., 1993). Outra questão importante é que, dependendo do carboidrato presente e devido à sua estereoquímica, um ou mais grupos hidroxila podem permanecer desprotegidos, podendo assim, tornar o derivado menos solúvel nos hidrocarbonetos e menos propício para o seu processamento. A estrutura do acetal resultante pode ser controlada através da utilização de um doador de carbonila altamente reativo, como o 2-metoxipropeno,

que permite uma acetalização controlada por cinética. Em relação ao controle termodinâmico do processo de acetalização, quando a acetona é utilizada como doador de carbonila, a dupla acetalização da glicose é realizada apenas na forma furanosídica, isso é provavelmente devido à orientação *trans* das hidroxilas na forma de piranose. No caso da reação controlada pela cinética da D-glicose, apenas o acetal com anel de seis membros é observado (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

Figura 15. Formação de diferentes acetais na reação de acetalização, devido ao controle cinético e termodinâmico.



Fonte: (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

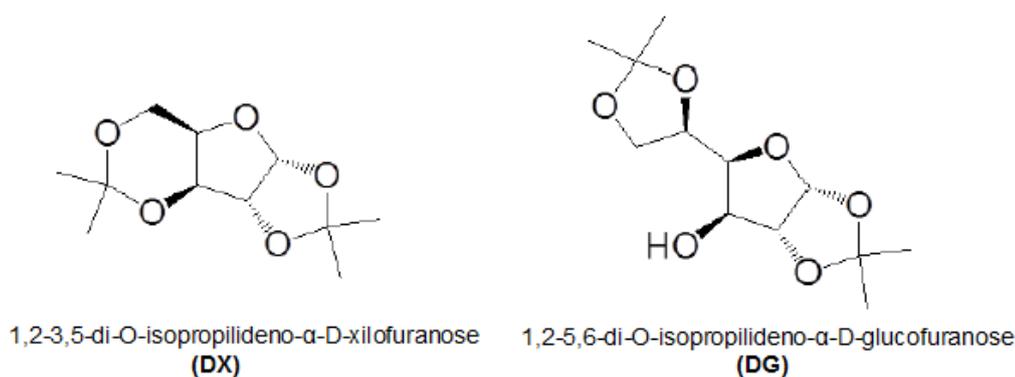
No entanto, o cenário ideal referente ao conceito apresentado aqui é a formação dos acetais isopropilidênicos das diferentes substâncias poliméricas presentes na biomassa. Tal cenário implica uma despolimerização completa e a acetalização dos grupos hidroxila, processos que são desafiados pela natureza complexa dos diferentes tipos de biomassa e pela natureza das substâncias poliméricas.

1.4.2 Produção do biopetróleo

Com todas essas questões em mente, o grupo de pesquisa do LaCES se moveu para o estudo da acetalização de carboidratos do bagaço de cana-de-açúcar em um processo do tipo *one-pot*. Para se obter o composto isopropilidênico que serviria como ponte para este processo, utilizou-se a acetona como doador de carbonila, e a condição de reação inicialmente estudada foi baseada nas reações de acetalização de carboidratos monoméricos (monossacarídeos) na literatura, onde foram utilizadas quantidades de ácido (ácido sulfúrico)

em acetona à temperatura ambiente (COOK et al., 2012; KAKITSUBATA et al., 2016). Destes primeiros experimentos, não foi possível obter os acetais isopropilidênicos. Porém, aumentando a temperatura até à temperatura de refluxo, resultou em um óleo castanho-amarelado que continha os desejados acetais isopropilidênicos, principalmente a partir da D-xilose e D-glicose. Sendo assim, o 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose ($C_{11}H_{18}O_5$, DX) e o 1,2:5,6-di-O-isopropilideno- α -D-glicofuranose ($C_{12}H_{20}O_6$, DG) foram os compostos acetais isopropilidênicos majoritários identificados no biopetróleo (BATALHA et al., 2014) e as suas estruturas estão apresentadas na Figura 16. Também se observou a formação do monoacetal isopropilidênico da xilose, ou seja, o 1,2-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose ($C_8H_{14}O_5$, MX).

Figura 16. Estrutura dos dois compostos majoritários identificados no biopetróleo.



Fonte: (PINTO; MIRANDA; PEREIRA, 2017).

A identificação dos componentes presentes no bio-óleo é difícil, dada a grande variedade de compostos. Mesmo assim, muitos compostos foram identificados usando técnicas como a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (GARRETT et al., 2015). Assim, utilizando um método específico a partir dessa técnica para analisar os acetais isopropilidênicos, foi possível obter um melhor entendimento das variáveis da reação e da composição do biopetróleo. Tal como esperado, alterando as condições de reação como a temperatura, tempo de reação e a quantidade de ácido, obtiveram-se diferentes composições, como se pode observar na Tabela 6.

Tabela 6. Composição dos diferentes biopetróleos produzidos.

Biopetróleo	tempo reação (h)	Temperatura (°C)	Ácido (%v/v)	DX (%)	DG (%)	MX (%)
BO1	2	90	14	22,8	6,4	7,5
BO2	3	90	14	34,2	6,3	8,5
BO3	3	90	7	28,7	5,6	7,7
BO4	2	120	14	54,0	4,4	1,1
BO5	1	120	14	41,0	5,7	2,6
BO6	0,5	120	14	39,1	6,2	2,3

Fonte: (BATALHA et al., 2014).

O facto de o DX ser o composto majoritário em todas as amostras de biopetróleo (Tabela 6), e ainda ser relativamente solúvel em diversos hidrocarbonetos (neste caso, o n-hexano foi escolhido como careador do DX), o mesmo foi escolhido como molécula representativa do biopetróleo para os testes catalíticos de hidroprocessamento. Dessa forma, será possível prever como o biopetróleo se irá converter em condições de hidroprocessamento. Outra questão a ter em conta é a utilização destes acetais como plataformas químicas, tal como discutido no capítulo 1.2.1.2, tornando-se em mais um novo tipo de plataforma química a partir de biomassa lignocelulósica, mais especificamente a partir dos açúcares derivados da mesma. A hipótese de obter uma variedade de produtos a partir destes acetais isopropilidênicos, tais como, hidrocarbonetos saturados e insaturados, lineares e com ramificações, aplicáveis nos mais diversos tipos de indústria, como a petroquímica, constitui um forte indício de que é possível produzir compostos com propriedades de combustível, na faixa de gasolina até diesel, a partir de uma carga verde.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo a obtenção de hidrocarbonetos verdes de alto valor agregado para serem utilizados como combustível a partir da hidroconversão do acetal isopropilidênico da xilose.

2.1 Objetivos específicos

Destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- Preparo de catalisadores específicos de hidrocessamento;
- Caracterização dos catalisadores por técnicas sistemáticas;
- Realização de testes em um reator de leito fixo para validação da unidade e seleção do catalisador mais promissor para a hidroconversão do DX;
- Realização de testes em reator em batelada para validação da unidade, usando uma maior quantidade de carga;
- Identificação e quantificação dos produtos líquidos e gasosos e da quantidade de coque formado;
- Análise de parâmetros reacionais, no caso dos testes em batelada, como razão carga/catalisador, tipo de catalisador (monometálico, bimetálico), efeito de mesoporosidade no suporte, com o objetivo de obter um maior rendimento em hidrocarbonetos de alto valor agregado.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Neste capítulo descreveram-se as metodologias experimentais utilizadas nas várias técnicas de caracterização dos catalisadores preparados neste trabalho.

3.1 Difração de raios X

As análises de difração de raios X (XRD) dos catalisadores preparados e respectivos suportes foram realizadas no laboratório LaCES da Universidade Federal do Rio de Janeiro em um equipamento Rigaku Ultima IV através do método de policristais. Este equipamento utiliza radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 0.15406$ nm), voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram realizadas com uma variação do ângulo 2θ entre 5° e 80° , usando um passo de $0,02^\circ$ com uma velocidade de $1^\circ.\text{s}^{-1}$. O tamanho dos cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer, equação 1 (LANGFORD; WILSON, 1978).

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{equação 1})$$

Onde,

- d: tamanho dos cristalitos (nm);
- K: constante que depende da forma das partículas (usada, 0,89);
- λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm);
- θ : ângulo de difração (radianos);
- B (2θ): largura na metade da meia altura do pico de difração (radianos).

3.2 Fisissorção de nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi realizada em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. A execução desta técnica envolveu uma etapa de degaseificação a uma temperatura de 250 °C durante 4 horas. A análise foi efetuada usando nitrogênio líquido.

A área específica e a área específica externa foram determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e t -plot, respectivamente. O diâmetro médio dos poros foi determinado a partir da isoterma de adsorção usando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). O volume total dos poros foi determinado a P/P_0 igual a 0,98 e o volume dos microporos pelo método t -plot.

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas no laboratório RECAT da Universidade Federal Fluminense.

3.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X

As análises de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) foram efetuadas no laboratório do CEMMA do Instituto Federal do Rio de Janeiro de Nilópolis, em um espectrômetro de modelo NEX-CG, incorporado com tubo de raios com ânodo de Pd e com potência de 5 kW. As análises foram realizadas em frascos apropriados para análises em vácuo. A massa de amostra utilizada em cada análise foi de aproximadamente 1 g.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL JSM-7100F e as amostras foram preparadas depositando-as em uma fita de carbono colocada no porta-amostras do microscópio.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL JEM-2100F com uma voltagem de aceleração de 200 kV. Antes da análise, as amostras foram sonicadas com álcool isopropílico, formando uma suspensão e

foram retiradas 2 ou 3 gotas que se pingaram em grades de cobre (300 mesh) com filme de carbono. Nas amostras que contêm cobre utilizaram-se grades de molibdênio (300 mesh) com filme de carbono. Para estimar o diâmetro médio das partículas metálicas dos catalisadores foi utilizado o software ImageJ1.48v e contaram-se cerca de 200 partículas por amostra.

Ambas as microscopias (SEM e TEM) foram realizadas no laboratório LaMAR/CAIPE da Universidade Federal Fluminense.

3.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas em um equipamento ThermoScientific modelo Escalab 250 XI. Utilizou-se uma radiação monocromática de $AlK\alpha$ com uma energia de 1486,6 eV e a uma pressão de 1×10^{-9} mbar. Primeiro, efetuou-se uma varredura para analisar qualitativamente os elementos presentes na superfície do catalisador usando uma energia de passo 100 eV e um passo de 1 eV. Para a análise elementar, o analisador foi executado com uma energia de passo de 25 eV e um passo de 0,05 eV. Os efeitos de carregamento nas amostras, durante as análises, foram minimizados utilizando *Flood gun*.

As análises de XPS foram realizadas no laboratório RECAT da Universidade Federal Fluminense.

3.6 Dessorção à temperatura programada de amônia

As análises de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. Antes das análises, procedeu-se à secagem das amostras a 150 °C com uma vazão de 25 mL.min⁻¹ de He por uma hora e depois as amostras foram reduzidas com H₂ (25 mL.min⁻¹) a 450 °C por 2 horas. Em seguida, as amostras foram purgadas com He a 450 °C por 30 min e depois arrefecidas a 70 °C e uma mistura de 10% NH₃/He com uma vazão de 30 mL.min⁻¹ foi admitida ao reator durante 30 min. Depois desta etapa, as amostras foram purgadas usando uma vazão de 25 mL.min⁻¹ de He por 1 hora com o objetivo de remover o

excesso de NH_3 . Por fim, sob fluxo de He, aqueceu-se a amostra desde $70\text{ }^\circ\text{C}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e acompanhou-se o perfil de dessorção do NH_3 usando um detector de condutividade térmica (TCD). A quantidade adsorvida de NH_3 ($\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) foi obtida pela integração dos picos de dessorção de NH_3 usando diretamente o software do equipamento onde foi realizado a análise.

3.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-PIR) foi realizada em um equipamento Nicolet iS50 no laboratório do grupo de catálise da Universidade Pedagógica e Tecnológica da Colômbia. O sistema consiste em um espectrômetro FT-IR equipado com uma célula de refletância difusa (Harrick Praying Mantis, HVC-DRP-4). Primeiro, procedeu-se à secagem das amostras a $350\text{ }^\circ\text{C}$ com uma vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He por uma hora. Em seguida, as amostras foram arrefecidas à temperatura ambiente e depois reduzidas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ com uma vazão de H_2 de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 2 h. A seguir à etapa de redução, as amostras foram purgadas com uma vazão de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He por 30 minutos, arrefecidas à temperatura ambiente e a esta temperatura, foi coletado um *background* (interferograma de referência). A adsorção de piridina foi realizada por 1 h. Após a adsorção da piridina, a fase gasosa foi removida sob uma vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He e um novo interferograma foi coletado à temperatura ambiente e comparado com o *background* de modo a se obter um espectro da piridina adsorvida. Em seguida, foram tirados espectros de dessorção de piridina a $50, 100, 150, 200, 250$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$. Para todas as amostras foi apresentado o espectro de dessorção de piridina a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

A quantidade de piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (SAB) e de Lewis (SAL) foi determinada a partir os coeficientes de extinção molar ou absorbtividade molar da adsorção de piridina e usando as equações 2 e 3, respetivamente (EMEIS C. A., 1993).

$$C(\text{SAB}) = \frac{1,88 \cdot \text{IA}(\text{B}) \cdot r^2}{w} \quad (\text{equação 2})$$

$$C(\text{SAL}) = \frac{1,42 \cdot \text{IA}(\text{L}) \cdot r^2}{w} \quad (\text{equação 3})$$

Onde,

- C(SAB,SAL): concentração de sítios ácidos de Brönsted ou Lewis;
- IA(B,L): integração da absorbância da banda de Brönsted ou Lewis (cm^{-1});
- r: raio do catalisador na célula (aproximadamente 0,81 cm);
- w: peso do catalisador na célula (aproximadamente 30 mg).

3.8 Termogravimetria

As análises de termogravimetria (TG) foram realizadas no laboratório LaCES da Universidade Federal do Rio de Janeiro em um equipamento TG-IRIS da Netzsch onde se introduziram cerca de 10 mg da amostra em cadinhos de alumina. Inicialmente aqueceu-se a amostra sob uma vazão de N_2 de 35 °C até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e a temperatura foi mantida a 250 °C durante 30 min. Após esse tempo, aqueceu-se a amostra até 700 °C mudando a atmosfera para ar sintético, mantendo a 700 °C durante mais 30 min.

4 HIDROPROCESSAMENTO EM REGIME CONTÍNUO

Neste capítulo, começou-se por apresentar os materiais e métodos experimentais utilizados na preparação dos catalisadores, na síntese do 1,2-3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX) e na unidade de leito fixo utilizada para os testes catalíticos em regime contínuo. Depois, apresentaram-se os resultados da caracterização dos catalisadores e respetiva discussão. E, por fim, apresentaram-se os resultados dos testes catalíticos, bem como a sua análise e discussão.

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Preparação de catalisadores

Prepararam-se catalisadores de Pd, com teor metálico nominal de 0,5% em massa, suportados em diferentes zeólitas. As zeólitas utilizadas foram a USY, Y, BEA e ZSM-5.

4.1.1.1 Suporte

As zeólitas usadas como suporte foram fornecidas pela empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS). Para se ativar as funções ácidas das zeólitas foi necessário realizar o processo de troca iônica onde os íons sódio foram substituídos por íons amônio provenientes de uma solução de sulfato de amônio. As etapas para esse procedimento foram as seguintes:

- 1) Transferir a amostra da zeólita (cerca de 25g) para um balão de 1 L;
- 2) Adicionar 20 mL de uma solução 1 mol.L⁻¹ de sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] para cada grama de zeólita;
- 3) Reação durante 1 hora em um banho termostatizado a 70 °C e sob agitação mecânica.
- 4) Filtração a vácuo, lavando a amostra com cerca de 500 mL de água ultrapura a 70 °C para remoção dos íons amônio (NH₄⁺) não trocados;
- 5) Repetir as etapas 2, 3 e 4 mais três vezes.

Após este passo, seguiu-se a etapa de secagem da amostra, mantendo-a na estufa durante aproximadamente 12 h e a 120 °C para total evaporação do solvente, e em seguida, procedeu-se à calcinação na mufla a 450 °C durante 3 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Sendo assim, deu-se a seguinte denominação às zeólitas:

- Zeólita Y *Ultra Stable* na forma ácida com SAR 6– HUSY;
- Zeólita Y na forma ácida com SAR 5 – HY;
- Zeólita Beta na forma ácida com SAR 14– HBEA;
- Zeólita Socony Mobil na forma ácida com abertura de poros de 5 angstrom (Å) com SAR 23– HZSM-5.

Note que o valor da razão sílica e alumina (SAR) molar vinham na especificação fornecida pela PETROBRAS, pelo que é um valor nominal.

4.1.1.2 Impregnação do metal no suporte

A adição do paládio ao suporte foi realizada usando o método de impregnação seca, também chamada por impregnação ao ponto incipiente.

A adição foi realizada por meio de uma solução aquosa do sal precursor do metal. Neste trabalho, utilizou-se o nitrato de paládio(II) diidratado [Pd(NO₃)₂.2H₂O, VETEC]. A solução do sal precursor foi preparada de modo a se obter um teor nominal metálico de 0,5% em massa. Os cálculos efetuados encontram-se no Apêndice A. Após a impregnação, a amostra foi mantida na estufa durante aproximadamente 12 horas e a 120 °C para total evaporação do solvente, neste caso, água destilada. A amostra foi posteriormente calcinada na mufla a 450 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Aos catalisadores foi dada a seguinte denominação: Pd/HUSY, Pd/HY, Pd/HBEA e Pd/HZSM-5.

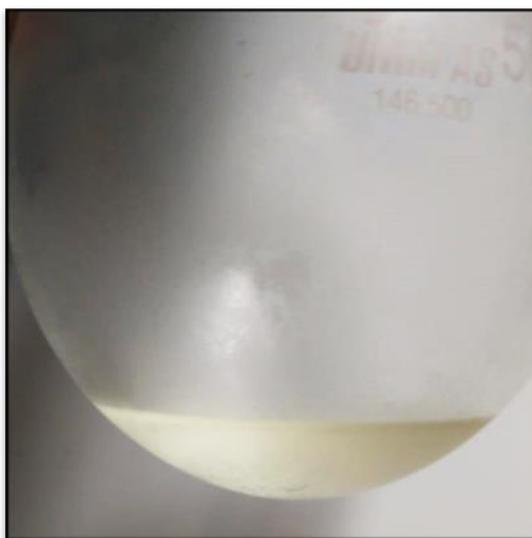
4.1.2 Síntese do DX

De um modo geral, a síntese do 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX) envolve uma dupla adição de um diol à acetona protonada, de acordo com o mecanismo

reacional genérico (FERREIRA; SILVA; PERRONE, 2001) apresentado na Figura 14 no subcapítulo 1.4.1.

Para a síntese do DX (BATALHA et al., 2017) preparou-se, inicialmente, uma mistura de 25 g de xilose-D (+) puríssima [$\geq 99\%$ p.a., *VETEC*] com 500 mL de acetona [C_3H_6O , 99,5% p.a., *ISOFAR*]. Em seguida, a mistura foi colocada em um balão de 1 L sob agitação, com o auxílio de um agitador mecânico e apoiado em um recipiente com gelo. Depois, adicionaram-se 20 mL de ácido sulfúrico [H_2SO_4 , 95-99% p.a., *VETEC*] gota a gota para que não ocorram mudanças de temperatura. Assim que todo o ácido foi adicionado, deu-se início à reação durante 4 h, mantendo a agitação. Depois das 4 h, neutralizou-se a mistura usando uma solução saturada de hidróxido de sódio [$NaOH$, 97% p.a., *VETEC*]. Esta solução foi adicionada cuidadosamente à mistura no balão, até pH 7. Após a neutralização, a solução foi filtrada, o resíduo foi lavado com acetona e depois, evaporou-se a acetona em um rotaevaporador. Para remoção da água, utilizou-se aproximadamente 200 mL de acetato de etila [$C_4H_8O_2$, 99,5% p.a., *VETEC*] e separou-se a fase orgânica da aquosa em um funil de separação. Neste passo, para facilitar a separação das fases, adicionou-se um pouco de água destilada. Separada a fase aquosa, a fase orgânica foi submetida a evaporação a pressão reduzida para eliminação do acetato de etila. O resíduo desta última etapa (uma emulsão levemente amarela), foi então lavado com n-hexano [C_6H_{14} , 99% p.a., *VETEC*] separando-se o monoacetal (MX) do acetal (DX). O n-hexano foi evaporado a pressão reduzida e o DX foi obtido sob a forma de um óleo viscoso translúcido, como se pode observar na Figura 17.

Figura 17. DX produzido pela referida síntese.

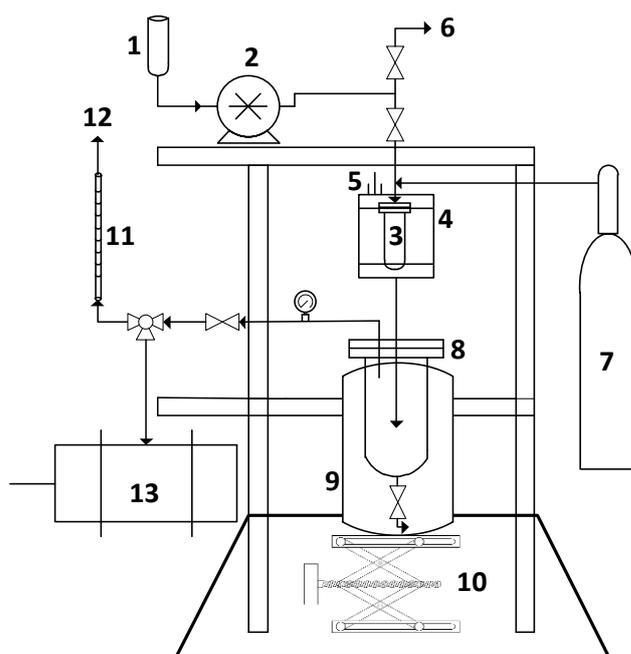


O rendimento médio de DX foi cerca de 50% em relação à massa de xilose, portanto, cerca de 12,5g. Após cada síntese, uma amostra de DX em n-hexano foi injetada no GC-MS para se verificar a sua pureza.

4.1.3 Unidade de testes em leito fixo

O hidrocessamento do DX e do n-hexano em regime contínuo foi realizado em uma unidade de leito fixo que se encontra esquematizada na Figura 18.

Figura 18. Esquema da unidade de leito fixo.



Legenda: 1- Carga; 2- Bomba HPLC; 3- Reator; 4- Forno; 5- Termopar; 6-Purga; 7- Cilindro de gás; 8- Condensador; 9- Recipiente; 10- Suporte elevador; 11- Bolhômetro; 12- Vent; 13- Micro-GC.

Fonte: O autor, 2019.

Antes de se explicar como foram realizados os testes na unidade de leito fixo é importante definir alguns pontos. Foram realizados, inicialmente, alguns testes que estão explicados na Tabela 41 do Apêndice B. Desses testes foram tiradas algumas conclusões. Em primeiro lugar, verificou-se que era necessário usar uma carga de 20%DX/n-hexano para não ocorrer cristalização do DX e entupimento das linhas da unidade. Mesmo após pré-aquecer a

linha entre a bomba e o reator a 50 °C não foi possível bombear a mistura de 30%DX/n-hexano, no entanto, manteve-se o pré-aquecimento da linha. Para além disso também se verificou que era necessário fornecer um pouco de pressão antes da bomba (2) para ser possível bombear a mistura de 20%DX/n-hexano quando a unidade estava pressurizada. Para isso, criou-se um recipiente (cilindro de aço inoxidável) onde se colocou a amostra e a extremidade superior desse cilindro foi conectada ao nitrogênio da rede com uma pressão máxima de 5 bar.

Para se realizarem estes testes, carregou-se o reator (3) de leito fixo de 15 mL com 1 g de catalisador coberto com lã de quartzo e preenchido com esferas de vidro para melhor dispersão da carga. Em seguida, pressurizou-se a unidade até aproximadamente 30 bar H₂, de modo a se fazer um teste de vazamento. Após o teste de vazamento, a unidade foi despressurizada e aumentou-se a temperatura do forno (4) desde a temperatura ambiente até 450 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob vazão de N₂. Atingida essa temperatura, deu-se início à etapa de redução, que ocorreu durante 1 hora, sob uma vazão de cerca de 50 mL.min⁻¹ de H₂. Entretanto, durante a redução do catalisador, a carga (DX/n-hexano ou n-hexano puro) foi transferida para um recipiente (1) a uma pressão de 5 bar e em atmosfera inerte de N₂. Essa pressão antes da bomba tem como função atenuar a pressão que será exercida na bomba HPLC (2) aquando da reação. Após a etapa de redução, a temperatura do reator foi reduzida até 350 °C sob fluxo de N₂. Atingida essa temperatura, alterou-se a atmosfera para H₂, fornecendo uma pressão de 50 bar de H₂. A carga foi admitida ao reator através de uma bomba HPLC (Waters modelo 515) sob uma vazão de 0,15 mL.min⁻¹ (LHSV² de 0,6 h⁻¹). A reação decorreu durante 2 horas, com uma vazão de 100 mL.min⁻¹ de H₂. O volume morto determinado foi de 0,5 mL.

Os produtos de reação dividem-se em gasosos, líquidos e coque. Os produtos gasosos (CO, CO₂ e hidrocarbonetos até C₅) foram quantificados usando um Micro-GC (Agilent Technologies modelo 490) ao longo da reação. Os cálculos usados para a quantificação dos produtos gasosos encontram-se no Apêndice C.

Os produtos líquidos, tanto orgânicos como aquosos, foram obtidos por condensação (0°C) a partir de um condensador colocado à saída do reator. A massa da fração líquida foi determinada por pesagem do líquido recolhido na base do condensador. A fração orgânica foi analisada por um GC-MS (Agilent Technologies 7890A e 5975C) para identificação dos compostos presentes que foram quantificados usando um GC-FID (Agilent Technologies

² LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*) é a taxa de vazão volumétrica da carga relativa ao volume do reator ou leito catalítico, expresso em h⁻¹.

7890A acoplado com um detetor FID). Os produtos líquidos foram congelados a -20 °C e a fração aquosa gelada foi medida por pesagem após separação da fração orgânica. A massa (% m/m) de líquido e gás foram calculados a partir da divisão da massa de cada fração (líquida ou gasosa) pela massa de carga. Os cálculos usados para a quantificação dos produtos líquidos e do n-hexano encontram-se no Apêndice D.

O coque foi quantificado por análise termogravimétrica (TG). O rendimento (g) em coque foi estimado tendo em conta a percentagem de perda de massa referente ao coque e a massa de catalisador, como se pode observar na equação 4.

$$\text{Rendimento de coque (g)} = \frac{\text{massa}_{\text{catalisador}}}{100 - \% \text{coque}_{\text{TG}}} - \text{massa}_{\text{catalisador}} \quad (\text{equação 4})$$

A conversão (%), seletividade (%), rendimento (% m/m) e distribuição de produtos (% m/m) foram calculados pelas seguintes expressões:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(\text{massa}_{\text{reagente}})_{\text{inicial}} - (\text{massa}_{\text{reagente}})_{\text{final}}}{(\text{massa}_{\text{reagente}})_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{equação 5})$$

$$\text{Seletividade do produto } i \text{ (\%)} = \frac{\text{Área}_{\text{FID ou Micro-GC do produto } i}}{\text{Área}_{\text{FID ou Micro-GC dos produtos}}} \times 100 \quad (\text{equação 6})$$

$$\text{Rendimento do produto } i \text{ (\% m/m)} = \frac{\text{massa do produto } i \text{ (g)}}{\text{massa}_{\text{carga}} \text{ (g)}} \times 100 \quad (\text{equação 7})$$

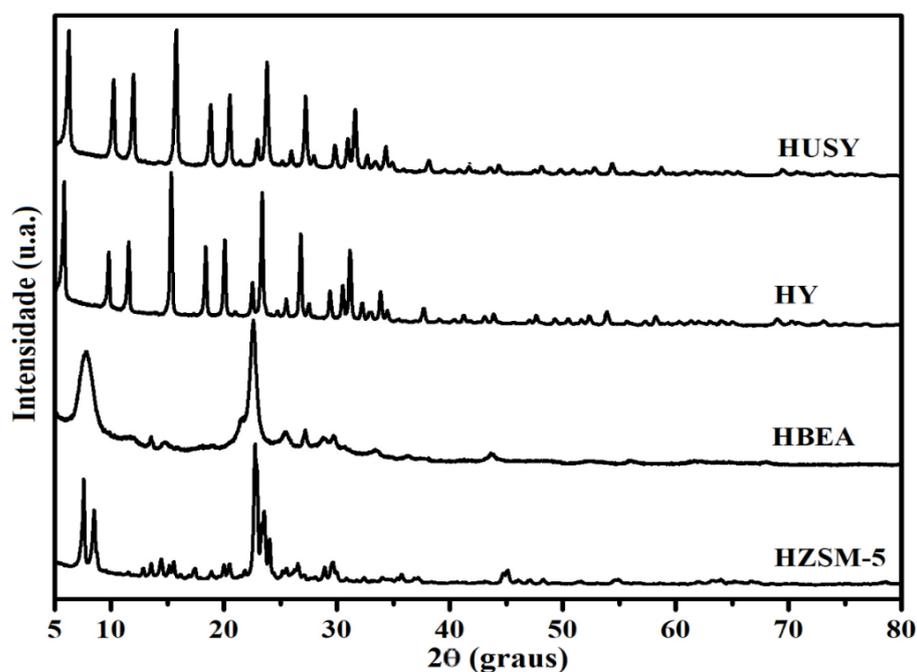
$$\text{Distribuição de produtos (\% m/m)} = \frac{\text{massa}_{\text{produto } i} \text{ (g)}}{\text{massa}_{\text{produtos total}} \text{ (g)}} \times 100 \quad (\text{equação 8})$$

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X (XRD) foi utilizada para se analisar a estrutura cristalina, identificar as fases cristalinas e para a determinação do tamanho de cristalitos das amostras. Na Figura 19 apresentam-se os difratogramas das zeólitas usadas como suporte.

Figura 19. Difratogramas das zeólitas usadas como suporte.

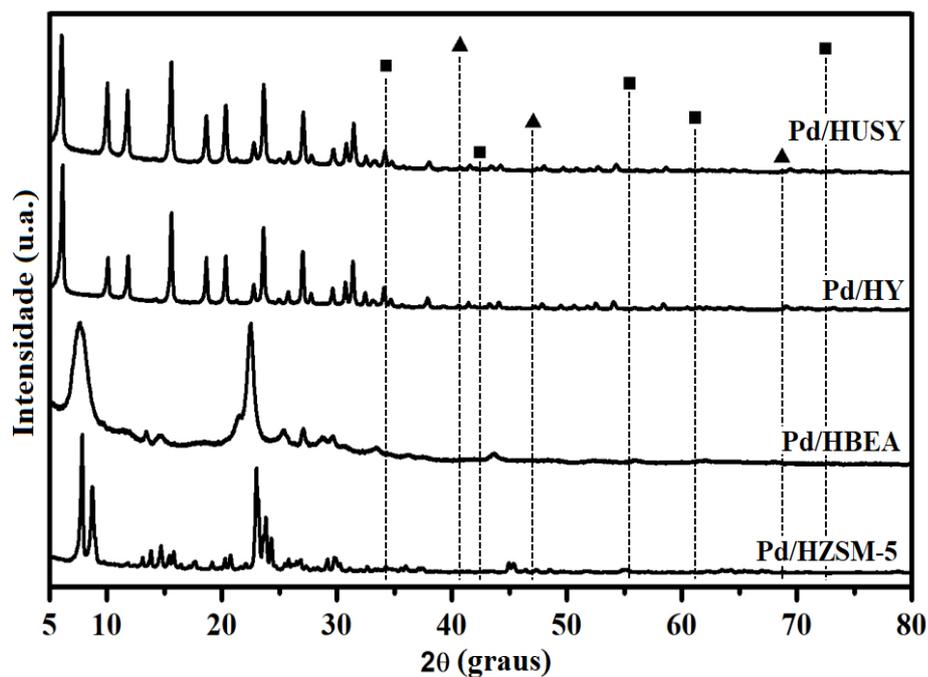


Fonte: O autor, 2019.

A partir de dados da literatura (TREACY; HIGGINS, 2001), todas as zeólitas exibiram picos característicos das mesmas, mostrando que a estrutura cristalina não se degradou após a troca iônica com sulfato de amônio. O pico em 2θ igual a 6° é característico do plano (111) de zeólitas do tipo FAU e está bem identificado nas amostras HUSY e HY. Em relação à zeólita HBEA, o pico largo entre $7-9^\circ$ indica que a amostra é composta de dois polimorfos beta (A e B) (BATALHA et al., 2012). Comparando os picos desta amostra com as das outras observa-se que os da HBEA estão menos definidos, o que é típico de cristalitos nanométricos (CAMBLOR; CORMA; VALENCIA, 1998). Quanto à zeólita HZSM-5 os picos a 8° e 23°

dizem respeito aos planos (011) e (051) deste tipo de zeólitas. Na Figura 20 apresentam-se os difratogramas dos catalisadores de paládio suportados em zeólitas.

Figura 20. Difratogramas dos catalisadores de Pd.



Legenda: ■-PdO; ▲-Pd.

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Figura 20 e comparando com a Figura 19 é possível concluir que os difratogramas correspondem ao que era esperado para cada tipo de zeólita. Isto evidencia que a estrutura cristalina do suporte se manteve preservada com a adição do paládio. Para além disso, não são observáveis os picos relativos ao paládio (JCPDS 46-1043) ou óxido de paládio (JCPDS 41-1107), devido à provável boa dispersão deste no suporte e/ou ao baixo teor metálico (0,5% em massa), possivelmente abaixo do limite de deteção do equipamento utilizado nesta técnica (<4 nm) (ECHEANDIA et al., 2014). O tamanho dos cristalitos foi calculado usando a equação de Scherrer para o pico de maior intensidade e os resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Pico de maior intensidade e tamanho do cristalito (d_c) da zeólita.

Catalisador	Pico (2θ)	d_c (nm)
Pd/HUSY	6,18	33,2
Pd/HY	6,16	38,3
Pd/HBEA	7,67	6,4
Pd/HZSM-5	7,86	24,5

Fonte: O autor, 2019.

O tamanho dos cristalitos das zeólitas variou entre 6 a 40 nm e segue a seguinte ordem: Pd/HBEA < Pd/HZSM-5 < Pd/HUSY ~ Pd/HY.

4.2.2 Fisissorção de nitrogênio

Foram realizadas análises de fisissorção de nitrogênio para se determinar as propriedades texturais das amostras. Assim, na Tabela 8 apresentam-se os resultados referentes às propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores, ou seja, área específica (S_{BET}) e área específica externa (S_{ext}), do volume total de poros (V_p), do volume de microporos (V_{micro}) e do diâmetro médio dos poros (d_p).

Tabela 8. Propriedades texturais dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	d_p (nm)
HUSY	651	64	0,37	0,27	12,9
Pd/HUSY	633	66	0,39	0,26	13,4
HY	692	<i>n.d.</i>	0,30	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Pd/HY	684	82	0,30	0,24	5,2
HBEA	653	221	0,75	0,20	15,5
Pd/HBEA	645	235	0,87	0,17	15,7
HZSM-5	394	118	0,21	0,12	4,1
Pd/HZSM-5	378	137	0,21	0,10	4,5

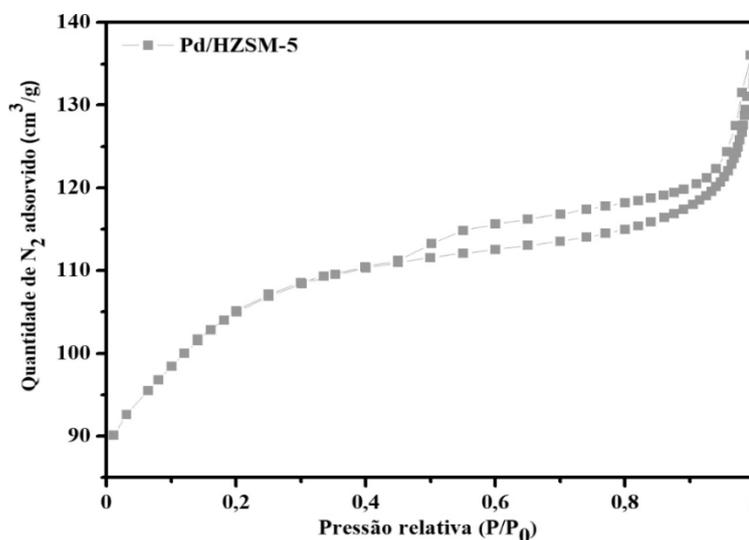
Fonte: O autor, 2019.

Antes de analisar a Tabela 8, é importante referir que as diferenças nas propriedades texturais entre os tipos de zeólitas recaem principalmente na diferença entre as suas estruturas (*framework*) e na morfologia dos cristais e que a adição de paládio não alterou as suas propriedades texturais.

Dessa forma, pela Tabela 8, verifica-se que a área específica e volume de microporos é superior nos catalisadores de paládio suportados em zeólitas do tipo BEA e FAU (Y e USY), estando diretamente relacionado com a sua maior abertura de anel, ou seja, composta por 12 membros. A zeólita ZSM-5, por sua vez, apresenta uma abertura de anel composta por apenas 10 membros pelo que explica a sua menor área específica. Em relação à área específica externa, os seus valores estão ligados ao tamanho do cristalito da zeólita (Tabela 7 do subcapítulo 4.2.1), sendo que menor tamanho de cristalito leva a uma maior área específica externa. Em relação ao volume de poros, este encontra-se entre valores de 0,2 e 0,4 cm³.g⁻¹ para todos os catalisadores exceto para o Pd/HBEA. O maior volume de poros neste último catalisador está relacionado com o volume intercrystalino mesoporoso, que é típico de zeólitas nanocristalinas (BATALHA et al., 2013). Observando os valores dos diâmetros médios dos poros dos catalisadores, é possível afirmar que todos apresentam valores típicos de mesoporosidade (entre 2 e 50 nm). Esta mesoporosidade está provavelmente associada ao tratamento térmico da amostra (ECHEANDIA et al., 2014).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores de paládio estão apresentadas nas Figuras 50, 51 e 52 do Apêndice E. Como referência, apresentam-se na Figura 21 as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador Pd/HZSM-5.

Figura 21. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador Pd/HZSM-5.

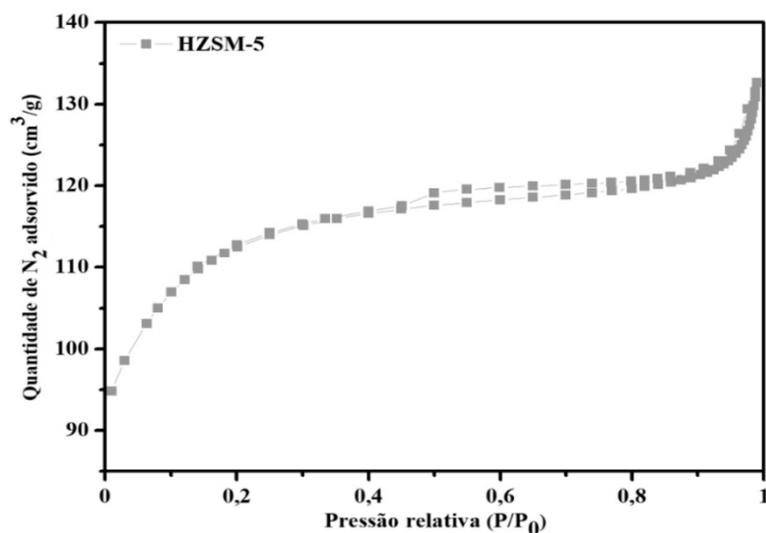


Fonte: O autor, 2019.

Observando a Figura 21, é possível concluir que os catalisadores apresentaram um perfil próprio de isotermas do tipo I (b) com histerese H4, típico de poros semelhantes a pequenas fendas (THOMMES et al., 2015). A isoterma praticamente horizontal entre pressão relativa de 0,2 a 0,8 é característica de materiais idealmente microporosos, mas é possível observar alguma mesoporosidade, devido à curva a pressão relativa a partir de 0,8.

Em relação aos suportes estes apresentaram isotermas de adsorção e dessorção de N_2 semelhantes ao respectivo catalisador. No entanto, como referência, apresentam-se na Figura 22 as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita HZSM-5.

Figura 22. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita HZSM-5.



Fonte: O autor, 2019.

4.2.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) foi utilizada para se determinar a composição elementar dos catalisadores e determinar a razão sílica/alumina (SAR) molar. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Teor metálico (% m/m) e SAR molar nominal e determinado por XRF dos catalisadores de Pd.

Amostra	% Pd_{nominal}	% Pd_{exp}	SAR_{nominal}	SAR_{exp}
Pd/HUSY	0,50	0,40	6	4,9
Pd/HY	0,50	0,41	5	4,3
Pd/HBEA	0,50	0,45	14	16,2
Pd/HZSM-5	0,50	0,52	23	18,8

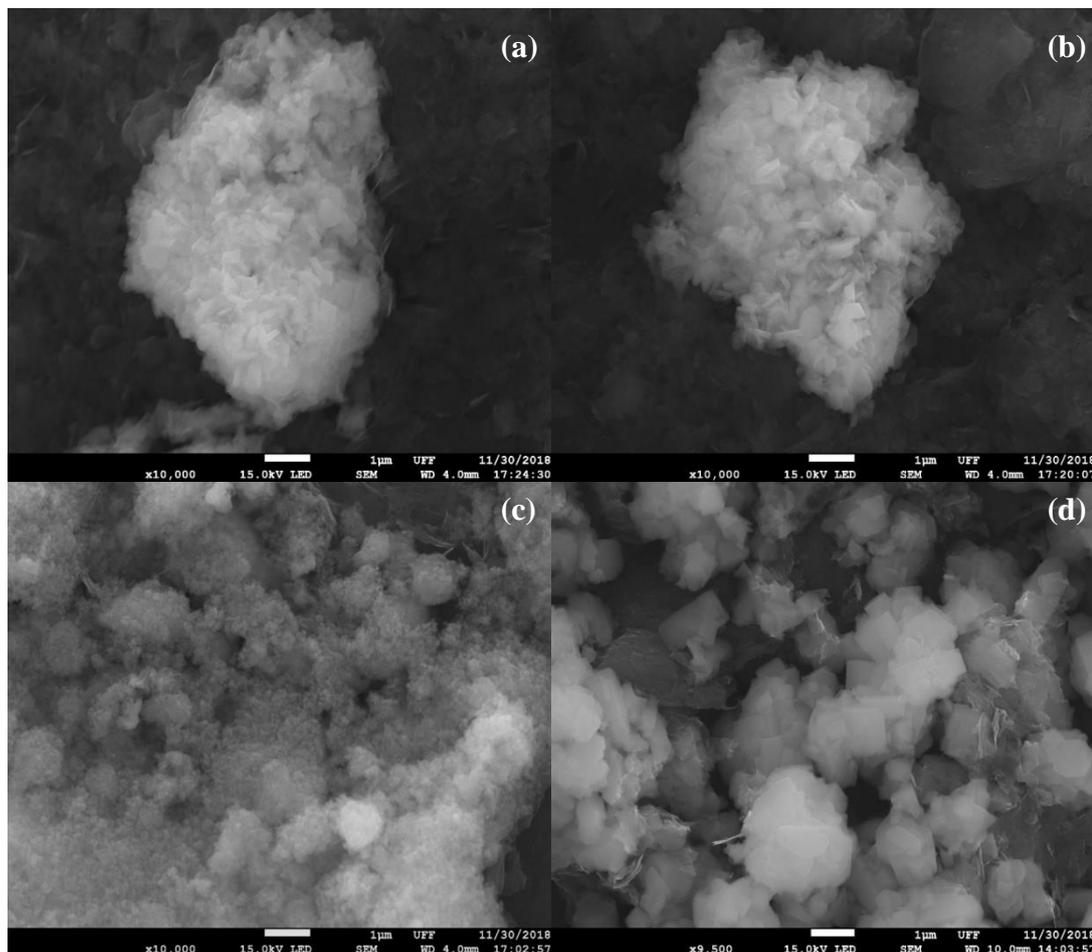
Fonte: O autor, 2019.

É possível observar que os valores da quantidade de paládio e de SAR molar na amostra estão próximos do esperado.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para se avaliar a morfologia das amostras foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM). As imagens SEM dos catalisadores calcinados de Pd/HUSY, Pd/HY, Pd/HBEA e Pd/HZSM-5 encontram-se na Figura 23.

Figura 23. Imagens SEM a 1 μm do catalisador (a) Pd/HUSY, (b) Pd/HY, (c) Pd/HBEA e (d) Pd/HZSM-5.

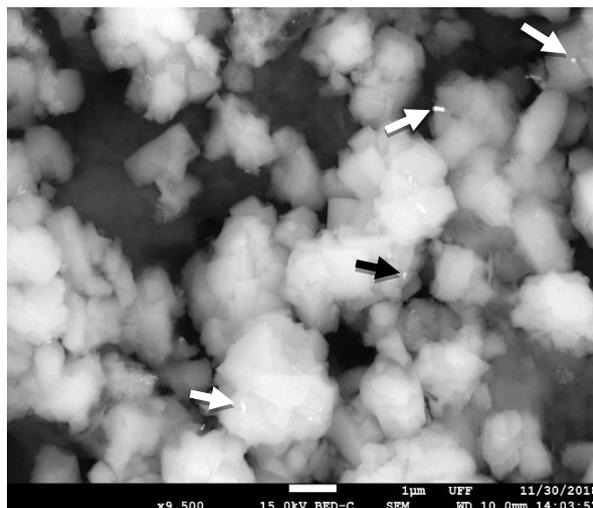


Fonte: O autor, 2019.

Por observação da Figura 23 (a) e (b), verificou-se que as amostras com zeólita do tipo FAU apresentaram cristallitos com forma esférica e irregulares. Pela morfologia do catalisador Pd/HBEA, Figura 23 (c), é possível observar que esta é composta por partículas que variam bastante em termos de tamanho e de forma. Pela Figura 23 (d) verifica-se que a morfologia da amostra se assemelha a esferas irregulares com camadas ou placas de superfície plana.

Na Figura 24 encontra-se uma imagem do catalisador Pd/HZSM-5 obtida com um detector de elétrons retroespalhados que possibilita uma melhor identificação da topologia e composição da amostra. Pela imagem é possível observar partículas de paládio, identificadas pelas setas.

Figura 24. Imagens SEM a 1 μm do catalisador Pd/HZSM-5.



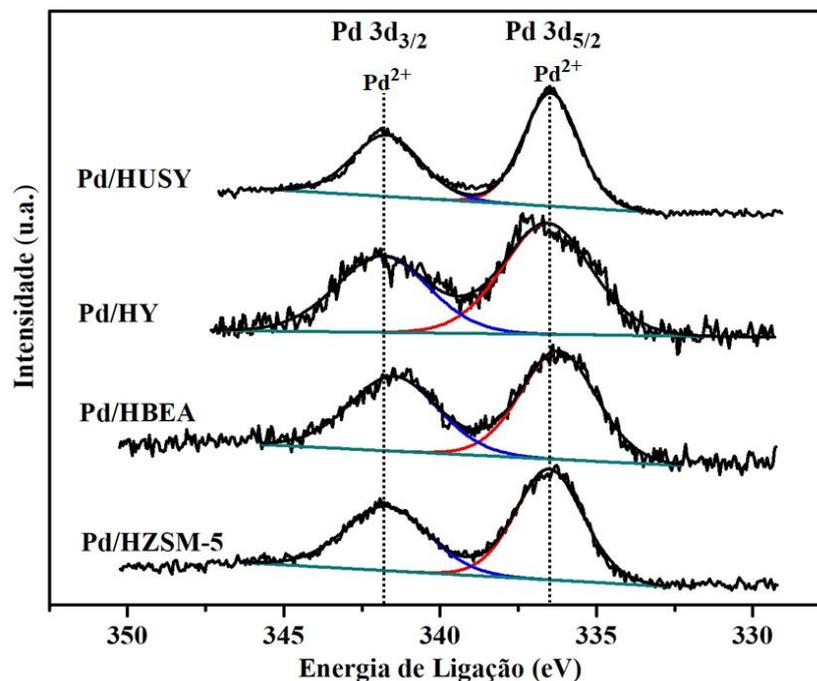
Fonte: O autor, 2019.

4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

De modo a se determinar a distribuição elementar na superfície das amostras e também do estado químico do paládio, foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Na Figura 25 apresentam-se os espectros do Pd 3d obtidos para os catalisadores em estudo após calcinação.

Segundo dados da literatura do espectro do Pd 3d, as bandas a cerca de 335 e 340 eV são atribuídas a Pd⁰ para o espectro do Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2}, respectivamente. As bandas a 337 e 342 eV são atribuídas a Pd(II) para o espectro do Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2}, respectivamente (URBÁN et al., 2015). Pela análise da Figura 25, observaram-se apenas as bandas características do Pd(II). Estes resultados estão de acordo com a preparação dos catalisadores para a análise de XPS, visto que estes não foram reduzidos antes da análise.

Figura 25. Espectros de XPS do Pd 3d dos catalisadores de Pd.



Fonte: O autor, 2019.

Contudo, o principal objetivo foi relacionar a quantidade de paládio presente na superfície de cada uma das amostras. Assim, foram calculadas as áreas obtidas e as respectivas correções de acordo com o fator de sensibilidade para cada elemento. Na Tabela 10, encontram-se as percentagens atômicas dos compostos na superfície do catalisador e suas razões atômicas.

Tabela 10. Percentagem atômica dos compostos na superfície dos catalisadores de Pd e razões atômicas Si/Al e Pd/Si dos catalisadores de Pd.

Composto	Pd/HUSY	Pd/HY	Pd/HBEA	Pd/HZSM-5
Al	17,8 %	14,1 %	6,6 %	7,3 %
Si	26,3 %	28,9 %	34,1 %	33,4 %
Pd	0,3 %	0,1 %	0,4 %	0,3 %
Razões atômicas				
Si/Al	1,5	2,1	5,2	4,6
Pd/Si ($\times 10^{-3}$)	11,6	2,5	11,7	8,4

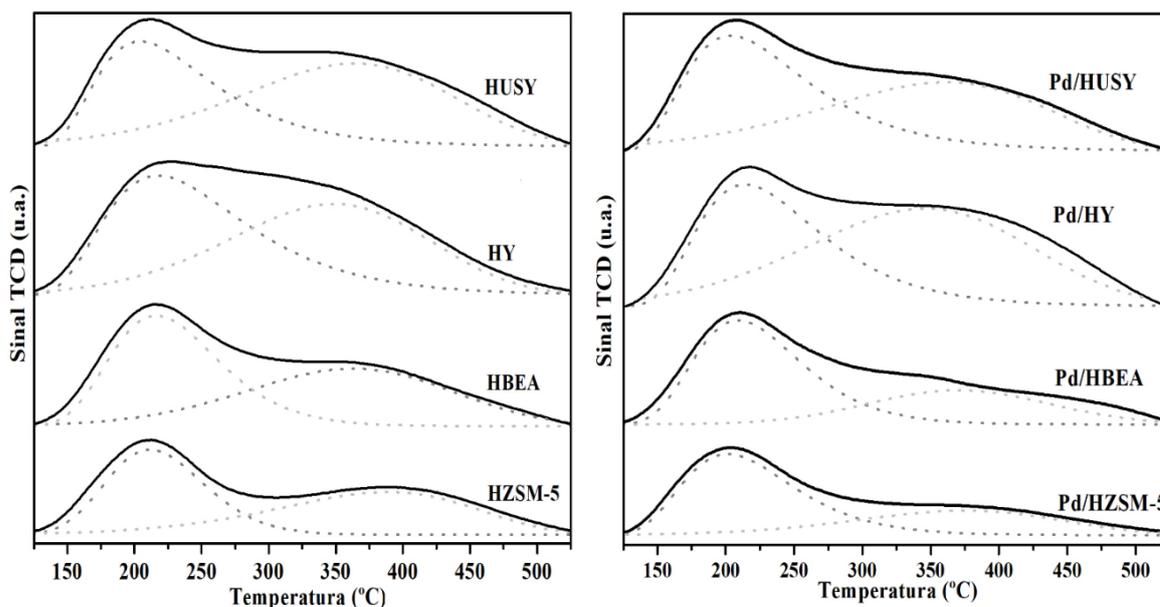
Fonte: O autor, 2019.

Pela percentagem atômica de Pd é possível verificar que os catalisadores Pd/HUSY, Pd/HBEA Pd/HZSM-5 apresentaram quantidades semelhantes de Pd na superfície. Em relação ao Pd/HY, este foi o que apresentou uma menor percentagem de Pd na superfície.

4.2.6 Dessorção à temperatura programada de amônia

De modo a se avaliar a densidade e força dos sítios ácidos das amostras em estudo foi realizada a técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃). Na Figura 26 apresentam-se os perfis de TPD-NH₃ dos suportes e dos catalisadores de paládio.

Figura 26. Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.



Fonte: O autor, 2019.

Todas as amostras apresentaram duas regiões de dessorção de NH₃. A partir da deconvolução dos perfis, usando a distribuição log-normal, é possível observar um pico abaixo de 300 °C e outro acima de 300 °C. O primeiro e o segundo pico estão associados à dessorção de NH₃ que foi adsorvido em sítios ácidos fracos e fortes, respetivamente. Em relação aos sítios ácidos fortes, estes são atribuídos a sítios ácidos fortes de Brönsted e Lewis. No entanto, a atribuição dos sítios ácidos fracos é mais incerta. No caso de zeólitas, três possibilidades foram discutidas. Assim, o pico a baixas temperaturas pode estar associado à

dessorção a partir de grupos silanóis fracamente ácidos, sítios ácidos fracos de Lewis e à perda da ligação de hidrogênio do NH_3 formando cátions NH_4^+ (LÓNYI; VALYON, 2001).

Na Tabela 11 encontram-se detalhadas as temperaturas dos dois picos de dessorção de NH_3 .

Tabela 11. Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos picos de dessorção de NH_3 dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.

Amostra	T_{Pico 1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{Pico 2} ($^{\circ}\text{C}$)
HUSY	204	363
HY	215	348
HBEA	215	364
HZSM-5	211	391
Pd/HUSY	203	360
Pd/HY	215	346
Pd/HBEA	210	371
Pd/HZSM-5	203	379

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Tabela 11, é possível observar que a temperatura do primeiro pico é semelhante para todas as amostras e que este se encontra entre 200 e 215 $^{\circ}\text{C}$. No entanto, o segundo pico apresenta uma maior variação na temperatura, estando entre 348 e 391 $^{\circ}\text{C}$ para os suportes e entre 346 e 379 $^{\circ}\text{C}$ para os catalisadores de paládio. Como a temperatura está diretamente relacionada com a força dos sítios ácidos, a acidez das amostras com paládio segue a seguinte ordem: Pd/HZSM-5 > Pd/HBEA > Pd/HUSY > Pd/HY.

A intensidade dos picos está relacionada com a quantidade adsorvida de NH_3 . Assim, os picos foram integrados e determinou-se a quantidade adsorvida de NH_3 . Os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Apesar da textura das zeólitas ser diferente e apresentarem diferentes razões de Si/Al (Tabela 9 do capítulo 4.2.3), analisando a quantidade adsorvida de NH_3 apresentada na Tabela 12, pode-se afirmar que uma maior densidade de sítios ácidos recai em uma menor acidez.

Tabela 12. Quantidade adsorvida de NH₃ em sítios ácidos fracos e fortes dos catalisadores de Pd e respectivos suportes.

Amostra	Quantidade adsorvida de NH ₃ (mmol.g _{cat} ⁻¹)				Quantidade total adsorvida de NH ₃ (mmol.g _{cat} ⁻¹)
	Ácido fraco (<300 °C)	Variação (%)	Ácido forte (>300 °C)	Variação (%)	
	HUSY	0,90		1,21	
Pd/HUSY	0,98	8,9	1,09	-9,9	2,07
HY	1,29		1,32		2,61
Pd/HY	1,09	-15,5	1,14	-13,6	2,23
HBEA	0,82		0,80		1,62
Pd/HBEA	0,85	3,7	0,66	-17,5	1,51
HZSM-5	0,58		0,59		1,17
Pd/HZSM-5	0,70	20,7	0,38	-35,6	1,08

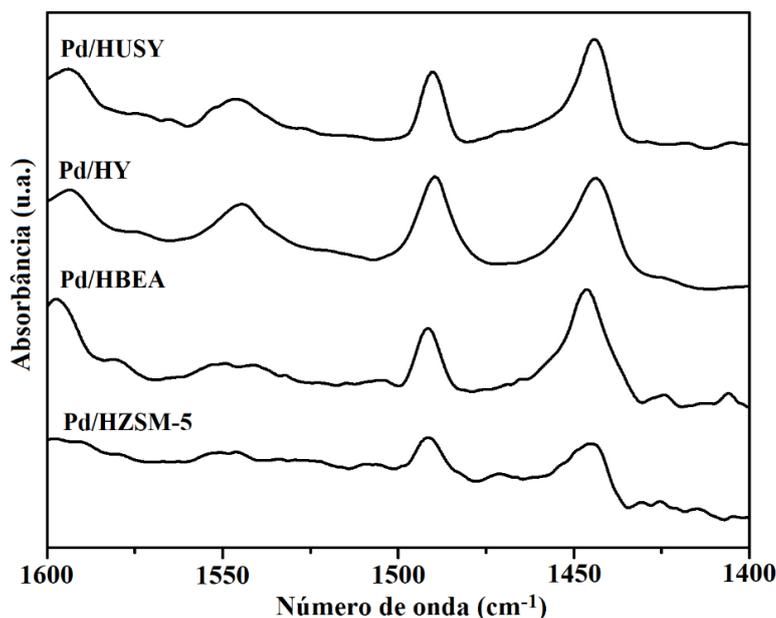
Fonte: O autor, 2019.

A quantidade adsorvida de NH₃ variou de 1,1 a 2,6 mmol.g_{cat}⁻¹. A amostra com HY apresentou o maior valor e a amostra com HZSM-5 o menor. Analisando as duas regiões de dessorção de NH₃, verificou-se que para os sítios ácidos fracos ocorreu um aumento na densidade de sítios ácidos entre suporte e catalisador de 3 a 17%, exceto para o HY. Neste caso, houve uma diminuição de 15,5%. Em relação aos sítios ácidos fortes, verificou-se uma diminuição de 10 a 35%. Esta diminuição está possivelmente relacionada com os sítios ácidos de Brønsted. A temperatura usada na redução das amostras (450 °C) pode ter tido um efeito de desidratação da amostra e o alumínio da rede (sítios ácidos de Brønsted) foi gradualmente liberado para a superfície, formando sítios ácidos de Lewis (HUMPHRIES; HARRIS; O'CONNOR, 1993).

4.2.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina

Para se avaliar a densidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, foi realizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina (FTIR-PIR). Na Figura 27 encontram-se os espectros obtidos para os catalisadores de paládio suportado em zeólitas.

Figura 27. Espectros FTIR-PIR dos catalisadores de Pd.



Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 27 é possível observar duas bandas características. A banda a 1550 cm^{-1} é atribuída à interação entre as moléculas de piridina e os sítios ácidos de Brönsted e a banda a 1450 cm^{-1} é atribuída à adsorção na superfície de sítios ácidos de Lewis. A banda no intervalo dessas duas bandas é o somatório dos dois tipos de sítios ácidos. Na Tabela 13 apresenta-se a quantidade de piridina adsorvida em sítios ácidos de Brönsted (SAB) e de Lewis (SAL) e a razão SAB/SAL.

Tabela 13. Quantidade adsorvida de piridina em sítios ácidos de Brönsted e de Lewis e a razão SAB/SAL dos catalisadores de Pd.

Amostra	Quantidade adsorvida de piridina ($\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$)		
	Lewis	Brönsted	SAB/SAL
Pd/HUSY	0,46	0,33	0,71
Pd/HY	0,74	0,60	0,81
Pd/HBEA	0,83	0,09	0,11
Pd/HZSM-5	0,20	0,02	0,10

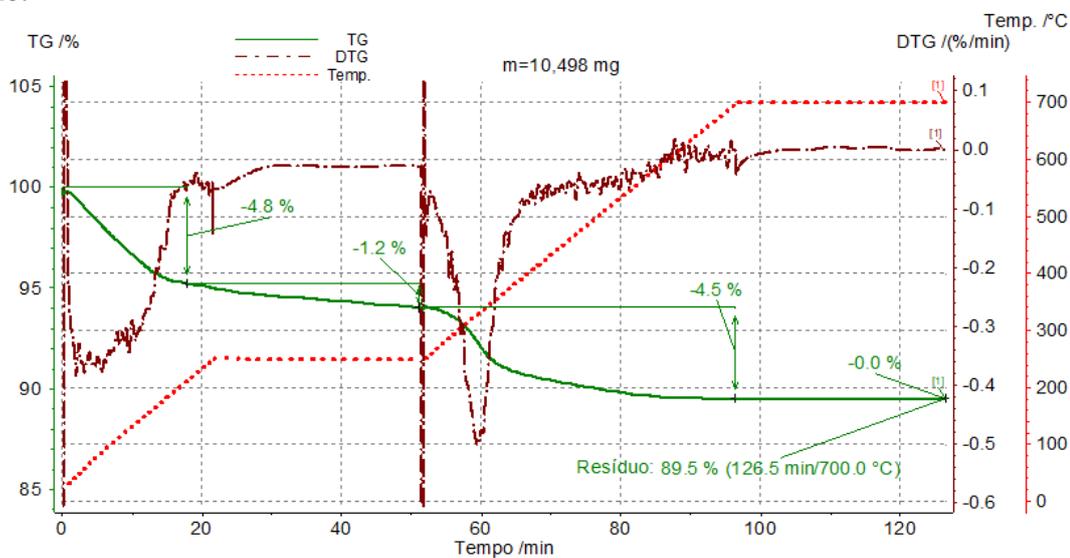
Fonte: O autor, 2019.

O catalisador Pd/HBEA foi o que apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis e o catalisador Pd/HZSM-5 foi o que apresentou uma menor quantidade. Em relação aos sítios ácidos de Brönsted, os catalisadores Pd/HBEA e Pd/HZSM-5 apresentaram quantidades quase inexistentes. Os catalisadores suportados em zeólita do tipo FAU são os que apresentaram uma maior razão SAB/SAL, contudo, todos apresentaram maiores quantidades de sítios ácidos de Lewis do que de Brönsted. As análises só com os suportes não foram realizadas, mas analisando o trabalho de Wang et al. (WANG et al., 2019) onde foram realizadas análises de FTIR-PIR de zeólitas puras com razões Si/Al similares às usadas neste trabalho, é possível observar que todas apresentaram densidades de SAB maiores e de SAL menores quando comparados aos catalisadores de paládio (Figura 27). Sabe-se que o óxido de paládio tem a capacidade de interagir com os SAB das zeólitas e as espécies de PdO_x bem dispersas podem produzir novos SAL (LOU et al., 2016). Este fenômeno poderia ajudar a explicar a razão de se observar uma maior densidade de SAL em relação a SAB. No entanto, as amostras foram reduzidas a 450 °C antes da análise e essa pode ser a explicação para estes resultados, tal como foi já sugerido nos resultados de TPD-NH₃. Para além da formação de SAL a partir do alumínio superficial, a acumulação destas espécies na superfície diminui a acessibilidade das moléculas de piridina a SAB nos poros das zeólitas (ISERNIA, 2013).

4.2.8 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas para se estimar a quantidade de coque presente nas amostras dos catalisadores após os testes catalíticos. Como as curvas termogravimétricas obtidas foram semelhantes para todos os catalisadores apresenta-se como referência, na Figura 28, as curvas TG e DTG (derivada) do catalisador Pd/HZSM-5. As análises termogravimétricas dos restantes catalisadores, após as reações, encontram-se no Apêndice F.

Figura 28. Curvas TG e DTG do catalisador Pd/HZSM-5 após reação com 20 %DX em n-hexano.



Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Figura 28, é possível observar que a amostra perdeu massa em praticamente duas regiões. A primeira região vai desde 35 °C até ao patamar isotérmico a 250 °C e a segunda vai desde os 250 °C até ao segundo patamar isotérmico a 700 °C. A primeira região é referente à perda de água e demais substâncias voláteis adsorvidas na amostra. A segunda região diz respeito à combustão do coque presente na amostra. Assim, conclui-se que a percentagem de coque na amostra de catalisador será igual à percentagem observável na segunda região. O rendimento em coque, foi estimado pela equação 4 do capítulo 4.1.3.

Na Tabela 14, encontram-se as percentagens de perda de massa destas duas regiões após os testes catalíticos em leito fixo.

Tabela 14. Percentagem de perda de massa na região de temperaturas de 35-250 °C e na região de temperaturas de 250-700 °C dos catalisadores de Pd, após os testes catalíticos em leito fixo.

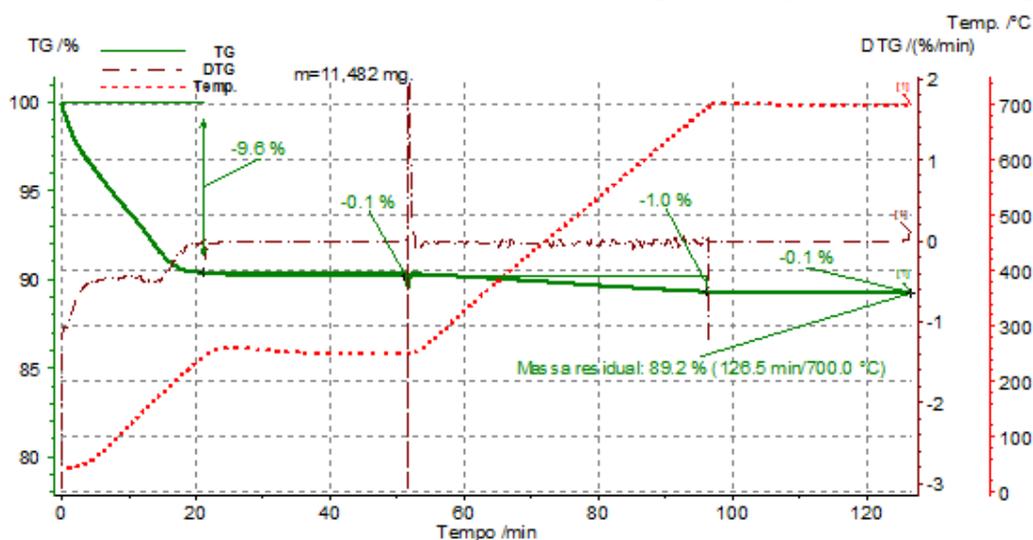
Catalisador	R1 (%) (35-250 °C)	R2 (%) (250-700 °C)
Pd/HUSY	6,3	19,7
Pd/HY	12,7	13,5
Pd/HBEA	8,8	5,2
Pd/HZSM-5	6,0	4,5

Legenda: R1- Referente à primeira faixa de temperaturas; R2 – Referente à segunda faixa de temperaturas.

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Tabela 14, observou-se que os catalisadores Pd/HUSY e Pd/HY apresentaram uma maior formação de coque, apresentando por isso uma maior desativação durante os testes catalíticos. Note que para os testes com n-hexano puro, os catalisadores apresentaram aproximadamente 1% de coque como se pode observar na Figura 29, referente ao teste com n-hexano puro usando o catalisador Pd/HZSM-5.

Figura 29. Curvas TG e DTG do catalisador Pd/HZSM-5 para a reação com n-hexano puro.



Fonte: O autor, 2019.

4.2.9 Testes catalíticos

O hidroprocessamento do DX foi realizado a 350 °C e 50 bar H₂ durante 2 horas em um reator de leito fixo em regime contínuo com uma vazão de 100 mL.min⁻¹ de H₂. O DX foi misturado em n-hexano para ser possível o seu processamento na unidade, visto que ele apresenta uma elevada viscosidade. Assim fizeram-se dois testes para cada catalisador: com 20% DX em n-hexano e em n-hexano puro. Este último será como um teste em branco, para se poder comparar os produtos que são provenientes do DX dos que são provenientes do n-hexano.

Estes testes iniciais foram realizados para se selecionar o catalisador mais apropriado para a hidroconversão do DX e verificar o comportamento desta carga ao ser transformada nessas condições. Por essa razão, os catalisadores foram preparados com o mesmo teor metálico, apenas alterando o suporte. Sendo assim, foram utilizados catalisadores de paládio

suportado em quatro zeólitas, nomeadamente, HUSY, HY, HBEA e HZSM-5. A massa (% m/m, massa da fração por massa total de carga) obtida de líquido, gás e coque para todas as reações está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque para todas as reações em leito fixo.

	Massa (% m/m)							
	Pd/HUSY		Pd/HY		Pd/HBEA		Pd/HZSM-5	
	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX
Líquido (fase orgânica)	67,8	67,4	72,6	63,2	75,1	69,0	67,5	73,4
Líquido (fase aquosa)	—	2,8	—	2,0	—	2,6	—	1,6
Gás	2,0	4,2	3,9	5,6	2,9	5,0	2,6	5,5
Coque	0,1	3,3	0,1	1,7	0,1	0,7	0,1	0,6
Total	70,0	77,7	76,6	72,6	78,0	77,4	70,2	81,1

Legenda: n-hex- teste com n-hexano puro; DX- teste com 20%DX/n-hexano.

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Tabela 15, é possível verificar que o balanço de massa não fechou completamente em nenhuma das reações, estando aproximadamente entre 70 e 80%. A perda de massa é provavelmente devido à vaporização de compostos leves dissolvidos na fase líquida que ocorre durante a extração do líquido no condensador. Para além disso, é possível observar que não existe relação entre o tipo de carga e a quantidade obtida das frações de líquido, gás e coque. Verificou-se que a fração líquida foi a mais abundante em todos os testes (entre 65 e 75%) seguido pela fração gasosa (entre 2 e 6%, sem considerar a possível perda de gás) e coque (entre 0,1 e 3,3%).

Quando o DX está presente na carga, a quantidade de gás e coque aumentou, independentemente do tipo de zeólita. No entanto, não se conseguiu estabelecer uma relação entre a quantidade de gás e o tipo de zeólita. O mesmo não aconteceu com a quantidade de coque, onde existe uma clara tendência em relação ao tipo de zeólita, estando de acordo com a seguinte ordem: ZSM-5 \approx BEA < Y < USY. O baixo valor de coque observado na ZSM-5 está muito provavelmente relacionado com o menor diâmetro de poros, típico da estrutura das zeólitas MFI (zeólitas com anéis de 10 membros), que limita reações bimoleculares (CORMA; GONZÁLEZ-ALFARO; ORCHILLÉS, 1999; VOGT et al., 2015) e também a difusão do DX nos poros da zeólita. Além disso, a relativa alta área específica externa desta amostra (Tabela 8) pode limitar a formação de coque. Em relação à zeólita BEA os cristalitos

de pequena dimensão permitem uma difusão mais rápida dos precursores de coque na estrutura da zeólita, levando a uma menor deposição de coque na superfície (SIMON-MASSERON et al., 2007). Por outro lado, o alto volume de poros das zeólitas Y e USY (zeólitas com anéis de 12 membros) contribui para uma maior formação de coque (SIROUS REZAEI; SHAFAGHAT; DAUD, 2015), principalmente, na USY onde cátions de alumínio extra-rede promovem a formação de coque (CORMA; MARTINEZ; MARTINEZ, 1996).

A seletividade (%) em produtos gasosos (parafinas com 1 a 5 carbonos) obtidos pela hidroconversão de n-hexano e 20% DX/n-hexano com todos os catalisadores está apresentada na Tabela 16.

Tabela 16. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 20% DX/n-hexano usando catalisadores de paládio suportado em zeólitas.

Composto	Seletividade (%)							
	Pd/HUSY		Pd/HY		Pd/HBEA		Pd/HZSM-5	
	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX
CO	—	12,4	—	5,6	—	12,8	—	6,1
CO₂	—	7,2	—	3,8	—	4,8	—	2,3
P₁	0,1	2,0	3,8	4,5	3,5	6,1	1,8	10,2
P₂	2,9	14,3	16,1	4,3	8,7	10,4	9,8	11,0
P₃	59,0	42,8	50,4	63,4	57,7	47,6	65,4	41,4
P₄	37,6	18,8	25,2	16,6	29,7	16,3	20,1	25,3
P₅	0,4	2,5	4,5	1,8	0,4	2,0	2,9	3,6

Legenda: n-hex- teste com n-hexano puro; DX- teste com 20%DX/n-hexano; Px- Parafina com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Tabela 16, é possível observar que todos os testes apresentaram uma maior seletividade em propano (P₃), entre 40-65%, seguido pelo butano (P₄) entre 15-40% e etano (P₂), entre 3-16%.

Quanto à fração líquida, apresenta-se na Tabela 17 a seletividade (em %) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano e 20% DX/n-hexano com todos os catalisadores.

Devido à presença de impurezas no n-hexano (2 e 3-metilpentano e metilciclopentano) e pelo facto deste composto representar 80% em massa na mistura com DX, foi injetada uma amostra desta mistura no GC-FID antes da reação. Após a reação, as áreas obtidas das impurezas do n-hexano foram descontadas.

Tabela 17. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 20% DX/n-hexano usando catalisadores de paládio suportado em zeólitas.

Composto	Seletividade (%)							
	Pd/HUSY		Pd/HY		Pd/HBEA		Pd/HZSM-5	
	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX
P₃	0,2	10,6	0,2	13,3	0,1	1,9	0,2	4,8
P₄	0,3	25,4	1,4	6,6	0,1	8,2	0,7	15,4
P₅	0,4	14,5	0,4	33,9	0,1	10,1	0,4	29,8
2,2DMB	7,7	0,8	9,3	0,5	10,7	3,3	16,9	0,2
2MP	59,4	16,8	53,5	6,8	57,0	35,8	50,1	13,4
3MP	32,1	5,9	35,3	2,4	31,9	22,4	31,7	6,6
N₆	—	4,2	—	5,4	—	1,3	—	1,7
P₇	—	4,3	—	3,3	—	2,7	—	4,1
N₇	—	3,2	—	1,2	—	2,1	—	3,5
P₈	—	2,8	—	3,9	—	1,6	—	2,2
N₈	—	2,5	—	1,6	—	2,6	—	5,0
P₉	—	0,7	—	2,9	—	0,7	—	0,7
N₉	—	1,8	—	5,3	—	1,1	—	2,8
P₁₀	—	0,6	—	2,5	—	0,7	—	1,5
N₁₀	—	0,5	—	1,5	—	0,7	—	1,6
P₁₁	—	—	—	—	—	—	—	—
N₁₁	—	0,3	—	1,5	—	0,4	—	0,9
Total P,N₇₊	—	16,7	—	23,7	—	12,6	—	22,2
Oxigenados	—	1,1	—	4,3	—	0,8	—	3,4
Aromáticos	—	—	—	—	—	—	—	0,4
Fase Aquosa	—	4,0	—	3,1	—	3,6	—	2,1

Legenda: n-hex- teste com n-hexano puro; DX- teste com 20%DX/n-hexano; P_x- Parafina com x carbonos; N_x- Nafteno com x carbonos; 2,2DMB- 2,2-dimetilbutano; 2MP- 2-metilpentano; 3MP- 3-metilpentano.

Fonte: O autor, 2019.

A fase aquosa (apenas observada quando o DX estava presente na alimentação) apresentou-se incolor. Esta fase foi ligeiramente superior no catalisador Pd/HUSY e Pd/HBEA seguido pelo Pd/HY e Pd/HZSM-5. A formação de água provém da remoção de oxigênio do DX, por desidratação/hidrogenação nos sítios ácidos e sítios metálicos. Essa tendência é inversamente proporcional à concentração de produtos oxigenados na fração líquida como será discutido posteriormente. Assim, uma maior quantidade de água está relacionada a uma maior atividade de desoxigenação.

Quanto à fase orgânica, existe uma clara tendência para uma maior formação de parafinas³ com 5 ou menos carbonos (P_5^-) quando o DX está presente na carga, comparando com os testes com n-hexano puro. Conseqüentemente, a formação de isômeros do n-hexano, ou seja, 2,2-dimetilbutano (2DMB), 2-metilpentano (2MP) e 3-metilpentano (3MP) diminuiu significativamente.

A presença de produtos até 10 carbonos na cadeia foi observada para parafinas enquanto que para naftenos⁴ foram observados produtos até 11 carbonos na cadeia. Contudo, a seletividade majoritária foi em produtos com 7, 8 e 9 carbonos, tal como se pode observar na Tabela 17. Na Tabela 46 do Apêndice G encontram-se as seletividades nos principais produtos líquidos. Observou-se a formação de parafinas C_7 , tal como 2-metilhexano e 3-metilhexano e naftenos C_7 , principalmente de metil-cicloexano (entre 0,5 e 1,8%). Para além disso, observou-se uma formação considerável de naftenos com 9 carbonos, como o 1,3,5-trimetil-cicloexano, que no teste com Pd/HY apresentou uma seletividade de 2,3%, e também de 1,1,3,3-tetrametil-cicloexano, que no teste com Pd/HZSM-5 apresentou uma seletividade de 1,3%. Para todos os catalisadores, exceto Pd/HY, a seletividade em compostos com 7 ou mais carbonos (C_{7+}) diminuiu com o aumento do número de carbonos. A maior seletividade em C_9 no teste com Pd/HY indica que este catalisador poderá ser preferível para a produção de produtos com maiores cadeias de carbono. A possibilidade de reação de olefinas e naftenos para formar parafinas e aromáticos (que poderiam ser sequencialmente hidrogenados em sítios metálicos) é mais favorável em zeólitas com maiores anéis como a Y (HUMPHRIES; HARRIS; O'CONNOR, 1993). Além disso, o tipo de hidrocarbonetos formados está relacionado com uma combinação de várias características, como o tipo e quantidade de sítios ácidos, a difusão dos produtos, as reações sequenciais e a presença tanto de sítios metálicos como de ácidos.

No entanto, de modo a que a discussão destes resultados seja de mais fácil compreensão, estes serão discutidos juntamente com o coque e os produtos gasosos. Na Tabela 18, estão apresentados os valores de conversão de DX e n-hexano, bem como a distribuição dos produtos obtidos (% m/m, massa de produto *i* por massa total de produtos) em todos os testes realizados em leito fixo.

³ Ou alcanos, hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n+2} .

⁴ Ou cicloalcanos, hidrocarbonetos saturados cíclicos de fórmula geral C_nH_{2n} .

Tabela 18. Conversão de DX e n-hexano e distribuição de produtos (% m/m) obtidos pela hidroconversão do n-hexano e 20% DX em n-hexano usando catalisadores de paládio suportado em zeólitas.

	Pd/HUSY		Pd/HY		Pd/HBEA		Pd/HZSM-5	
	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX	n-hex	DX
Conversão (%)								
DX	—	100	—	97	—	100	—	100
n-hexano	79	24	51	28	62	29	65	19
Distribuição de produtos (% m/m)								
Coque	0,2	20,1	0,4	13,5	0,2	3,6	0,4	4,0
CO	—	3,1	—	2,5	—	3,1	—	2,1
CO₂	—	1,8	—	1,7	—	1,2	—	0,8
P₁	0,0	0,5	0,5	2,1	0,2	1,5	0,1	3,6
P₂	0,1	3,6	2,3	2,0	0,6	2,5	0,8	3,8
P₃	2,6	15,0	7,3	32,2	4,0	12,6	5,2	16,9
P₄	1,8	14,7	4,7	9,2	2,1	9,0	2,2	16,9
P₅	0,4	6,3	0,9	9,4	0,1	6,8	0,6	16,9
Total P₅₋	4,9	40,2	15,8	54,8	7,0	32,4	8,8	58,0
Isômeros P₆	94,8	9,2	83,8	2,5	92,7	38,1	90,8	10,6
N₆	—	1,6	—	1,4	—	0,8	—	0,9
P,N₇	—	2,9	—	1,1	—	2,9	—	4,0
P,N₈	—	2,1	—	1,4	—	2,6	—	3,8
P,N₉	—	1,0	—	2,1	—	1,2	—	1,8
P,N₁₀₊	—	0,5	—	1,4	—	1,1	—	2,1
Total P,N₇₊	—	6,6	—	6,0	—	7,8	—	11,7
Oxigenados	—	0,4	—	1,1	—	0,5	—	1,8
Aromáticos	—	—	—	—	—	—	—	0,2
Fase Aquosa	—	16,9	—	16,4	—	12,5	—	9,9

Legenda: n-hex- teste com n-hexano puro; DX- teste com 20%DX/n-hexano; Px- Parafina com x carbonos; Nx- Nafteno com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Observando a Tabela 18, é possível analisar que a atividade dos catalisadores na conversão de n-hexano depende do suporte utilizado, estando de acordo com a seguinte ordem: USY > ZSM-5 ~ BEA > Y. As diferenças nestes valores estão relacionadas não só com a topologia das amostras, mas também com a força e densidade dos sítios ácidos. Como esperado, os principais produtos observados a partir do n-hexano resultaram da sua isomerização (nomeadamente, os já referidos, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano e 3-

metilpentano), uma vez que o craqueamento por cisão no carbono β é altamente desfavorável nesta molécula nas condições reacionais utilizadas (WEITKAMP; ERNST, 1994). No entanto, a ocorrência de hidrogenólise no Pd pode levar à clivagem da ligação σ C-C (BOND, 2000) que justifica a formação de parafinas leves, sobretudo na fração gasosa. Contudo, não foi o objetivo deste trabalho discutir a hidroconversão do n-hexano.

A conversão do DX foi completa em todos os testes, como se pode observar na Tabela 18. É importante mencionar que não foram observadas olefinas em nenhum teste. Na presença de DX, a conversão de n-hexano foi significativamente inibida, diminuindo até 3 vezes. Para além disso, a formação de isômeros P_6 foi consideravelmente menor na presença de DX. Na ausência de DX, a formação destes compostos foi sempre alta (entre 84 e 95%), como já foi referido. Pelo contrário, excluindo Pd/HBEA, esses valores foram significativamente menores na presença de DX. Por exemplo, no catalisador Pd/HZSM-5, a formação de isômeros P_6 relativamente à conversão de n-hexano diminuiu de 91% para 11%. Esta variação indica que o mecanismo de reação de n-hexano foi afetado pelo DX, pelo menos na presença de Pd/HUSY, Pd/HY e Pd/HZSM-5.

A seletividade em parafinas leves (P_1 a P_5) nos testes com 20% DX em n-hexano aumentou consideravelmente, comparando com os testes com n-hexano puro. Por exemplo, a formação de P_5^- aumentou 8 vezes e 7 vezes para Pd/HUSY e Pd/HZSM-5, respetivamente. Independentemente do catalisador usado, os compostos P_3 a P_5 foram os principais produtos P_5^- resultantes da hidroconversão do n-hexano na ausência de DX, e, na mistura, provavelmente tanto o DX como o n-hexano foram (parcialmente) convertidos nestes hidrocarbonetos leves. As proporções relativas de cada um desses compostos variaram entre os diferentes catalisadores, conforme esperado. No entanto, sob regime de conversão elevado em um catalisador bifuncional, não é possível estabelecer uma relação entre o tipo de estrutura e a formação de compostos de 1 a 5 carbonos (Tabela 18) ou seletividade desses produtos nas frações de gás e líquido, Tabela 16 e Tabela 17, respetivamente (CORMA; GONZÁLEZ-ALFARO; ORCHILLÉS, 1999).

Estes resultados sugerem o seguinte: 1- o DX reage preferencialmente nos sítios ácidos, “forçando” o n-hexano a reagir nos sítios metálicos, favorecendo dessa forma a hidrogenólise comparando com os testes em n-hexano puro, devido, sobretudo, à maior formação de metano e etano; 2- a ocorrência de reações bimoleculares, como alquilação (de olefinas e naftenos) (HUMPHRIES; HARRIS; O’CONNOR, 1993) e/ou transferência de hidrogênio (MADON, 1991) de compostos derivados tanto do DX como do n-hexano seguido de reações sequenciais, como por exemplo, cisão do carbono β em sítios ácidos e

hidrogenação em sítios metálicos. É de referir que Batalha e colaboradores já sugeriram a ocorrência de reações bimoleculares no co-processamento de *n*-hexano e DX sob condições de craqueamento catalítico (BATALHA et al., 2017); 3- o aumento no rendimento de produtos com baixa cadeia de carbono (P_1 a P_5) na presença de DX sugerem a contribuição de DX (ou dos seus compostos derivados) nesta fração. Contudo, a contribuição do *n*-hexano não pode ser descartada.

Em relação à fração N_6 , que foi composta principalmente por metil-ciclopentano e ciclohexano, verificou-se que a formação desta apenas foi observada na presença de DX e principalmente nos catalisadores Pd/HUSY e Pd/HY.

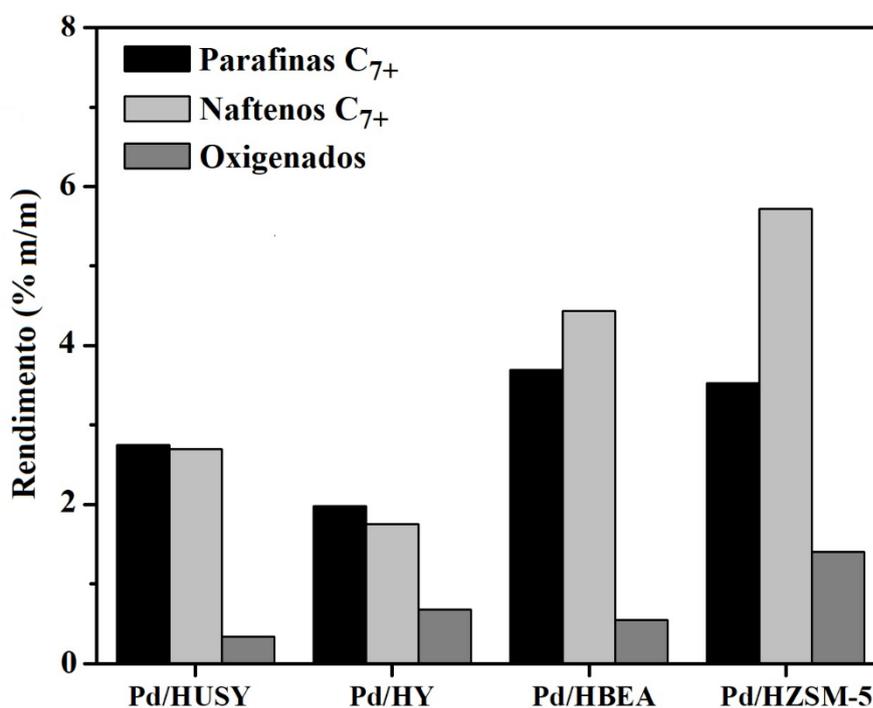
A formação de CO e CO₂ a partir do DX em todos os testes apresentou uma proporção de CO/CO₂ entre 1,6 e 2,7. A formação de água, coque e compostos oxigenados (como por exemplo, metil-isobutilcetona) são todos responsáveis pela remoção de oxigênio do DX levando à formação de hidrocarbonetos. Os compostos oxigenados e coque foram identificados em pequenas quantidades, em todas as reações com DX, principalmente quando se usaram os catalisadores Pd/HBEA e Pd/HZSM-5. Por exemplo, no catalisador Pd/HZSM-5 a formação de oxigenados e coque foi de 2 e 4%, respetivamente. Considerando que estas frações vêm apenas da conversão do DX, estes resultados indicam que o DX foi convertido majoritariamente em hidrocarbonetos. No entanto, é importante referir que esses produtos resultam da conversão incompleta do DX em hidrocarbonetos. Por isso, a formação de compostos oxigenados e coque pode ser restringida por aumento da pressão de H₂ (CHOUDHARY; PHILLIPS, 2011) ou por aumento da quantidade de catalisador.

A distribuição dos produtos em parafinas e naftenos com 7 ou mais carbonos (C_{7+}) se apresentou entre 6 e 12%. Estes compostos juntamente com os compostos oxigenados apenas foram produzidos na presença de DX (Tabela 18). Apesar do DX ser o principal responsável pela formação destes compostos, não se podem excluir reações bimoleculares entre o *n*-hexano e compostos derivados do DX.

Admitindo que os compostos com 7 ou mais carbonos são formados apenas a partir do DX, calculou-se o seu rendimento (% m/m) em uma base de DX⁵ convertido em produtos com maiores cadeias de carbono por tipo de família, ou seja, parafinas, naftenos e compostos oxigenados está representado na Figura 30. De referir que estes valores estão calculados para o balanço de massa obtido para cada um dos testes (ver Tabela 15) e não foram normalizados.

⁵ Rendimento em uma base de DX é referente à massa de produto *i* por massa de DX convertido.

Figura 30. Rendimento (% m/m) em uma base de DX convertido em parafinas e naftenos C₇₊ e compostos oxigenados para os testes de hidroconversão de 20% DX em n-hexano usando os catalisadores de paládio suportado em zeólitas.



Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Figura 30, é possível observar que 4 a 10% do DX foi convertido em naftenos e parafinas C₇₊ e que a proporção relativa entre parafinas e naftenos depende do catalisador. Por exemplo, os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HBEA foram 24% e 9% mais seletivos na formação de naftenos, respectivamente. Pelo contrário, o catalisador Pd/HY foi 7% mais seletivo na formação de parafinas e o catalisador Pd/HUSY foi igualmente seletivo em parafinas e naftenos. O catalisador Pd/HZSM-5 foi o que apresentou um maior rendimento em parafinas e naftenos C₇₊. Este resultado pode ser mais significativo ao se observar a molécula de DX (C₁₁H₁₈O₅), onde 65% é o rendimento máximo em hidrocarbonetos a partir do DX, visto que 35% da massa molecular é constituída por oxigênio. Assim, para este catalisador, foi possível obter um rendimento de cerca de 15% de produtos de alto valor agregado se a fração de aromáticos (apenas observada neste catalisador) também for contabilizada em uma base de C e H do DX⁶. Como o Pd/HZSM-5 foi o que apresentou um maior rendimento em hidrocarbonetos C₇₊ e para além disso, foi pouco propício à formação de coque, este catalisador foi o selecionado para ser testado em condições de batelada.

⁶ Rendimento em uma base C e H de DX é referente à massa de produto *i* por massa de carbono e hidrogênio do DX convertido.

5 HIDROPROCESSAMENTO EM REGIME DE BATELADA

Neste capítulo apresentaram-se os materiais e descreveu-se a unidade utilizada para os testes catalíticos em regime de batelada. Em seguida, apresentaram-se os resultados da caracterização dos catalisadores e respetiva discussão. E por fim, apresentaram-se os resultados dos testes catalíticos, bem como a sua análise e discussão.

5.1 Materiais e métodos

5.1.1 Preparação de catalisadores

Nos testes catalíticos em batelada foi utilizado o catalisador Pd/HZSM-5 em que a sua preparação está detalhada nos subcapítulos 4.1.1.1 e 4.1.1.2 e Apêndice A. No entanto foram também preparados catalisadores bimetálicos de Cu e Pd com diferentes razões atômicas. Para além disso, realizaram-se testes em que se preparou uma zeólita HZSM-5 mesoporosa. Os métodos usados para a preparação destes catalisadores serão descritos de seguida.

5.1.1.1 Suporte

O suporte utilizado nos testes em batelada foi a HZSM-5 já descrita no capítulo 4.1.1.1.

Para além disso, foram também realizados testes com HZSM-5 mesoporosa. Para a preparação desta zeólita, realizou-se um tratamento alcalino. Assim, adicionou-se cerca de 500 mL de uma solução de NaOH 0,5M em um balão de 1 L. Em seguida, aqueceu-se até 70 °C e atingida esta temperatura, adicionou-se 12,5 g de ZSM-5 com SAR 41 fornecida pela empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS). A solução com a zeólita foi mantida a esta temperatura durante 20 min sob agitação. Após esta etapa, procedeu-se à filtração da amostra lavando-a com uma solução de sulfato de amónio de 1M. Esta solução foi aquecida a cerca de 60 °C para facilitar a neutralização da carga e a troca iônica dos cátions por NH_4^+ , ativando

dessa forma as propriedades ácidas da zeólita. Em seguida, a amostra foi lavada com água ultra-pura a 60 °C para retirar o excesso de amônio. Após esta etapa, realizou-se a secagem da amostra a 120 °C durante 12 h e depois calcinou-se na mufla a 450 °C durante 3 h. A amostra foi denominada de HZSM-5 Meso ou mesoporosa. No final verificou-se um rendimento de 35% (em massa) em zeólita mesoporosa. Sabendo o SAR da zeólita de partida (SAR 41) e que a massa que se perde é apenas de Si, estimou-se o valor do SAR para a zeólita mesoporosa, ou seja, cerca de 14. Este valor foi um pouco mais baixo do que a zeólita HZSM-5 (Tabela 9 do capítulo 4.2.3), que foi de 19.

5.1.1.2 Impregnação do metal no suporte

Para os catalisadores de Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 Meso ou mesoporosa, o seu preparo foi realizado nas mesmas condições já descritas no capítulo 4.1.1.2 e Apêndice A. O teor metálico de Pd pretendido foi, também, de 0,5% em massa de catalisador.

Foram também preparados catalisadores bimetálicos de Cu e Pd. Primeiro, impregnou-se o paládio pelo método de impregnação seca. Em seguida, efetuou-se uma etapa de secagem a 120 °C durante 12 h e de calcinação a 450 °C durante 3 h. A impregnação do Cu foi realizada nas mesmas condições em que se impregnou o paládio e utilizou-se o nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂, VETEC] como sal precursor. Os catalisadores foram preparados mantendo-se a quantidade de paládio (0,5% em massa) e com razões atômicas de 1Cu:10Pd, 4Cu:10Pd e 4Cu:6Pd o que em termos de % mássica é 0,03Cu0,5Pd, 0,12Cu0,5Pd e 0,2Cu0,5Pd. Após a impregnação do Cu, procedeu-se à secagem da amostra a 120 °C durante 12 h. Após essa etapa, as amostras foram calcinadas a 450 °C durante 3 h. Os catalisadores calcinados foram denominados de: 1Cu10Pd/HZSM-5, 4Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu6Pd/HZSM-5.

5.1.2 Síntese do DX e biopetróleo

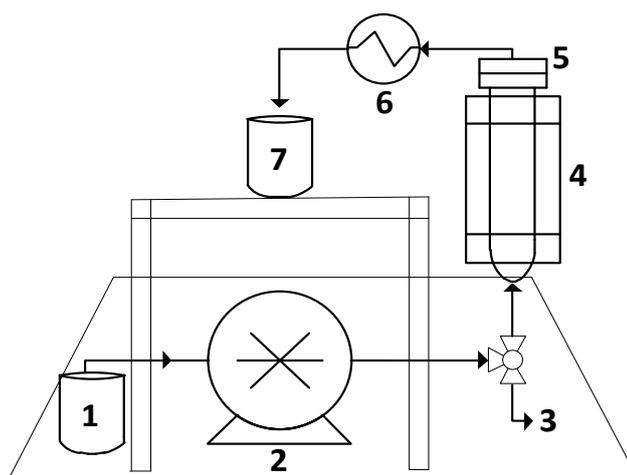
A síntese do DX foi realizada nas mesmas condições já descritas no subcapítulo 4.1.2.

Para se obter o biopetróleo foi usado bagaço de cana-de-açúcar comercial. Em primeiro lugar, foi necessário realizar um pré-tratamento ao bagaço de cana-de-açúcar para se removerem impurezas. Assim, o bagaço de cana-de-açúcar foi lavado com água para remoção de partículas sólidas e resíduos. Depois efetuou-se uma secagem, primeiro ao ar livre e depois na estufa a 130 °C durante 24 h. Em seguida, o bagaço foi moído em um moinho de facas e peneirado em um peneirador vibratório (J-1 B, Thomas Scientific), sendo que a granulometria pretendida foi de 0,125 a 0,850 mm.

Foi realizada uma nova lavagem do bagaço. Primeiro, transferiu-se o bagaço para um becher, e depois foi introduzida água destilada, que foi aquecida até 50 °C sob agitação mecânica a cerca de 80 rpm. Esta etapa foi realizada durante 30 minutos e foi repetida por oito vezes. Atingido o número de lavagens necessárias, secou-se o bagaço na estufa a 130 °C durante 24 h.

A unidade onde se realizou a produção do biopetróleo está esquematizada na Figura 31.

Figura 31. Unidade para produção de biopetróleo.



Legenda: 1- Carga (Acetona + H₂SO₄); 2- Bomba HPLC; 3- Purga; 4- Forno; 5- Reator; 6- Condensador; 7- Produto (Biopetróleo).

Fonte: O autor, 2019.

Primeiro, carregou-se o reator (5) com 20 g de bagaço de cana-de-açúcar. Em seguida, realizou-se uma etapa de lavagem da linha da unidade com uma vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de acetona. O reator foi aquecido até $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes do reator, encontra-se uma linha de pré-aquecimento à mesma temperatura. Ao se atingir essa temperatura, uma solução constituída por 0,2% (v/v) de H_2SO_4 [95-99% p.a., VETEC] em acetona [$\geq 99\%$ p.a., VETEC] foi admitida ao reator por meio de uma bomba HPLC (2) em fluxo ascendente. A reação ocorreu durante 1 h com uma vazão de $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a reação, a unidade foi novamente lavada com acetona, arrastando com ela os restantes produtos. Em seguida, efetuou-se a neutralização da solução contendo os produtos da reação com uma solução de NaOH e depois filtrou-se. A acetona foi evaporada com o auxílio de um rotaevaporador. Após essa etapa, juntaram-se cerca de 100 mL de acetato de etila para se separar a fase aquosa dos produtos. O acetato de etila foi evaporado em um rotaevaporador ficando apenas a quantidade produzida de biopetróleo, que se apresentava viscoso e com uma cor acastanhada escura, como se pode observar na Figura 32.

Figura 32. Biopetróleo obtido pela referida síntese.



Fonte: O autor, 2019.

5.1.3 Unidade de testes em batelada

A hidroconversão do DX foi realizada em um reator do tipo autoclave de 450 mL (aproximadamente 400 mL com o sistema de agitação) com agitação fabricado pela Parr Instrument Company. Para se realizarem os testes, foram admitidos ao reator 90 g de n-hexano, a quantidade pretendida de DX (variando entre 10 a 30 g) e a quantidade pretendida de catalisador (variando entre 5 a 15 g). Antes da reação, o reator foi purgado três vezes com hidrogênio e depois preenchido com 40 bar de H₂. Em seguida, aqueceu-se o reator desde a temperatura ambiente até 250 °C a uma velocidade de agitação de 300 rpm. Atingida esta temperatura, deu-se início à reação pelo tempo pretendido. Note que a pressão, em todos os testes catalíticos realizados nesta unidade, aumentou até cerca de 85 bar a 250 °C. Tal como nos testes catalíticos realizados na unidade de leito fixo, os produtos dividem-se em líquidos, gasosos e coque. Os produtos gasosos foram analisados no final da reação. A quantificação das três frações de produtos foi realizada da mesma forma, como explicado no capítulo 4.1.3 (ver Apêndice C e D). A conversão, seletividade, rendimento e distribuição de produtos foram calculados pelas equações 5, 6, 7 e 8 do capítulo 4.1.3.

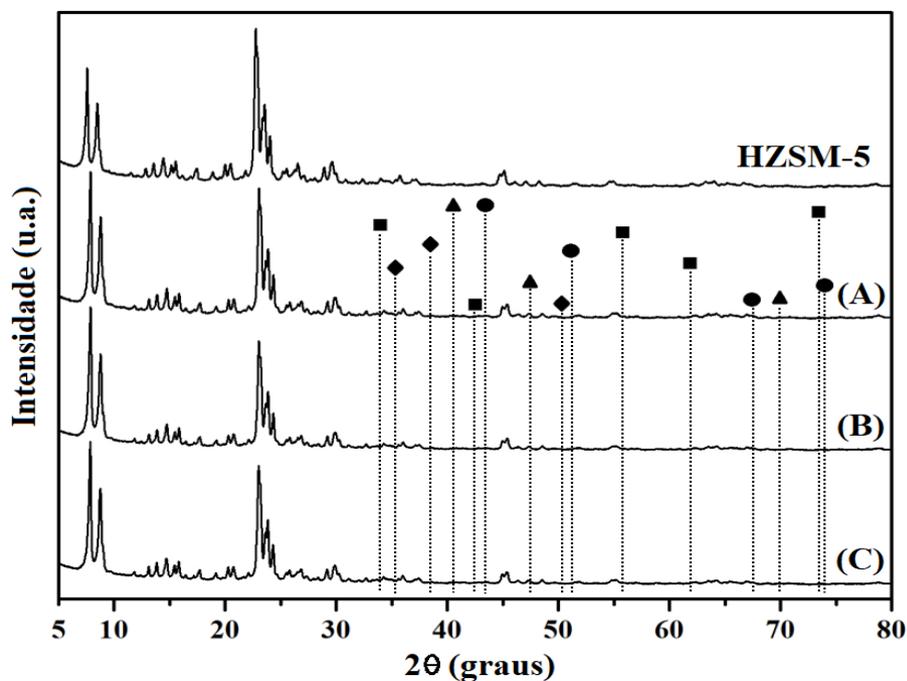
Após cada reação, o reator foi lavado com uma solução de NaOH a 100 °C durante 2 h e com uma agitação de 300 rpm.

5.2 Resultados e discussão

5.2.1 Difração de raios X

Na Figura 33 apresentam-se os difratogramas dos catalisadores bimetálicos, onde é possível concluir que a adição de Cu e Pd não danificou a estrutura da zeólita. Para além disso, tal como para o catalisador com Pd (Figura 20 do capítulo 4.2.1), nos catalisadores bimetálicos não se verificaram os picos relativos ao Pd e PdO bem como ao Cu (JCPDS 4-836) e CuO (JCPDS 48-1548). A explicação é a mesma que já foi referida no capítulo 4.2.1, ou seja, boa dispersão e/ou baixo teor metálico dos dois metais, sendo que o Pd é de 0,5% em massa e o Cu varia de 0,03 a 0,2% em massa, abaixo do limite de deteção desta técnica (<4 nm) (ECHEANDIA et al., 2014).

Figura 33. Difratogramas da zeólita HZSM-5 e dos catalisadores 1Cu10Pd/HZSM-5 (A), 4Cu10Pd/HZSM-5 (B) e 4Cu6Pd/HZSM-5 (C).

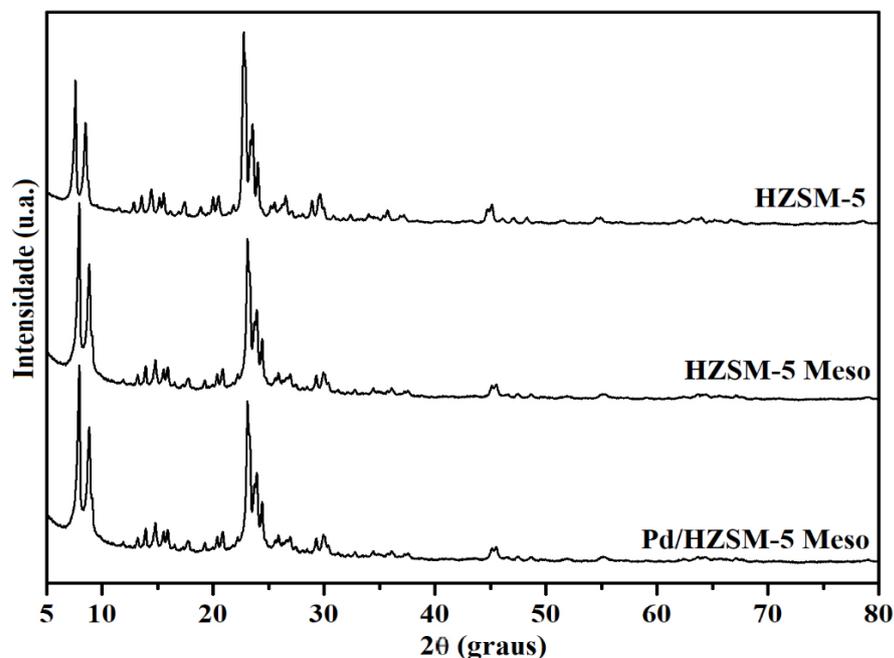


Legenda: ■-PdO; ▲-Pd; ●-Cu; ◆-CuO.

Fonte: O autor, 2019.

Foi também realizada uma análise de XRD da zeólita HZSM-5 mesoporosa que está apresentado na Figura 34.

Figura 34. Difratomogramas da zeólita HZSM-5, HZSM-5 mesoporosa e do catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.



Fonte: O autor, 2019.

Pela análise da Figura 34, conclui-se que a zeólita HZSM-5 mesoporosa apresentou, de facto, um difratograma com picos característicos de uma zeólita do tipo MFI. Em relação ao catalisador Pd/HZSM-5 Meso, verificou-se, mais uma vez, que o Pd não danificou a estrutura cristalina do suporte e que não foi detetado por esta análise.

5.2.2 Fisissorção de nitrogênio

Na Tabela 19 apresentam-se os resultados referentes às propriedades texturais, ou seja, área específica (S_{BET}), área específica externa (S_{ext}), volume total de poros (V_p) e microporos (V_{micro}) e diâmetro médio dos poros (d_p) de HZSM-5 e Pd/HZSM-5 já apresentadas no capítulo 4.2.2, dos catalisadores bimetálicos (capítulo 5.1.1.2) e do catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa e respetivo suporte.

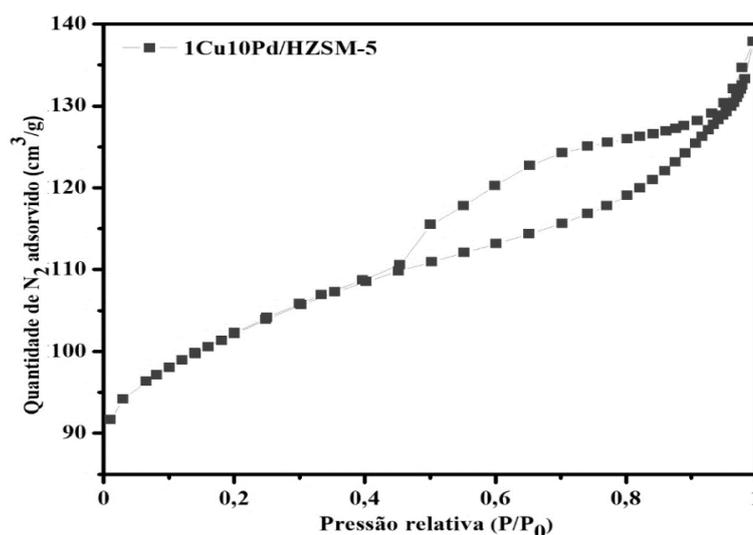
Tabela 19. Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos e do catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa e respectivos suportes.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{p} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{p} (nm)
HZSM-5	394	118	0,21	0,12	4,1
Pd/HZSM-5	378	137	0,21	0,10	4,5
1Cu10Pd/HZSM-5	383	91	0,21	0,11	4,8
4Cu10Pd/HZSM-5	360	74	0,20	0,11	5,5
4Cu6Pd/HZSM-5	349	69	0,19	0,11	5,6
HZSM-5 Meso	484	237	0,50	0,10	7,2
Pd/HZSM-5 Meso	488	241	0,53	0,10	7,3

Fonte: O autor, 2019.

Pelos dados da Tabela 19, é possível observar que a adição de Cu ao catalisador levou a uma diminuição da área específica, de 390 para 350 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e da área específica externa, de 120 para 70 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este fenômeno pode ser explicado pelo tratamento térmico do catalisador. Para além disso, os metais após calcinação a 450 °C podem ter formado ligas Cu-Pd, o que levou ao bloqueio de poros. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do catalisador 1Cu10Pd/HZSM-5 estão apresentadas na Figura 35.

Figura 35. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do catalisador 1Cu10Pd/HZSM-5.

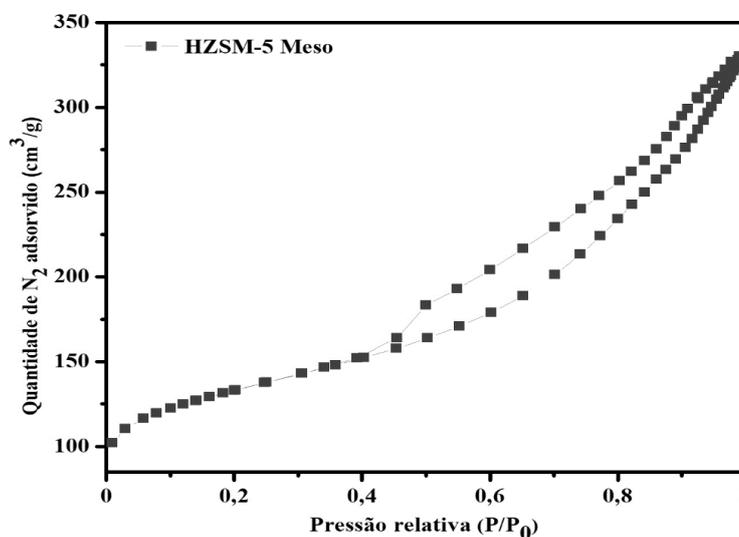


Fonte: O autor, 2019.

Tal como para o catalisador Pd/HZSM-5, apresentado no subcapítulo 4.2.2, a isoterma do catalisador com a incorporação do cobre apresentou um perfil típico de isotermas do tipo I (b) com histerese H4 (THOMMES et al., 2015). Os outros catalisadores bimetálicos apresentaram isotermas semelhantes e podem ser encontradas nas Figuras 53 e 54 do Apêndice E.

A partir dos dados da Tabela 19, verificou-se que a área específica e a área específica externa da zeólita HZSM-5 mesoporosa apresentaram valores consideravelmente maiores em relação à HZSM-5 sem tratamento alcalino. O volume de poros apresentou valores em mais do dobro enquanto que o volume de microporos foi semelhante nas duas zeólitas, mostrando que a estrutura da zeólita se manteve intacta após o tratamento alcalino, comprovando os resultados de XRD. Em relação ao diâmetro médio dos poros verificou-se um maior diâmetro (7,2 nm) no catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa em relação ao catalisador Pd/HZSM-5 (4,5 nm). As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da zeólita HZSM-5 mesoporosa encontram-se na Figura 36.

Figura 36. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da zeólita HZSM-5 mesoporosa.



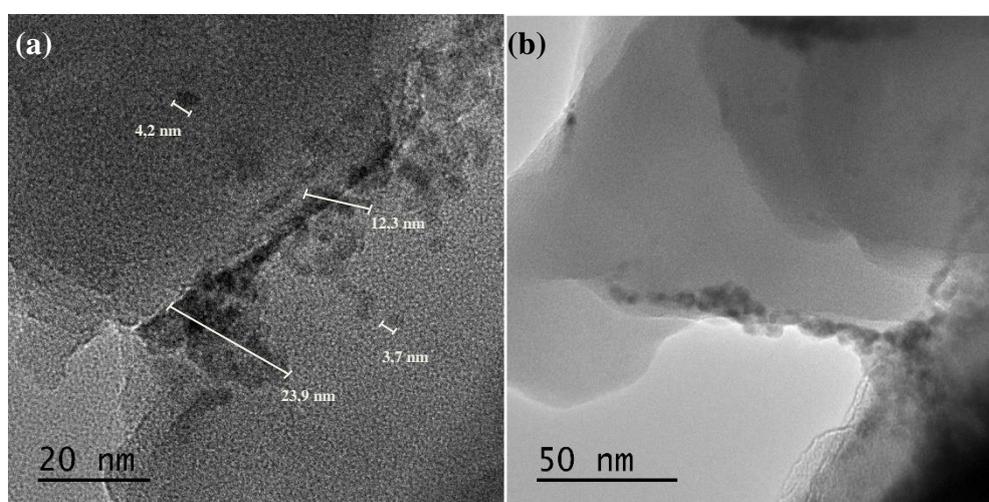
Fonte: O autor, 2019.

Pelas isotermas é possível concluir que também possui um perfil típico de tipo I (b) com histerese H4. Para além disso, a maior curvatura da isoterma em pressões relativas mais altas, evidencia o aumento de mesoporosidade no catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.

5.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para se analisar mais detalhadamente a morfologia das amostras e para se calcular o diâmetro das partículas e sua dispersão no suporte. A Figura 37, corresponde à imagem TEM para o catalisador Pd/HZSM-5 calcinado.

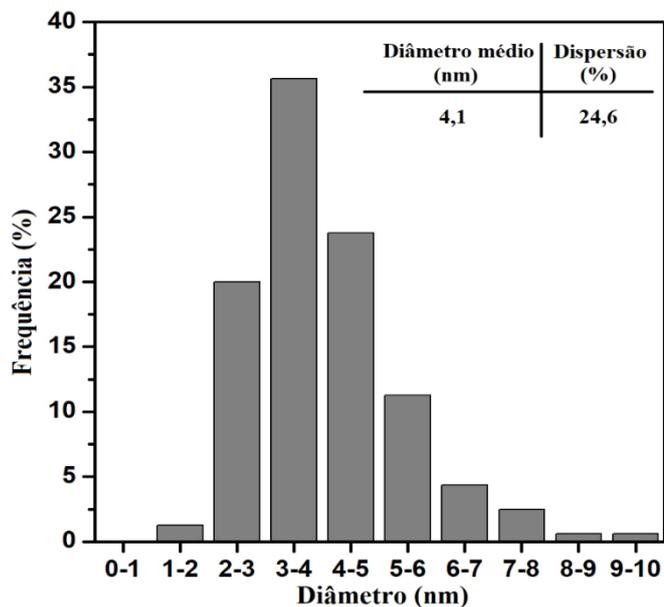
Figura 37. Imagens TEM a 20 nm (a) e 50 nm (b) do catalisador Pd/HZSM-5.



Fonte: O autor, 2019.

Pelas imagens TEM, observou-se que as partículas de paládio não se apresentaram dispersas uniformemente no suporte e que estas formaram aglomerados de dimensões que variam entre 10 a 40 nm (Figura 37 (a)). Para além disso, pela Figura 37 (b) observou-se que o paládio se depositou em locais mais próximos da extremidade das zeólitas e não em locais mais centrais. A distribuição do diâmetro de partículas de paládio encontra-se na Figura 38 e onde está representado, em forma de tabela, o diâmetro médio das partículas de paládio e a sua dispersão.

Figura 38. Distribuição do diâmetro de partículas de Pd, diâmetro médio e dispersão de Pd no catalisador Pd/HZSM-5.



Fonte: O autor, 2019.

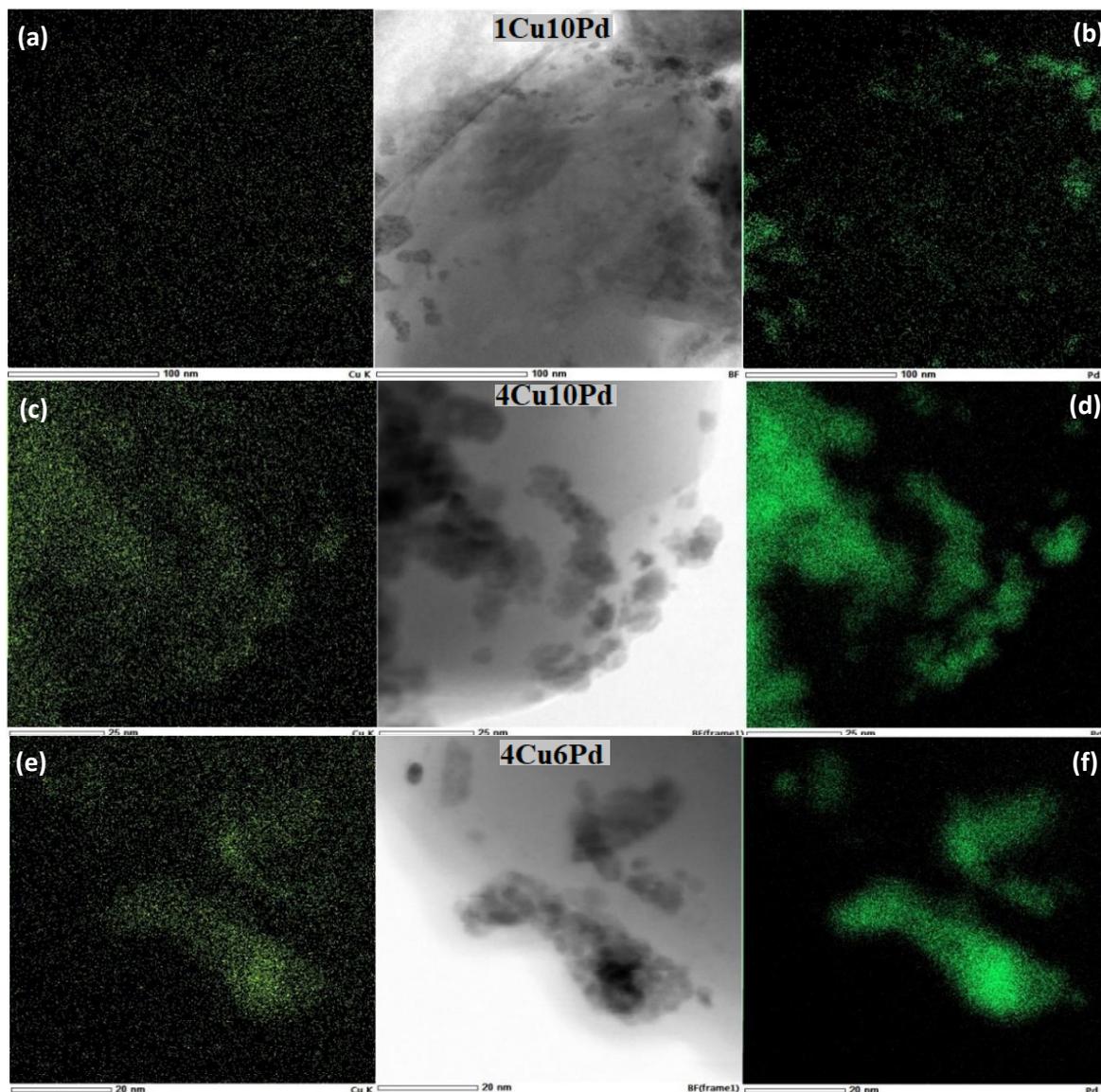
As partículas de Pd apresentaram um diâmetro médio de 4,1 nm e uma dispersão de cerca de 25%, o que está de acordo com outros trabalhos realizados com Pd suportado em zeólitas (CHEN et al., 1988; MAEDA et al., 1997). Estes valores estão calculados admitindo que as partículas de Pd estão bem dispersas na amostra, ou seja, foram apenas contadas as partículas isoladas na amostra.

Foram também obtidas imagens de TEM para os catalisadores bimetálicos, com análise ou mapeamento por EDX de forma a se observar onde estavam localizadas as partículas de cobre e paládio. Na Figura 39 encontram-se as imagens TEM com mapeamento por EDX do Cu (imagem da esquerda) e Pd (imagem da direita) dos catalisadores bimetálicos.

Na amostra 1Cu10Pd, a identificação do Cu (Figura 39 (a)) foi difícil, apresentando muito ruído, provavelmente, devido à baixa quantidade que foi impregnada (cerca de 0,03% em massa). Assim, é possível mencionar que os pontos mais escuros da imagem central se referem ao Pd, por semelhança de posição (Figura 39 (b)).

Na amostra 4Cu10Pd, observou-se que apesar da amostra de Cu (Figura 39 (c)) apresentar bastante ruído tal como já tinha sido observado na 1Cu10Pd, existem pontos com maior intensidade nos locais das partículas observadas na imagem central. Para além disso, e observando o mapeamento de Pd (Figura 39 (d)), nota-se que as partículas de Cu se localizaram nos mesmos locais que as de Pd ou pelo menos em locais próximos.

Figura 39. Imagem TEM com mapeamento por EDX de Cu (esquerda) e Pd (direita) do catalisador 1Cu10Pd/HZSM-5, 4Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu6Pd/HZSM-5.



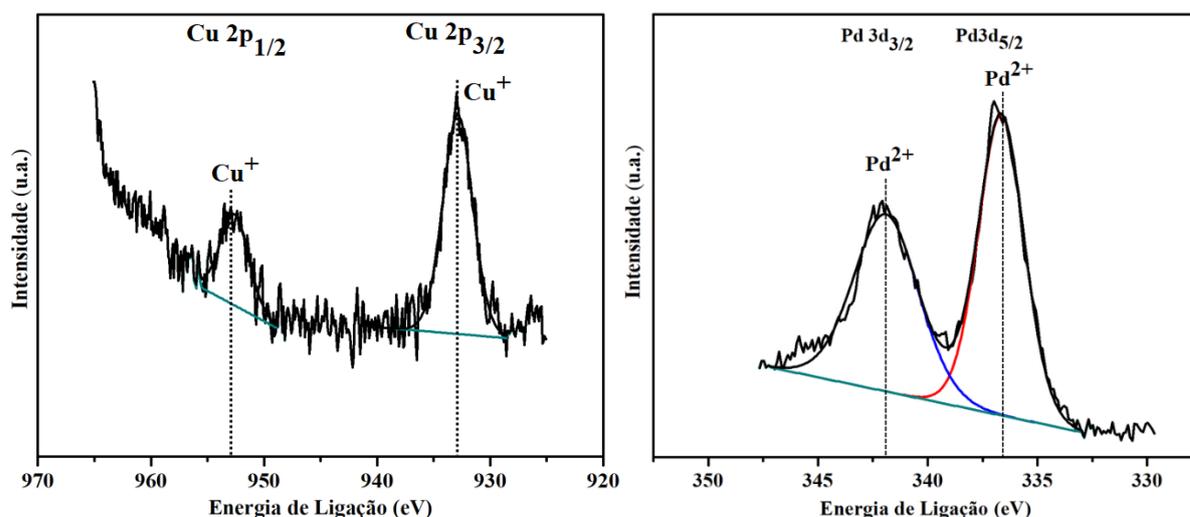
Fonte: O autor, 2019.

Em relação à análise da amostra 4Cu6Pd, é possível tirar as mesmas conclusões, ou seja, que as partículas de Cu (Figura 39 (e)) se depositaram nos mesmos locais que as de Pd (Figura 39 (f)). Para além disso, foi também observado que em todas as amostras as partículas formaram aglomerados com dimensões semelhantes aos da amostra sem Cu (Figura 37).

5.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

Em relação às análises de XPS apresentam-se, na Figura 40, apenas os espectros do Pd 3d e do Cu 2p para o catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5. Note que o Cu não foi detetado para os catalisadores bimetálicos 1Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu10Pd/HZSM-5.

Figura 40. Espectros de XPS do Cu 2p e Pd 3d para o catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5.



Fonte: O autor, 2019.

Analisando o espectro de Cu 2p, é possível verificar duas bandas a cerca de 933 e 953 eV. Estes picos são atribuídos ao Cu⁺ monovalente. Estes resultados estão de acordo com os observados na literatura (ABAY; CHEN; KUO, 2017). Em relação ao paládio, as bandas a 337 e 343 eV dizem respeito ao Pd(II) (URBÁN et al., 2015). Para se relacionar a quantidade de paládio e cobre presente na superfície entre cada uma das amostras foram calculadas as áreas obtidas para cada elemento e as respectivas correções de acordo com o fator de sensibilidade do aparelho para cada elemento. Na Tabela 20, encontram-se as percentagens atômicas dos compostos na superfície do catalisador e suas razões atômicas.

Tabela 20. Percentagem dos compostos na superfície dos catalisadores bimetálicos e razões atômicas Si/Al e Pd/Si, Cu/Si e Pd/Cu.

Composto	1Cu10Pd/ HZSM-5	4Cu10Pd/ HZSM-5	4Cu6Pd/ HZSM-5
Al	7,7 %	6,7 %	8,8 %
Si	31,9 %	29,7 %	33,9 %
Pd	0,6 %	0,4 %	0,3 %
Cu	—	—	0,05 %
Razões atômicas			
Si/Al	4,2	4,5	3,9
Pd/Si (x10 ⁻³)	19,9	12,4	9,1
Pd/Cu	—	—	6,7

Fonte: O autor, 2019.

Pela Tabela 20, verificou-se que não foi observado Cu nos catalisadores com menos quantidade de Cu. Em relação à quantidade de Pd na superfície do catalisador verificou-se que esta decresceu com o aumento do Cu. Este resultado está de acordo com as imagens TEM destes catalisadores, onde se verificou que o Cu, pelo menos nas amostras com mais cobre, se depositou nos mesmos locais que o Pd. Em relação ao catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5 verificou-se uma razão atômica Pd/Cu de cerca de 7 mostrando que existem mais átomos de Pd na superfície do que de Cu.

5.2.5 Termogravimetria

Nas análises de termogravimetria (TG), tal como explicado no capítulo 4.2.8, observaram-se duas regiões de perda de massa, antes e depois de 250 °C. Neste capítulo sobre os testes catalíticos em batelada foram realizados diversos testes e, por essa razão, as percentagens de perda de massa destas duas regiões podem ser encontradas no Apêndice F. Note que a percentagem de coque na amostra diz respeito à segunda região, e os cálculos do rendimento de coque foram realizados pela equação 4 do capítulo 4.1.3.

5.2.6 Testes catalíticos

Para se obterem mais informações sobre a hidroconversão de DX e n-hexano, foram realizados testes em regime de batelada com o catalisador Pd/HZSM-5. A escolha deste catalisador foi devido a este ter apresentado um maior rendimento em hidrocarbonetos C_{7+} e, tal como já foi comentado, ter apresentado uma baixa formação de coque. Note que todos os testes catalíticos em batelada foram realizados nas mesmas condições, ou seja, 250 °C e carregados com 40 bar de H_2 e com uma velocidade de agitação de 300 rpm. Escolheu-se estudar a reação em regime de batelada para que seja possível uma melhor análise dos produtos, com maior quantidade de carga e em condições sem perda de massa.

Este capítulo 5.2.6 está dividido em vários subcapítulos: primeiro, abordam-se os testes realizados onde se pretendeu validar a unidade de batelada para processar este novo tipo de carga, neste caso, 10 g de DX em 90 g de n-hexano. Para além disso, também se analisou o efeito de redução do catalisador antes da reação. No segundo subcapítulo, analisou-se o efeito carga/catalisador e foi apresentado o perfil dos produtos ao longo da reação e mostraram-se algumas reações de referência. No terceiro subcapítulo, foi analisado o efeito de uma reação com um catalisador coqueado. No quarto subcapítulo, foi analisado o efeito da adição de Cu, onde foram preparados catalisadores bimetálicos (Cu e Pd) com diferentes razões atômicas. Por fim, foi estudado o efeito de mesoporosidade do suporte, onde foi sintetizada uma zeólita HZSM-5 mesoporosa e também se analisou o catalisador de paládio preparado com essa zeólita mesoporosa em uma carga de biopetróleo.

5.2.6.1 Validação da unidade em batelada e efeito da redução do catalisador

Para a realização dos primeiros testes catalíticos em condições de batelada, a mistura de 10 g de DX e 90 g de n-hexano (10%DX/n-hexano) foi convertida em condições brandas (250 °C, 40 bar de H_2) com 5 g de Pd(0,5%)/HZSM-5 durante 2, 15 e 24 horas e com uma agitação de 300 rpm. A estes testes foi-lhes dada a seguinte denominação:

- T2h-10/5SP – Teste de 2 h com 10 g DX e 5 g de catalisador sem pré-tratamento.
- T15h-10/5SP – Teste de 15 h com 10 g DX e 5 g de catalisador sem pré-tratamento.

- T24h-10/5SP – Teste de 24 h com 10 g DX e 5 g de catalisador sem pré-tratamento.

Nestes testes apenas foram analisados os produtos líquidos e os resultados da seletividade encontram-se na Tabela 21. Note que, tal como para os testes em leito fixo, foi injetada uma amostra da carga antes da reação para se analisar as impurezas e descontar as suas áreas nas do produto líquido. Isto porque, o n-hexano tem na sua constituição, impurezas como 2 e 3-metilpentano e metil-ciclopentano.

Tabela 21. Seletividade (%) dos produtos líquidos resultantes da hidroconversão de 10%DX/n-hexano durante 2, 15 e 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.

Compostos	Seletividade (%)		
	T2h-10/5SP	T15h-10/5SP	T24h-10/5SP
P₅	2,9	35,9	36,9
P₆	14,6	12,9	11,8
N₆	0,2	1,1	2,6
P₇₊	8,9	7,3	12,0
N₇₊	6,4	14,2	14,6
Aromáticos	0,5	4,1	3,8
Oxigenados	65,2	19,3	16,2
Não Identificados	1,3	2,2	2,1

Legenda: P_x- Parafina com x carbonos; N_x- Nafteno com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Pela análise da Tabela 21, é possível verificar que no teste T2h-10/5SP já se observou a formação de parafinas e naftenos com 7 ou mais carbonos (P₇₊ e N₇₊) e também de aromáticos, embora estes em pequenas quantidades. Contudo, os compostos oxigenados foram os principais produtos obtidos. É importante mencionar que a acetona e metil-isobutilcetona (MIC) foram os compostos oxigenados observados em maiores quantidades. Após 2 horas de reação, o DX não foi convertido na sua totalidade, no entanto, o seu valor de conversão não foi determinado. Nos testes de 15 e 24 horas, já não se verificou a presença de DX e foi possível observar uma maior formação de produtos com 5 ou menos carbonos e que os compostos oxigenados diminuíram notavelmente (cerca de 4 vezes). A diminuição ao longo do tempo dos compostos oxigenados é uma consequência das reações de desoxigenação promovidas pelo catalisador. Estes compostos oxigenados são progressivamente transformados em aromáticos, parafinas e naftenos, bem como em produtos C₆, CO e CO₂. A

fração de aromáticos que quase não foi observada após 2 horas de reação correspondeu a uma seletividade de 4,1 e 3,8% nos testes de 15 e 24 horas de reação, respectivamente. Além disso, os aromáticos não foram observados (ou observados em quantidades mínimas, como no caso do teste com Pd/HZSM-5) nos testes em regime contínuo.

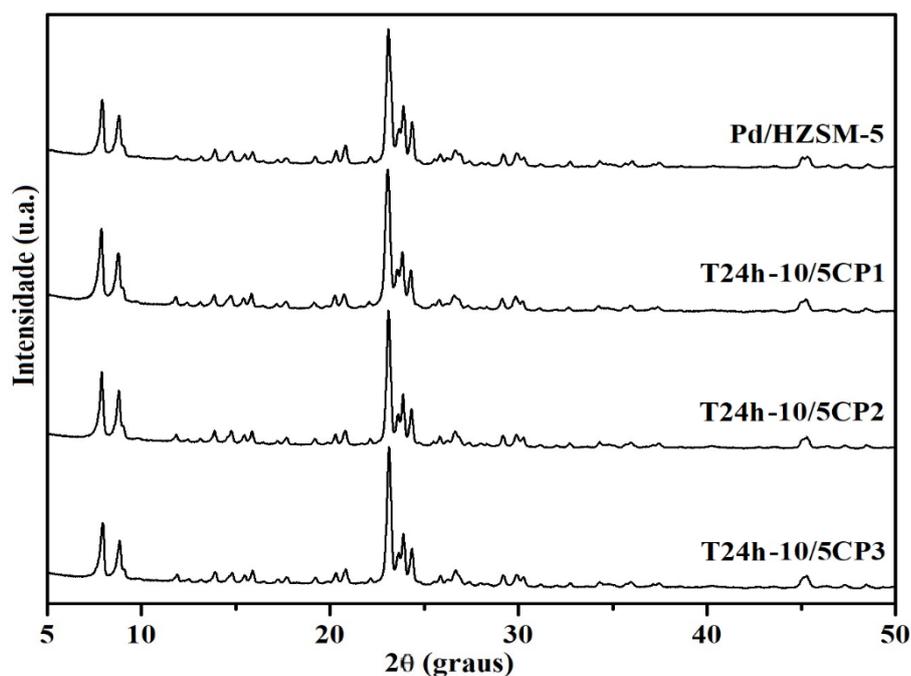
Comparando o teste de 15 com o de 24 h, é possível verificar que estes apresentam seletividades semelhantes em produtos líquidos. No entanto, notou-se uma menor seletividade em compostos oxigenados no teste de 24 h, tal como esperado, e uma maior seletividade em parafinas C_{7+} . Em relação aos naftenos C_{7+} a seletividade manteve-se praticamente igual nesses dois testes. Para além disso, foi também realizada uma análise TG ao catalisador usado e verificou-se apenas uma pequena percentagem de coque (em torno de 5% em massa de amostra para os testes de 15 e 24 horas, ver Tabela 45 do Apêndice F) o que sugere que o catalisador ainda estaria ativo. Cabe ressaltar que o tipo de produtos obtidos foi semelhante aos do teste em leito fixo, pelo que é possível confirmar que o HDP do DX pode ser realizado nestas condições.

Como o teste com 24 h apresentou bons resultados, ou seja, melhor seletividade em hidrocarbonetos C_{7+} e menos em oxigenados, decidiu-se manter este tempo de reação para os testes seguintes. No entanto, como mesmo após 24 h ainda se verificou uma grande quantidade de compostos oxigenados e de produtos C_5 , decidiu-se analisar o efeito de um pré-tratamento do catalisador em vez da sua redução *in situ*. O pré-tratamento do catalisador no reator consistiu em uma etapa de secagem a 300 °C durante 2 horas, usando 60 mL.min⁻¹ de N₂ seguido por uma etapa de redução do catalisador a 300 °C por 1 hora, usando 60 mL.min⁻¹ de H₂.

Após este pré-tratamento do catalisador (foram utilizados 5 g), carregou-se o reator (fechado) com 10 g de DX em 90 g de n-hexano (10%DX/n-hexano) com o auxílio de uma seringa. Em seguida, purgou-se o reator com H₂ e carregou-se com 40 bar de H₂. A hidroconversão de 10%DX/n-hexano foi realizada durante 24 h com uma agitação de 300 rpm. Foi também realizado um teste com n-hexano puro para fins comparativos. O teste com 10%DX/n-hexano foi realizado em triplicata e foram denominados de T24h-10/5CP1, T24h-10/5CP2 e T24h-10/5CP3. Após o primeiro teste, o catalisador foi reutilizado tendo sido realizada uma etapa de regeneração do catalisador. Na regeneração do catalisador começou-se por uma lavagem do catalisador com n-hexano e depois com acetona seguida de filtração. Após essa etapa, secou-se o catalisador na estufa a 120 °C durante 12 h e calcinou-se na mufla a 450 °C durante 3 h.

Foi também realizada uma análise de XRD após cada teste para se analisar a estrutura cristalina dos catalisadores coqueados. Os difratogramas dos catalisadores coqueados bem como do catalisador Pd/HZSM-5 antes da reação apresentam-se na Figura 41.

Figura 41. Difratogramas do catalisador Pd/HZSM-5 antes da reação e após os testes catalíticos T24h-10/5CP1, T24h-10/5CP2 e T24h-10/5CP3.



Fonte: O autor, 2019.

A partir dos difratogramas pode-se afirmar que mesmo após a reutilização e regeneração do catalisador em três testes catalíticos a estrutura cristalina da amostra se manteve inalterada. Em termos de quantidade e qualidade dos produtos obtidos, verificou-se que os testes foram semelhantes entre si, o que indica que o método de regeneração do catalisador foi adequado. Assim, os resultados destes testes serão apresentados em termos de média e desvio padrão.

Na Tabela 22 apresenta-se a massa (% m/m, massa da fração por massa total de carga) obtida da fração líquida, gasosa e coque para estas reações.

Tabela 22. Massa (% m/m) da fração líquida, gasosa e coque obtida pela hidroconversão de n-hexano puro e 10% DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.

	Massa (% m/m)	
	n-hex	10%DX/n-hex
Líquido	29,9	87,9 ± 1,0
Gás	67,2	1,9 ± 0,7
Coque	0,1	0,3 ± 0,1
Total	97,2	90,1 ± 0,2

Fonte: O autor, 2019.

Pela Tabela 22, é possível verificar que o balanço de massa fecha em 97% no teste com n-hexano puro e em 90% para o teste com DX, o que foi bastante aceitável, tendo em conta os testes em regime contínuo, onde os balanços de massa fecharam em torno de 75%. No caso do teste com n-hexano puro, verificou-se que a fração gasosa foi a fração majoritária. Por sua vez, a fração líquida corresponde à fração majoritária no teste com DX, seguido da fração gasosa e por fim, o coque.

Na Tabela 23 encontra-se a seletividade em produtos gasosos obtidos pela hidroconversão do n-hexano puro e 10% DX/n-hexano.

Tabela 23. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 10% DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.

Compostos	Seletividade (%)	
	n-hex	10%DX/n-hex
CO	—	8,6 ± 1,9
CO₂	—	24,0 ± 11,1
P₁	5,8	6,9 ± 4,2
P₂	9,4	7,4 ± 2,2
P₃	59,8	31,7 ± 4,1
P₄	18,6	18,4 ± 9,7
P₅	6,4	3,0 ± 0,9

Legenda: Px- Parafina com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Tabela 23, é possível verificar que o propano (P₃) e o butano (P₄), foram os produtos gasosos produzidos em maior quantidade nos dois testes, correspondendo a cerca

de 80% no teste com n-hexano puro e a 50% no teste com 10%DX/n-hexano. No teste com n-hexano puro, o metano (P₁) e etano (P₂) foram formados em pequenas quantidades, cerca de 6 e 9%, respectivamente. Para ocorrer a formação destes compostos é necessário ocorrer a formação de intermediários, como os íons carbênio CH₃⁺ e C₂H₅⁺, que é energeticamente desfavorável (WEITKAMP, 2012). Sendo assim, a formação destes compostos deve resultar do hidrocraqueamento do hexano que se pode craquear em duas moléculas de propano, uma de etano e uma de butano, ou em uma de metano e uma de pentano (ALEXIS VOORHIES; WILLIAM J. HATCHER, 1969). No entanto, não se pode descartar a ocorrência de hidrogenólise nos sítios metálicos levando à formação destes compostos. Quando o DX está presente, a formação de produtos gasosos é mais incerta, e a hidrogenólise pode ser a rota principal para a sua formação. Em relação ao CO e CO₂ no teste com 10%DX/n-hexano, a formação destes compostos vem associada à desoxigenação da carga.

Na Tabela 24 apresenta-se a seletividade em produtos líquidos obtidos pela hidroconversão do n-hexano puro e 10% DX/n-hexano. Não foram detetadas olefinas.

Tabela 24. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 10% DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.

Compostos	Seletividade (%)	
	n-hex	10%DX/n-hex
P₃	0,5	3,2 ± 0,6
P₄	26,3	10,8 ± 0,8
P₅	45,3	17,2 ± 1,2
Isômeros P₆	27,8	18,2 ± 3,2
N₆	0,0	0,9 ± 0,4
P₇	0,1	4,1 ± 0,3
N₇	—	2,5 ± 0,5
P₈	—	4,9 ± 0,2
N₈	—	5,6 ± 0,3
P₉	—	2,9 ± 0,4
N₉	—	7,3 ± 1,1
P₁₀	—	2,2 ± 0,4
N₁₀₊	—	4,7 ± 1,6
Total P,N₇₊	0,1	34,1 ± 3,3
Aromáticos	—	3,8 ± 1,8
Oxigenados	—	10,6 ± 1,9

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Pelo teste com n-hexano puro, observou-se que os produtos majoritários se encontram entre 4 e 6 carbonos, sendo estes últimos isômeros de n-hexano. Verificou-se também a presença de parafinas com 7 carbonos, no entanto, em quantidades desprezíveis.

Na presença de DX, foi possível observar que a seletividade de butanos e pentanos decresceu, correspondendo a cerca de 28%. Para além disso a seletividade em isômeros do n-hexano também diminuiu para cerca de metade. Quanto à formação de parafinas e naftenos, verificou-se a formação de compostos até C₁₀ e C₁₁, respetivamente. A seletividade nestas classes de compostos com 7 ou mais carbonos foi de aproximadamente 34%. Na Tabela 47 do Apêndice G encontram-se os principais compostos obtidos nestes testes. Em relação às parafinas, as principais foram 3-etil-hexano (P₇), 2-metil-heptano (P₈) e octano (P₈). Quanto aos naftenos, verificou-se uma maior seletividade em 1-metil-3-(1-metil-etil)-ciclopentano (N₉). Relativamente aos aromáticos e aos compostos oxigenados verificou-se uma seletividade de 4 e 11%, respetivamente. Foram observados aromáticos com cadeias de 7 a 10 carbonos, sendo o 1,3,5-trimetilbenzeno (C₉) o composto aromático majoritário. O produto oxigenado obtido em maior quantidade foi a metil-isobutilcetona seguido de 2,6-dimetil-4-heptanona. A seletividade em produtos oxigenados foi inferior ao verificado no teste de 24 horas sem pré-tratamento do catalisador, como se pode observar na Tabela 21, em que os compostos oxigenados correspondem a cerca de 16% de seletividade do líquido. Como para o teste de 24 horas sem pré-tratamento do catalisador não foi quantificado o líquido à saída, tornou-se difícil de apresentar um valor mais concreto e que possibilite a avaliação correta do efeito do pré-tratamento do catalisador. No entanto, como o DX se converteu totalmente e admitindo que as duas reações se comportariam de maneira similar, sendo que a massa de líquido à saída seria também semelhante, pode-se afirmar que o pré-tratamento do catalisador apresentou melhorias no desempenho do mesmo, pelo menos no que diz respeito à fração dos compostos oxigenados. Por essa razão, decidiu-se manter o pré-tratamento do catalisador para todos os testes seguintes.

Para facilitar a explicação dos resultados obtidos no teste com 10% DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento, apresenta-se na Tabela 25, o rendimento (g) e a distribuição dos produtos (% m/m, massa de produto *i* por massa total de produtos) para esse teste e também para o teste com n-hexano puro. O rendimento detalhado encontra-se na Tabela 52 do Apêndice H. Em relação à quantificação dos produtos gasosos e líquidos a sua explicação encontra-se no Apêndice C e D, respetivamente.

Tabela 25. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 10%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.

	n-hexano		10%DX/n-hexano	
	Conversão (%)			
DX	—		100	
n-hexano	98		7 ± 0,71	
	Rend. (g)	Dist. Produtos (% m/m)	Rend. (g)	Dist. Produtos (% m/m)
Coque	0,1	0,1	0,27 ± 0,09	4,1 ± 1,20
CO	—	—	0,15 ± 0,03	2,3 ± 0,35
CO₂	—	—	0,39 ± 0,10	6,0 ± 1,48
P₅	78,5	91,8	2,68 ± 0,54	41,0 ± 5,18
Isômeros P₆	6,9	8,1	0,81 ± 0,20	12,4 ± 3,81
N₆	0,0	0,0	0,04 ± 0,02	0,6 ± 0,20
P₇₊	0,0	0,0	0,62 ± 0,02	9,5 ± 0,27
N₇₊	—	—	0,89 ± 0,03	13,6 ± 0,44
Aromáticos	—	—	0,17 ± 0,06	2,6 ± 0,84
Total HC₇₊	0,0	0,0	1,68 ± 0,15	25,7 ± 1,74
Oxigenados	—	—	0,47 ± 0,10	7,2 ± 2,26
Não Identificados	—	—	0,05 ± 0,01	0,8 ± 0,18

Legenda: P_x- Parafina com x carbonos. N_x-Nafteno com x carbonos. HC_x- Hidrocarboneto com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Tabela 25, um dos parâmetros que se destaca entre os dois testes é a diferença na conversão do n-hexano, sendo quase 100% no teste com n-hexano e de apenas 7% na presença de DX. Esta diferença já tinha sido observada nos testes em leito fixo, pelo que, mesmo em condições de batelada, verificou-se que a conversão do n-hexano foi inibida na mistura com DX.

Outro aspeto a ter em conta é no tipo de produtos formados no teste com n-hexano. Verificou-se que a maior parte dos produtos têm 5 ou menos carbonos o que explica que esta molécula sofreu craqueamento nestas condições. Ao se comparar com as condições de leito fixo, onde a principal rota de formação de produtos foi por isomerização, é possível concluir que o mecanismo de reação do n-hexano se altera com o tipo de condições experimentais. Assim, em relação à formação de butano (P₄) e pentano (P₅), que corresponderam a cerca de 92% dos produtos, existem pelo menos duas rotas possíveis. Uma dessas rotas envolve a formação de um composto com nove ou mais carbonos, seguido pelo craqueamento desse composto, formando butanos e pentanos. Por exemplo, um fragmento com três carbonos (íon

carbênio) pode se juntar a uma molécula de seis carbonos adsorvida (olefina) e produzir um complexo com nove carbonos (íon carbênio), sendo que este último será facilmente craqueado. Outra rota possível, é a alquilação de fragmentos constituídos por um a três carbonos, levando à formação de butanos e pentanos. No entanto, a primeira rota é a mais favorável (ALEXIS VOORHIES; WILLIAM J. HATCHER, 1969). Em relação à formação de metano e etano, esta pode estar associada à hidrogenólise nos sítios metálicos. No entanto, e tal como já foi mencionado, não foi o objetivo deste trabalho estudar a conversão do n-hexano. Este teste serve simplesmente para se analisar o tipo de produtos formados e compará-los quando na presença de DX, sendo que a principal informação deste teste foi que não se observaram compostos C₇₊.

No teste com 10%DX/n-hexano, verificou-se que os compostos com 5 ou menos carbonos são, também, os compostos majoritários. Ao se contabilizar os isômeros P₆ e N₆, esta fração de leves corresponde a 54% dos produtos. Em relação à fração de hidrocarbonetos pesados (parafinas, naftenos e aromáticos com 7 ou mais carbonos), esta correspondeu a cerca de 26% dos produtos e verificou-se que os compostos constituídos por 8 e 9 carbonos foram os que apresentaram maior formação.

A massa total de oxigenados foi de 0,5 g. Admitindo que os produtos oxigenados correspondem à metil-isobutilcetona, tem-se cerca de 5×10^{-3} moles de oxigênio. Para além disso, formaram-se cerca de 0,6 g de CO e CO₂, o que corresponde a cerca de $2,5 \times 10^{-2}$ moles. Como foram admitidos ao reator 10 g de DX, sendo que cerca de 3,5 g são provenientes do oxigênio do DX, significa que se tem à entrada $2,2 \times 10^{-1}$ moles. Subtraindo a quantidade de oxigênio proveniente dos compostos oxigenados e CO e CO₂, faltam quantificar cerca de $1,9 \times 10^{-1}$ moles de O, ou seja, mais de 3 g. Essa quantidade é provável que seja água, formada durante as reações de desidrogenação da carga. De facto, a elevada capacidade do Pd de ativar H₂ na sua superfície e também a possibilidade de ocorrer *spillover* de hidrogênio aliado a um suporte ácido, como no caso de zeólitas, promove a atividade de hidrodessoxigenação a partir de hidrogenações por parte do Pd seguida de desidratação nos sítios ácidos (KAY LUP et al., 2017a). Para além disso, a fraca capacidade do Pd para remover diretamente o oxigênio, ajuda a explicar a baixa formação de CO e CO₂ e a provável alta formação de H₂O. No entanto, não foi observada fase aquosa no líquido, o que não aconteceu nos testes de leito fixo. Outro fator a ter em conta foi a baixa quantidade de coque obtida, cerca de 0,3 g. Dessa forma, como o catalisador ainda estava bastante ativo, o tempo de reação podia ser aumentado de forma a se obter uma desoxigenação total dos compostos e como isso poderia estar relacionado com a

formação de CO, CO₂ e H₂O. Contudo, em vez de se aumentar o tempo de reação, será estudado o efeito da razão carga/catalisador.

Antes desses testes, e para se ter uma ideia do rendimento de hidrocarbonetos apresenta-se, na Tabela 26, os resultados do rendimento (% m/m) para as parafinas, naftenos e aromáticos C₇₊ em uma base de C e H de DX para o teste de hidroconversão de 10% DX/n-hexano usando Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.

Tabela 26. Rendimento (% m/m) em uma base de C e H de DX em parafinas, naftenos e aromáticos C₇₊ para os testes de hidroconversão de 10% DX/n-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5 com pré-tratamento.

Compostos	Rendimento (% m/m_{CHDX})
Parafinas C₇₊	9,5 ± 0,72
Naftenos C₇₊	13,6 ± 2,25
Aromáticos	2,5 ± 0,9

Fonte: O autor, 2019.

Pela Tabela 26, é possível observar que cerca de 25% do C e H do DX se converteram em hidrocarbonetos com alto valor agregado.

5.2.6.2 Efeito da razão carga/catalisador

Neste tópico, apresentam-se os testes catalíticos realizados com diferentes razões carga/catalisador. Primeiro, aumentou-se significativamente a carga em relação ao catalisador para se verificar se existe formação de H₂O nestas reações e também como se comporta o catalisador nestas condições (formação de coque). Os primeiros testes realizados nestas condições não deram resultado, e estão exemplificados no Apêndice I.

Assim, foram realizados testes com 15, 20 e 30 g DX em 90 g de n-hexano com 5 g de catalisador Pd/HZSM-5 durante 24 h, a 250 °C e a 40 bar de H₂ com uma velocidade de agitação de 300 rpm. A esses testes deu-se a seguinte denominação:

- T15/5 - Teste de 24 h com 15 g DX em 90 g de n-hexano (14,3%DX/n-hexano) e 5 g de catalisador Pd/HZSM-5.
- T20/5 - Teste de 24 h com 20 g DX em 90 g de n-hexano (18,2%DX/n-hexano) e 5 g de catalisador Pd/HZSM-5.

- T30/5 - Teste de 24 h com 30 g DX em 90 g de n-hexano (25%DX/n-hexano) e 5 g de catalisador Pd/HZSM-5.

Na Tabela 27 apresenta-se a massa (% m/m) obtida da fração líquida, gasosa e coque dos testes T15/5, T20/5 e T30/5.

Tabela 27. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.

	Massa (% m/m)		
	T15/5	T20/5	T30/5
Líquido (fase orgânica)	92,0	91,6	90,8
Líquido (fase aquosa)	0,2	0,6	0,8
Gás	2,0	2,4	1,9
Coque	0,7	1,6	3,0
Total	94,9	96,2	96,5

Fonte: O autor, 2019.

O balanço de massa fechou em torno de 95 e 96%, sendo que a fração líquida foi a fração majoritária. Nesta fração foi possível observar duas fases, uma orgânica e outra aquosa. Para se determinar a massa da fase aquosa, o líquido foi mantido em um funil de separação, e a fase aquosa (mais pesada) foi recolhida na base. Note que antes deste processo, foi recolhida uma amostra da fase orgânica para não se ter perda de produtos leves, e que não foi injetada uma amostra da fase aquosa. Esta se apresentava com um tom escuro, diferente dos testes em leito fixo em que a fase aquosa era incolor, o que pode ser um indício de que continha compostos com ligações duplas podendo ser oxigenados ou não. A formação de gás foi similar em todos os testes, o que não aconteceu com o coque, onde se verificou uma maior quantidade de coque com o aumento do DX.

A seletividade dos produtos gasosos obtidos a partir dos testes T15/5, T20/5 e T30/5 encontra-se na Tabela 57 do Apêndice J, onde se pode verificar uma maior seletividade em CO₂ para os três testes. Juntamente com o CO, estes dois compostos representaram 35 a 55% da seletividade. Quanto aos hidrocarbonetos leves, o propano (P₃) e os butanos (P₄) foram os majoritários nos testes T15/5 e T20/5, enquanto que para o teste T30/5 a seletividade em metano, propano e butanos foi praticamente igual e em torno dos 11%.

A seletividade dos produtos líquidos obtidos a partir dos testes T15/5, T20/5 e T30/5 encontra-se na Tabela 63 do Apêndice L. Para os testes com maior quantidade de DX verificou-se uma baixa seletividade em hidrocarbonetos, tanto leves como pesados, sendo que a seletividade desses compostos foi de 2,7 e de 5,5% para os testes T20/5 e T30/5, respectivamente. Para o teste T15/5 estes compostos corresponderam a cerca de 15% da seletividade. Os produtos oxigenados foram os que se encontraram em maior quantidade no líquido para os três testes, correspondendo a cerca de 60% da seletividade para o teste T15/5 e cerca de 85% para os outros dois testes.

Na Tabela 48 do Apêndice G encontram-se os principais compostos obtidos nestes testes. A acetona e, conseqüentemente, a metil-isobutilcetona (MIC) foram os compostos oxigenados mais abundantes nos três testes. A acetona correspondeu a cerca de 17% do líquido para o teste T15/5 e cerca de 55% para os outros dois testes enquanto que a MIC apresentou uma seletividade de 26% para o teste T15/5 e cerca de 15% para os outros dois. A MIC é um produto de conversão da acetona (ALOTAIBI; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2012) e, por essa razão, verificou-se uma maior formação deste composto no teste T15/5 em relação aos testes T20/5 e T30/5. Nestes testes, também se verificou a formação de furanos, como o 2-metiltetraidrofurano e o tetraidrofurano, de piranos como o tetrahidropirano e de outras cetonas como a 2-pentanona e 4-octanona. Estes compostos são muitas vezes considerados como plataformas químicas (WU et al., 2016). Note que nestes testes foi difícil de identificar alguns compostos devido à elevada quantidade de produtos oxigenados formados, o que levou tanto à co-diluição de alguns compostos como a picos com baixas áreas. No teste T15/5 verificou-se, também, a presença de algumas parafinas lineares como octano e nonano, e naftenos como o 1,3-dimetil-cicloexano.

De forma a se conseguir discutir melhor os resultados, apresenta-se na Tabela 28 o rendimento (g) e a distribuição dos produtos (% m/m, massa de produto por massa total de produtos) para os testes T15/5, T20/5 e T30/5. O rendimento detalhado encontra-se na Tabela 53 do Apêndice H. Por análise da Tabela 28, é possível verificar que a conversão do DX foi completa em todos os testes. Pelo contrário, a conversão de n-hexano foi muito baixa, estando entre 2 a 3%. Apesar disso, as parafinas leves (isômeros P₆ e P₅.) corresponderam a cerca de 15, 9 e 5% dos produtos nos testes T15/5, T20/5 e T30/5, respectivamente. Em relação à fração de hidrocarbonetos pesados (HC₇₊) esta correspondeu a cerca de 10% dos produtos no teste T15/5 e entre 1 a 3% dos produtos nos testes T20/5 e T30/5. Contudo, os compostos oxigenados foram os produtos majoritários nos três testes, chegando a corresponder a cerca de 65% dos produtos nos testes com maior quantidade de DX.

Tabela 28. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.

	T15/5		T20/5		T30/5	
	Conversão (%)					
DX	100		100		100	
n-hexano	3,0		2,3		2,5	
	Rend.	Dist. Prod.	Rend.	Dist. Prod.	Rend.	Dist. Prod.
	(g)	(% m/m)	(g)	(% m/m)	(g)	(% m/m)
Coque	0,78	6,3	1,71	9,6	3,61	12,9
CO	0,12	1,0	0,29	1,6	0,37	1,3
CO₂	0,65	5,2	1,00	5,6	0,91	3,2
P₅	1,84	14,9	1,55	8,6	1,44	5,1
Isômeros P₆	0,31	2,5	0,24	1,4	0,46	1,6
N₆	0,04	0,3	0,01	0,1	0,02	0,1
P₇₊	0,41	3,3	0,10	0,5	0,39	1,4
N₇₊	0,58	4,8	0,10	0,6	0,38	1,3
Aromáticos	0,17	1,4	0,05	0,3	0,07	0,3
Total HC₇₊	1,17	9,5	0,25	1,4	0,83	3,0
Oxigenados	5,59	45,3	11,35	63,5	18,04	64,4
Fase Aquosa	0,20	1,6	0,71	3,9	0,98	3,5
Não Identificados	1,65	13,4	0,79	4,4	1,37	4,9

Legenda: P_x- Parafina com x carbonos; N_x-Nafteno com x carbonos; HC_x- Hidrocarboneto com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

A elevada quantidade de compostos oxigenados nestes três testes está relacionada a dois fatores. Um deles, diz respeito à deposição de coque no catalisador, que correspondeu a 14, 26 e 42% em massa (Tabela 45 do Apêndice F) para os testes com 15, 20 e 30 g de DX, respetivamente. Como era esperado, uma maior quantidade de carga levou a uma maior quantidade de coque, que por sua vez, levou à desativação gradual do catalisador. Dessa forma, tornou-se impossível converter os compostos oxigenados em hidrocarbonetos. Outro aspeto a ter em conta é a reatividade da molécula de acetona. Alotaibi et al. (ALOTAIBI; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2012) mostraram a conversão de acetona em condições mais brandas que as utilizadas e mostraram uma conversão de 100% em apenas 4 h de reação. A presença de acetona nestes testes, mostra que de facto o catalisador se desativou. Para suportar esta ideia, a acetona não foi observada nos testes de 24 h com 10%DX/n-hexano e 5 g de catalisador. Foi também realizado um XRD dos catalisadores coqueados dos testes

T20/5 e T30/5 (Figura 55 do Apêndice M), onde se pode observar que a estrutura cristalina do catalisador não se alterou.

O coque pode não ser a única explicação para a baixa hidrodesoxigenação da carga. A formação de água, que aumentou com o aumento da quantidade de DX, também pode ter influência nestas reações. Na verdade, a influência da água na atividade de hidrodesoxigenação de catalisadores de metais de transição ainda não é bem conhecida e assente na literatura. Por exemplo, Mortensen et al. (MORTENSEN et al., 2015) mostraram que a presença de água na HDO de misturas de fenol e 1-octanol levou à desativação do catalisador utilizado, neste caso, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$. Esta desativação ocorreu devido à oxidação de Mo_2C a MoO_2 . Para além de afetar a atividade dos catalisadores, a presença de água também pode inibir a reação de compostos intermediários (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015), o que explica a baixa formação de hidrocarbonetos tanto leves como pesados, principalmente nos dois testes com maior quantidade de DX, onde a formação nestes compostos foi inferior a 10% (% m/m). Enquanto que a taxa de formação de coque pode ser controlada com as condições de temperatura e pressão da reação, o mesmo não acontece para a formação de água. Para além disso, apenas foi observada uma pequena quantidade de água. A explicação recai na capacidade de adsorção de água das zeólitas, funcionando como peneira molecular. No caso da HZSM-5 foi observado que era necessário cerca de 75% em volume da zeólita de H_2O para se atingir o volume de umidade incipiente nesta zeólita. Dessa forma admitindo que a zeólita ficou saturada com água, a quantidade formada de água pode ser superior a 3,75 g (considerando os 5 g de zeólita).

É importante referir, neste ponto do trabalho, que em todos os testes realizados em batelada o balanço de massa fechou acima de 90% e até 95%. Os restantes 5 a 10% de massa que não foram quantificados devem estar relacionados com a fração líquida e gasosa, pois o coque é relativamente fácil de quantificar. Dessa forma, a quantidade de água formada, pode explicar parte dessa massa que falta quantificar. Também não foi contabilizada a quantidade de H_2 que se forma nas reações de desidrogenação, visto se observar a formação de aromáticos.

De forma a evitar a desativação por coque e saturação por excesso de água do catalisador, decidiu-se manter a carga com 15 g de DX em 90 g de n-hexano e aumentar a quantidade de catalisador para 10 e 15 g, ou seja, com uma razão carga/catalisador de 1,5/1 e 1/1. Estes testes foram denominados por T15/10 e T15/15.

Na Tabela 29 apresenta-se a massa (% m/m) obtida da fração líquida, gasosa e coque para as reações T15/10 e T15/15.

Tabela 29. Massa (% m/m) da fração líquida, gasosa e coque obtida pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.

	Massa (% m/m)	
	T15/10	T15/15
Líquido	89,3	90,2
Gás	2,0	2,5
Coque	0,8	0,7
Total	92,1	93,4

Fonte: O autor, 2019.

O balanço de massa mostrou-se adequado, como nos testes anteriores, já que fechou acima de 90%. A seletividade dos produtos gasosos para estas reações encontra-se na Tabela 58 do Apêndice J. Verificou-se que as parafinas com 3 e 4 carbonos foram os produtos gasosos que apresentaram maior seletividade, sendo aproximadamente 50 e 30% para os testes T15/15 e T15/10, respetivamente. O CO e CO₂ também foram formados em quantidades significativas, apresentado uma seletividade de quase 30% para o teste T15/10 e mais de 50% para o teste T15/15.

A seletividade dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5 encontra-se na Tabela 64 do Apêndice L. Em relação aos produtos líquidos verificou-se uma maior seletividade em parafinas leves (P₆) nos dois testes. Esta fração corresponde a mais de metade dos produtos líquidos. Em relação aos produtos com cadeias de 7 ou mais carbonos, verificou-se uma seletividade em parafinas e naftenos de cerca de 24%. Em relação às parafinas foram observados compostos até 10 carbonos nos dois testes, sendo que os principais foram os C₇, como o heptano e 2-metil-hexano. Os naftenos foram a classe de compostos observados em maiores quantidades e observaram-se naftenos até 11 carbonos, sendo que os naftenos C₈ foram os majoritários, principalmente o etil-cicloexano, como se pode observar na Tabela 49 do Apêndice G. De referir que foram observados em pequenas quantidades compostos di-naftênicos, como por exemplo a 2-metil-decalina, composto com 11 carbonos. Quanto à fração de aromáticos verificou-se a presença de compostos com cadeias de 7 a 10 carbonos, como o 1,3-dimetilbenzeno e o 1,2,4-trimetilbenzeno. Foram também observados aromáticos com dois anéis, como por exemplo indenos e naftalenos, dando-se o nome de poliaromáticos a esta classe de compostos. Note que esta classe de compostos não tinha sido observada nos outros testes anteriores. A seletividade em aromáticos foi de 15 e 5% para os testes T15/10 e T15/15, respetivamente. Os compostos oxigenados só se observaram no teste com menos catalisador e

a sua seletividade foi de 3%, correspondendo praticamente à metil-isobutilcetona. Note que nestes testes não foi observada formação de água, mostrando que o aumento da quantidade de catalisador pode ter um papel importante na conversão deste tipo de carga. O catalisador funcionando como peneira molecular, adsorvendo a água dentro dos seus poros, impede que esta tenha influência na reação e que esta prossiga sem problemas, o que não se observou nos testes T15/5, T20/5 e T30/5. Na Tabela 30 apresenta-se o rendimento (g) e a distribuição dos produtos (% m/m, massa de produto por massa total de produtos) para estes testes. O rendimento detalhado encontra-se na Tabela 54 do Apêndice H.

Tabela 30. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.

	T15/10		T15/15	
	Conversão (%)			
DX	100		100	
n-hexano	4,4		10,2	
	Rend.	Dist. Produtos	Rend.	Dist. Produtos
	(g)	(% m/m)	(g)	(% m/m)
Coque	0,83	7,8	0,71	4,1
CO	0,12	1,1	0,07	0,4
CO₂	0,56	5,2	1,18	6,8
P₅-	3,37	31,7	4,07	23,6
Isômeros P₆	2,09	19,6	6,88	39,8
N₆	0,12	1,1	0,19	1,1
P₇₊	0,57	5,4	0,76	4,4
N₇₊	1,34	12,6	2,50	14,5
Aromáticos	0,92	8,7	0,51	2,9
Poliaromáticos	0,19	1,8	0,22	1,3
Total HC₇₊	3,03	28,5	3,99	23,1
Oxigenados	0,22	2,1	—	—
Não Identificados	0,30	2,9	0,18	1,0

Legenda: P_x- Parafina com x carbonos; N_x-Nafteno com x carbonos; HC_x- Hidrocarboneto com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

A conversão do DX foi completa nos dois testes, enquanto que a conversão do n-hexano foi de 4,4 e 10,2% para os testes T15/10 e T15/15, respectivamente. A conversão de n-hexano está provavelmente relacionada com a quantidade de produtos leves, admitindo que a sua conversão se comporta de maneira similar à discutida no capítulo 5.2.6.1. Esta pode ser

uma das explicações para uma maior formação destes compostos no teste T15/15 em relação ao teste T15/10. O rendimento (% m/m_{DX}, ver Tabela 54 do Apêndice H) nesta fração C₆- em relação à quantidade de carga foi 30 e 46% para os testes T15/10 e T15/15, respectivamente. Em relação aos hidrocarbonetos C₇₊, verificou-se uma maior quantidade de parafinas e naftenos para o teste T15/15 e de aromáticos para o teste T15/10. Para além disso também se verificou a presença de compostos oxigenados neste último teste, tal como já foi referido. Assim, a maior quantidade tanto de oxigenados como de aromáticos mostra que estes compostos são muito provavelmente intermediários para a formação de parafinas e de naftenos. Note que nestas condições é difícil sugerir um tipo de mecanismo de reação e, por essa razão, foi realizado um teste com alíquotas para se poder traçar um perfil de produtos ao longo da reação, que será mostrado mais adiante.

O rendimento dos compostos C₇₊ em uma base de DX convertido, ou seja, massa de produto por massa de DX convertido, para os testes T15/5, T15/10 e T15/15 encontra-se na Tabela 31. Foi também calculado o consumo de H₂ para estas reações, a partir da diferença entre as moles de H₂ à entrada e à saída. Note que este valor é conservativo, visto que o H₂ não é só consumido nas reações (hidrogenação) como também é produzido nas reações de formação de aromáticos (desidrogenação).

Tabela 31. Rendimento (% m/m) em uma base de DX convertido, em hidrocarbonetos C₇₊ e compostos oxigenados para os testes de hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando 5, 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5 e respetivo consumo de H₂ (moles).

Compostos	Rendimento (% m/m _{DX})		
	T15/5	T15/10	T15/15
Parafinas C₇₊	2,8	3,8	5,1
Naftenos C₇₊	3,9	8,9	16,7
Aromáticos	1,1	6,2	3,4
Poliaromáticos	—	1,3	1,5
Total HC₇₊	7,8	20,2	26,6
	(11,9)*	(30,9)*	(40,7)*
Oxigenados	37,2	1,5	—
	Consumo de H ₂ (moles)		
	0,31	0,46	0,51

Legenda: HC_x- Hidrocarboneto com x carbonos. *Entre parêntesis: dados para uma base C e H de DX convertido.

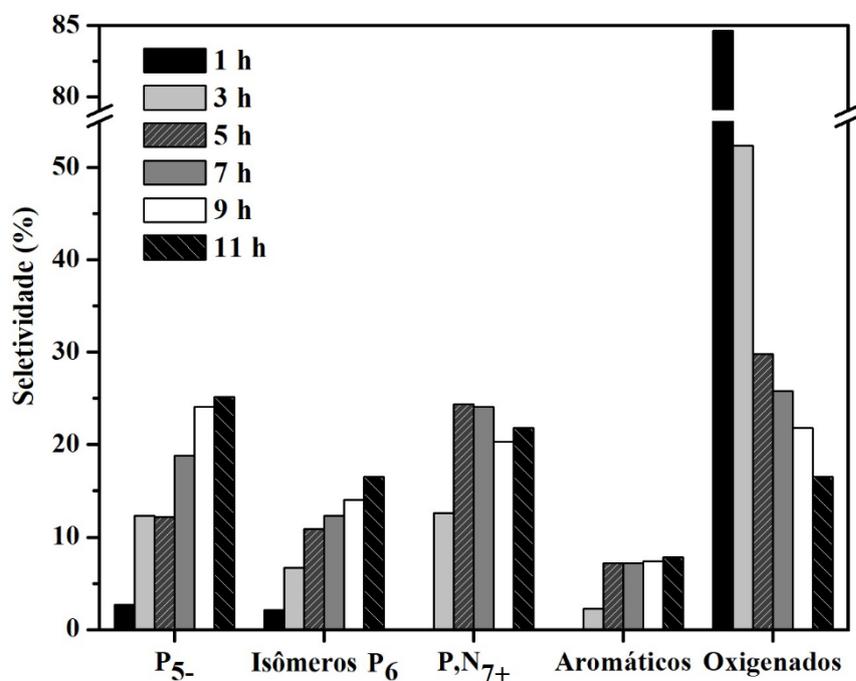
Fonte: O autor, 2019.

O rendimento em hidrocarbonetos C_{7+} foi de 8, 20 e 27% para os testes T15/5, T15/10 e T15/15, respectivamente. O aumento da massa de catalisador teve um efeito na produção de hidrocarbonetos com 7 ou mais carbonos, principalmente de naftenos, e também na capacidade de desoxigenação da carga. Como consequência, observou-se também um aumento no consumo de H_2 com o aumento da quantidade de catalisador. Se apenas se tiver em conta a fração C e H do DX, o rendimento de hidrocarbonetos C_{7+} foi de 41%.

Como dentre os testes realizados, o teste T15/15 apresentou os melhores resultados, utilizou-se esta razão carga/catalisador (15 g de DX e 15 g de catalisador) para todos os testes seguintes.

Para se analisar o perfil de produtos ao longo da reação, foi realizado um teste nas mesmas condições, mas retiraram-se alíquotas de duas em duas horas desde a primeira hora de reação até 11 horas e este teste foi denominado de T15/15Alíquotas. A seletividade em produtos líquidos, nomeadamente, parafinas leves (P_{5-}), isômeros P_6 , parafinas e naftenos C_{7+} , aromáticos e oxigenados, ao longo das primeiras 11 horas de hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5, apresenta-se na Figura 42.

Figura 42. Perfil de produtos obtidos nas primeiras 11 horas de hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5.



Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Figura 42, verifica-se que após 1 hora de reação já ocorreu a formação de P₅ e isômeros P₆. No entanto, os produtos oxigenados foram os produtos majoritários, apresentando uma seletividade de 85%. Note que não foram identificados cerca de 10% de produtos. De resto, a percentagem de produtos não identificados esteve compreendida entre 8 a 15% na análise dos produtos líquidos. O DX foi observado no líquido até 5 horas de reação, sendo que nesta alíquota apenas se verificou uma pequena quantidade (ou área do GC-FID). Após 3 horas de reação, já foram observados produtos com 7 ou mais carbonos e os compostos oxigenados diminuíram para cerca de 50% de seletividade. Com o aumento do tempo de reação verificou-se uma diminuição de compostos oxigenados, tal como era de esperar. Como já foi dito, os compostos oxigenados são transformados em parafinas, naftenos e aromáticos C₇₊, bem como em produtos C₆. No entanto, enquanto que em relação aos produtos C₆ foi visível que a sua seletividade vai aumentando ao longo do tempo, em relação aos produtos C₇₊ a sua relação manteve-se constante a partir de 5 horas de reação. A explicação para este facto, é que à medida que estes compostos C₇₊ são produzidos, estes continuam a reagir e a se converter em compostos mais leves. Por exemplo, os compostos aromáticos podem rapidamente sofrer hidrogenação nos sítios metálicos levando à formação de naftenos que, de forma sequencial, podem sofrer abertura do anel/hidrogenólise formando parafinas (ALBERTAZZI et al., 2004). De facto, a transformação de DX em aromáticos usando zeólitas, incluindo a ZSM-5, já foi demonstrada em condições de craqueamento catalítico (BATALHA et al., 2017).

Contudo, a formação de parafinas e naftenos C₇₊ na alíquota de 3 horas indica que estes compostos também podem ser produzidos diretamente a partir de DX. Assim, a hidrogenação de compostos aromáticos é em parte responsável pela formação de naftenos, mas não pode ser inteiramente relacionada a essa fração. Outro ponto a se destacar é que estes valores estão em termos de seletividade e não em rendimento, pelo que, apesar dos compostos C₇₊ apresentarem uma seletividade constante, o seu rendimento está provavelmente a aumentar. Isto porque a formação de leves não provém apenas do DX, mas também do n-hexano, aumentando assim, mais rapidamente a seletividade em leves do que em pesados.

No caso de um catalisador bifuncional, como Pd/HZSM-5, a quebra de ligações C-O e C=O podem ocorrer por meio de desidratação nos sítios ácidos. As espécies desidratadas migram depois para os sítios metálicos onde sofrem reações de hidrogenação e desidrogenação (RODE et al., 2012). A descarbonilação, descarboxilação e desmetoxilação são outras reações que levam à quebra de C-O ou C=O. Contudo, a remoção direta do oxigênio não é favorecida por catalisadores de paládio. Por exemplo, a saturação de anéis

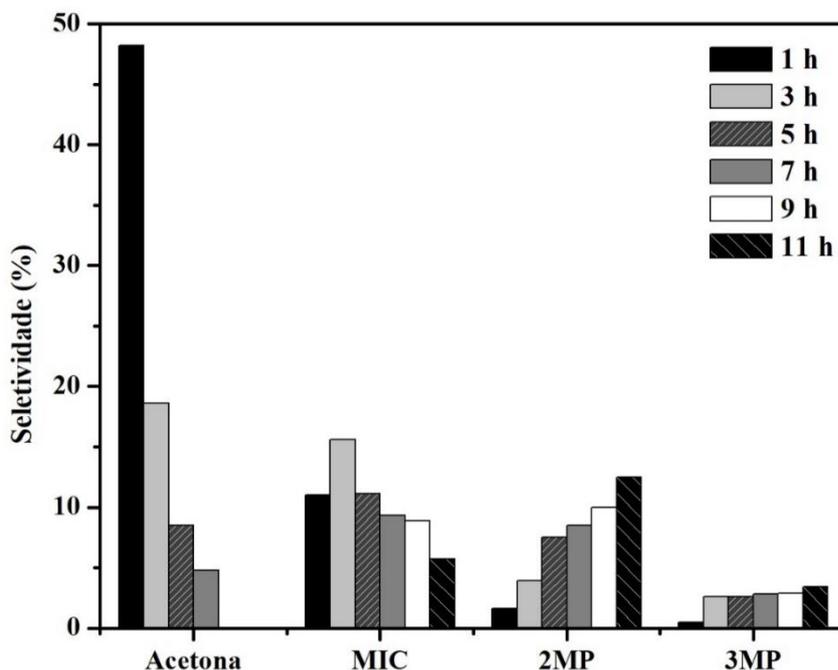
aromáticos ou furânicos ocorre, frequentemente, antes da cisão da ligação C-O, uma vez que a superfície do Pd tem uma interação com o adsorvato mais forte com o anel aromático do que com ligações de C-O ou C=O. Esta hidrogenação preferencial foi também verificada para a desoxigenação de éteres e fenóis (KAY LUP et al., 2017a). Geralmente, a transformação do grupo carbonila para metila pode acontecer por meio de três mecanismos. O primeiro já anteriormente comentado, baseia-se no mecanismo de hidrogenação-desidratação. Inicialmente, ocorre a hidrogenação do grupo carbonila a álcool, seguido por desidratação formando olefina e, por fim, a hidrogenação da dupla ligação. O segundo, envolve a primeira etapa de transformação do álcool seguido por hidrogenólise da ligação C-O. O último mecanismo é por hidrogenólise direta da ligação C=O, que não é favorável em catalisadores de Pd (PROCHÁZKOVÁ et al., 2007).

De facto, os principais produtos oxigenados verificados na alíquota de 1 hora de reação foram cetonas, principalmente a acetona, mas também metil-isobutilcetona e o 4-metil-3-penten-2-ona, e compostos furânicos, principalmente o furfural, mas também o 2-metiltetraidrofurano e o dihidro-2-metil-3(2H)-furanona. Em relação à conversão dos compostos furânicos nomeadamente do 2-metiltetraidrofurano, em catalisadores à base de paládio, este se forma, muito provavelmente, a partir da saturação do anel furânico seguido pela hidrogenação do grupo carbonilo a álcool e hidrogenólise da ligação C-O ($C-C=O \rightarrow C-C-OH \rightarrow C-C$). Em seguida, a partir de quebra da ligação C-O no sítio metálico pode ocorrer a formação de álcoois e hidrocarbonetos sem que seja necessário se ter, antes, a formação de um composto aromático (BATALHA et al., 2017; KLIEWER et al., 2010).

Em relação à conversão de cetonas, em especial a acetona, apresenta-se na Figura 43 a seletividade (%) em acetona, metil-isobutilcetona (MIC), 2-metilpentano (2MP) e 3-metilpentano (3MP).

A formação de acetona está provavelmente associada ao hidrocraqueamento dos grupos isopropil do DX nos sítios ácidos da HZSM-5. Como foi um dos principais produtos oxigenados obtidos nas primeiras horas de reação é importante verificar e estudar a sua conversão ao longo do tempo.

Figura 43. Seletividade (%) em acetona, MIC, 2MP e 3MP ao longo das 11 primeiras horas hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando o catalisador Pd/HZSM-5.

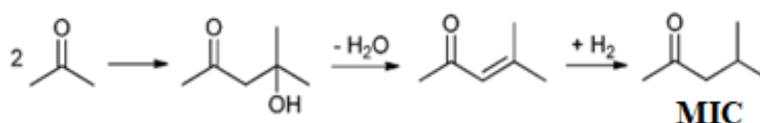


Legenda: MIC: metil-isobutilcetona; 2MP- 2-metilpentano; 3MP: 3-metilpentano.

Fonte: O autor, 2019.

Em catalisadores bifuncionais, a acetona pode ser transformada em moléculas maiores como a metil-isobutilcetona (MIC) e di-isopropil cetona (DIC) a partir de condensação aldólica. No entanto, a acetona pode também sofrer reações paralelas, levando à formação de propano. A rota de formação do propano acontece a partir de um álcool como intermediário, mais concretamente, o isopropanol, formando uma olefina seguida por hidrogenação para propano. No entanto, nenhum dos intermediários foi observado em nenhuma alíquota. Dessa forma, a etapa limitante deste esquema bifuncional deverá ser a hidrogenação da ligação C=O (MAGNOUX et al., 2000). Para além disso, a DIC também não foi observada em nenhuma alíquota. Assim, a principal rota de conversão da acetona deverá ser a formação de MIC, como se pode observar na Figura 44.

Figura 44. Produção de MIC a partir de acetona em um catalisador bifuncional.



Fonte: (ALOTAIBI; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2012).

Na verdade, a formação de MIC foi observada desde a primeira hora de reação e após três horas de reação, verificou-se que a MIC ia reagindo, visto que a sua seletividade no líquido foi diminuindo. Alotaibi et al. (ALOTAIBI; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2012) mostraram a conversão de MIC a 2MP e 3MP em um catalisador bifuncional (Pt/HZSM-5). A reação envolve a hidrogenação em um sítio metálico de MIC a 4-metil-2-pentanol seguida de desidratação do álcool em sítios ácidos para formar uma olefina e por fim, por hidrogenação da olefina, obteve-se o 2MP e 3MP. Este último é produzido por isomerização em sítios ácidos e no final da reação foi obtido uma proporção de 2 e 3-metilpentano de 83:17. Estes resultados, mostram que estes dois compostos são formados a partir do DX. No entanto, também se prevê que resultam da isomerização do n-hexano. Na verdade, estes resultados já foram observados em um trabalho em condições semelhantes e em que usaram DX com os carbonos marcados isotopicamente (BATALHA et al., 2017). Neste trabalho também foi sugerido que a formação de compostos com maiores cadeias de carbono pode estar relacionada com reações bimoleculares entre moléculas de DX e intermediários. Este tipo de reações foi também sugerido nos testes na unidade de leito fixo, apresentados no capítulo 4. Assim, os compostos C₇₊ podem ser formados em sítios ácidos e transformados sequencialmente em sítios metálicos por hidrogenações, ou, como alternativa, podem ser produzidos por uma reação bimolecular entre DX e acetona ou outro derivado do DX, bem como compostos derivados da conversão de n-hexano. No entanto, como não foram realizados testes com carbono do DX marcado isotopicamente, tornou-se mais difícil conseguir tirar conclusões fiáveis e também mais abrangentes. Para além disso, as condições reacionais (batelada) dependem de muitos fatores, como o tipo de interação da carga com o catalisador, se a adsorção é superficial ou se é dentro dos poros (difusão), e onde ocorre a adsorção da carga, se é no sítio metálico ou ácido, ou nos dois, e também, o tempo, a temperatura e a pressão.

No entanto, em relação aos produtos leves, verificou-se também que estes aumentaram gradualmente ao longo da reação. A elevada formação de hidrocarbonetos leves pode estar relacionada com a capacidade do paládio de ativar reações de hidrogenólise. De facto, a hidrogenação vem, em muitos casos, acompanhada por reações indesejáveis, como a hidrogenólise, especialmente em moléculas com estruturas tensionadas como o caso de compostos cíclicos. Nestes compostos, a quebra de ligações pode ocorrer fora ou dentro do anel, dando-se o nome de exocíclicas e endocíclicas, respetivamente. A quebra de ligações C-C endocíclicas é normalmente chamada de abertura de anel (SHI, 2012). Estas reações estão geralmente relacionadas com a química em defeitos superficiais ou em sítios de baixa

coordenação (ZAERA, 2017). Além disso, a força de ligação, estados de hibridação e sobreposições de orbitais das ligações C-C e respectivas ligações C-H são fatores que influenciam parâmetros cinéticos e termodinâmicos, e por isso, a seletividade e atividade destas reações na superfície de metais nobres. Estes metais são muito utilizados neste tipo de reações, devido à sua capacidade para ativar o H₂. Em cargas oxigenadas, como no caso deste trabalho, não se tem apenas a quebra de ligações C-C, mas também de ligações C-O e C=O. A inibição de reações indesejadas como a hidrogenólise não é um processo fácil já que depende de muitos fatores, como tipo e quantidade de catalisador, tipo de metal e adsorvato, temperatura, pressão e tempo de reação (BOND, 2006; ZHOU et al., 2018).

A possibilidade de reduzir a atividade de hidrogenação, pode ajudar a reduzir ou até suprimir totalmente as reações indesejáveis, alterando o mecanismo de reação dos produtos e, dessa forma, melhorar a seletividade nos produtos desejados. Uma hipótese é realizar a reação com o catalisador coqueado, estando nessas condições, menos ativo. A reação com catalisadores pré-coqueados é bastante utilizada na indústria. Por exemplo, de forma a melhorar a seletividade para reações de isomerização do xileno, o catalisador, neste caso a HZSM-5, é pré-coqueado. Dessa forma, mesmo pequenas quantidades de coque são suficientes para bloquearem sítios ácidos que poderiam promover reações indesejadas (BAUER et al., 2001). O desempenho deste tipo de catalisadores pré-coqueados depende essencialmente do reagente e do tipo de produto, bem como das espécies que levaram à formação do coque (COLLETT; MCGREGOR, 2016). Como na reação com 15 g de DX e 15 g de catalisador Pd/HZSM-5 apenas se observou uma pequena quantidade de coque, foram realizados testes com o catalisador coqueado para ver como influenciaria nas reações, principalmente na formação de produtos leves. Os resultados deste teste encontram-se no tópico 5.2.7.3.

Contudo, antes de se mostrar este teste com o catalisador coqueado é importante definir alguns pontos. Um deles, é a elevada formação de acetona verificada nos testes T15/5, T20/5 e T30/5, bem como no teste com 2 horas do tópico 5.2.6.1. Neste caso, a grande quantidade de acetona formada pode ter origem na clivagem das ligações dos grupos isopropilidênicos do DX levando o mesmo a se reverter à sua forma original, ou seja, a xilose. Para se tirar a dúvida de que a xilose promove estas reações levando à formação de hidrocarbonetos sem necessidade de proteger os seus grupos hidroxila, foi realizado um teste com 10 g de xilose, 5 g de acetona e 90 g de n-hexano, usando 15 g de Pd/HZSM-5 e os seus resultados estão apresentados nas Tabelas 69 e 70 do Apêndice N.

Deste teste foi possível concluir que se obteve uma grande quantidade de produtos leves, oxigenados e aromáticos, principalmente poliaromáticos. A formação de poliaromáticos ajuda a explicar a elevada formação de coque, visto que estes são precursores de coque (KAY LUP et al., 2017b). A xilose, sendo muito reativa e não se dissolvendo em acetona e nem em n-hexano, dificulta a sua reação com o catalisador, promovendo a formação de poliaromáticos e, posteriormente, de coque. Pela análise TG ao catalisador após este teste, foi obtido cerca de 20,3% (em massa de amostra) de coque. Foram também observadas pequenas quantidades de parafinas e naftenos de 7 a 9 carbonos. Contudo, este teste mostrou que a proteção dos grupos hidroxila da xilose, por meio da formação de ligações de acetal com grupos isopropilidênicos, tornando a molécula menos reativa, é fundamental para que se consiga reagir este tipo de cargas e se produzirem quantidades significativas de hidrocarbonetos C_{7+} , e com baixa formação de coque. Por exemplo, Carlson et al. (CARLSON et al., 2010) realizaram a pirólise de glicose usando ZSM-5, e obtiveram rendimentos em coque sempre superiores a 30%, sendo a sua formação proveniente de polímeros furânicos. Os autores concluíram que para atingirem bons rendimentos em aromáticos era necessário manter a concentração de oxigenados baixa, para evitar uma grande formação de coque. No entanto, foi necessário reduzir a concentração de glicose e usar temperaturas a rondar os 600 °C.

Foi também realizado um teste usando apenas o suporte, ou seja, a zeólita HZSM-5, com o intuito de se entender o efeito do Pd nas reações. Os resultados do hidroprocessamento de 14,3%DX/n-hexano a 250 °C, 40 bar H_2 e durante 24 h usando HZSM-5 encontram-se no Apêndice N. Na Tabela 71 do Apêndice N, é possível observar que apenas foram obtidos produtos oxigenados, especialmente acetona, mostrando que de facto o Pd tem um papel fundamental na desoxigenação da carga, como era de esperar. Neste teste foi obtida uma elevada quantidade de coque quando analisado por TG (31,2% em massa de amostra) mostrando que o catalisador se desativou consideravelmente, comprovada pela presença de DX mesmo após 24 horas de reação. De referir, também, que foram observadas olefinas neste teste, como o metil-cicloexeno e que não se verificou a presença de MIC, mostrando que a formação deste composto depende de um catalisador bifuncional.

5.2.6.3 Efeito do catalisador coqueado

Para se realizarem estes testes, foi utilizado o catalisador Pd/HZSM-5 após a reação de hidroprocessamento de 14,3%DX/n-hexano (T15/15). A carga admitida ao reator de batelada

foi de 15 g de DX e 90 g de n-hexano e foram utilizados 15 g de catalisador. As condições do teste foram iguais às do teste com Pd/HZSM-5 fresco, ou seja, 250 °C, 40 bar de H₂ e 24 h de reação a uma velocidade de agitação de 300 rpm. Como já foi referido, a quantidade de coque obtida no teste com o catalisador fresco foi cerca de 4,5% em massa de amostra (pela análise de TG). Foi realizado também o pré-tratamento ao catalisador coqueado, como explicado no capítulo 5.2.6.1. Este teste foi denominado de T15/15Coque.

Na Tabela 72 do Apêndice O apresenta-se a massa (% m/m) obtida da fração líquida, gasosa e coque para este teste, onde é possível verificar que o balanço de massa fechou a 90,4%. A seletividade em produtos gasosos e líquidos encontra-se na Tabela 59 do Apêndice J e Tabela 65 do Apêndice L, respetivamente.

Para se discutirem os resultados obtidos, apresenta-se na Tabela 32 o rendimento (g) e a distribuição de produtos (% m/m) para esta reação e para o teste T15/15 como referência.

Tabela 32. Rendimento (g) e distribuição de produtos (% m/m) obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado e Pd/HZSM-5 fresco.

	T15/15Coque		T15/15	
	Conversão (%)			
DX	100		100	
n-hexano	3,6		10,2	
	Rend. (g)	Dist. Produtos (% m/m)	Rend. (g)	Dist. Produtos (% m/m)
Coque	1,87	23,1	0,71	4,1
CO	0,06	0,8	0,07	0,4
CO₂	0,59	7,2	1,18	6,8
P₅	1,99	24,6	4,07	23,6
Isômeros P₆	0,46	5,7	6,88	39,8
N₆	0,05	0,7	0,19	1,1
P₇₊	0,66	8,2	0,76	4,4
N₇₊	0,89	11,0	2,50	14,5
Aromáticos	0,24	3,0	0,51	2,9
Poliaromáticos	0,04	0,4	0,22	1,3
Total HC₇₊	1,83	22,6	3,99	23,1
Oxigenados	0,83	10,2	—	—
Não Identificados	0,41	5,1	0,18	1,0

Legenda: Px- Parafina com x carbonos; Nx-Nafteno com x carbonos; HCx- Hidrocarboneto com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

No teste com o catalisador coqueado verificou-se que a conversão do DX foi completa enquanto que a conversão do n-hexano foi de 3,6%, bem menor do que a conversão verificada no teste com o catalisador fresco, que foi de 10%.

A partir da análise dos produtos (Tabela 32) verificou-se uma grande formação de parafinas leves bem como a presença de compostos oxigenados. Por outro lado, a formação de hidrocarbonetos C_{7+} foi baixa, cerca de 1,8 g, enquanto que no teste T15/15 foram obtidos 4 g. Por exemplo, em uma base de C e H do DX, o rendimento em hidrocarbonetos C_{7+} foi de apenas 18,7%, um valor bem menor do que o que foi verificado no teste com o catalisador fresco (40,7%), como se pode observar na Tabela 31 do capítulo 5.2.6.2.

No entanto a maior diferença entre estes dois testes foi na formação de coque e de isômeros P_6 . Em relação ao coque, no teste T15/15Coque, este correspondeu a cerca de 23% dos produtos, enquanto que no teste T15/15 foi apenas 4%. Para além disso, considerando que o coque é formado apenas a partir do DX, este correspondeu a um rendimento de 12,5% dos produtos provenientes do DX, e em uma base C e H do DX, este valor aumenta para 19%. Em relação aos isômeros P_6 , enquanto que no teste T15/15Coque estes compostos corresponderam a 6% dos produtos, no teste T15/15 este valor foi de quase 40%. Esta diferença nos resultados pode ser explicada tanto pela conversão de n-hexano como pela desoxigenação da carga, nomeadamente de metil-isobutilcetona. Este composto correspondeu a cerca de 13% dos produtos líquidos (Tabela 49 do Apêndice G). Como já foi discutido, a conversão de DX, mais especificamente de MIC, nas condições reacionais utilizadas leva à formação de 2 e 3-metilpentano e, muito provavelmente, parte do n-hexano também foi convertido nestes compostos. Assim, a conversão baixa de n-hexano e a presença de uma grande quantidade de metil-isobutilcetona no líquido, explicam o porquê de se ter obtido apenas uma pequena quantidade de isômeros P_6 .

Devido à maior formação de coque, à menor formação de hidrocarbonetos C_{7+} e à presença de compostos oxigenados, concluiu-se que a reação com o catalisador coqueado não apresentou melhorias em relação ao teste com o catalisador fresco, ou seja, que o facto de o catalisador estar menos ativo no início da reação, inibisse a hidrogenólise e melhorasse a formação de hidrocarbonetos C_{7+} .

A adição de um segundo metal ao catalisador pode ser uma solução para inibir a hidrogenólise. O trabalho pioneiro de Sinfelt (SINFELT, 1973) sobre a hidrogenólise de etano em ligas metálicas de Cu-Ni mostrou que mesmo uma pequena percentagem de Cu (cerca de 5% em razão atômica) teve um efeito na atividade de hidrogenólise para menos de metade. O cobre é conhecido por suprir a quebra de ligações C-C e de ser altamente eficiente para a

quebra de C-O por meio de desidrogenação. Dessa forma, a adição de Cu ao Pd pode ajudar não só a inibir a hidrogenólise como a promover as reações de HDO. Por exemplo, Sitthisa et al. (SITTHISA et al., 2011) demonstraram que a adição de Cu ao Pd/SiO₂, levou à formação de ligas Pd-Cu que alteraram a estrutura eletrônica da que foi observada no catalisador contendo apenas Pd. Dessa forma, verificaram uma menor taxa de descarbonilação e, em contrapartida, uma maior taxa de hidrogenação nos catalisadores contendo Pd e Cu. Em um outro trabalho, Lesiak et al. (LESIK et al., 2014) trabalharam com catalisadores de Pd-Cu/Al₂O₃ na hidrogenação de furfural. Eles verificaram que a adição de Cu limitou a formação de álcool tetrahidrofurfurílico, em comparação com o catalisador monometálico Pd/Al₂O₃. No entanto, realizando uma redução do catalisador a 300 °C, verificou-se a formação de ligas Pd-Cu, que favoreceram a seletividade em álcool furfurílico. Estes trabalhos mostraram que a adição de Cu, pode alterar a seletividade dos produtos, ou seja, alterar o mecanismo de reação da carga.

Assim, foram preparados catalisadores bimetálicos de Cu e Pd, com várias razões atômicas, suportados em HZSM-5. O efeito da adição de cobre será discutido no capítulo seguinte.

5.2.6.4 Efeito da adição de cobre

Neste capítulo, serão apresentados os testes catalíticos realizados com catalisadores bimetálicos de Cu e Pd com diferentes razões atômicas, que foram preparados como explicado no capítulo 5.1.1.2. O teor metálico de Pd no catalisador foi mantido em 0,5% (% m/m). Os catalisadores com 1Cu:10Pd, 4Cu:10Pd e 4Cu:6Pd apresentam 0,03, 0,12 e 0,20% em massa, respectivamente. As condições experimentais para os testes catalíticos foram iguais à do capítulo anterior, ou seja, 15 g de DX em 90 g de n-hexano e 15 g de catalisador com pré-tratamento. O hidroprocessamento ocorreu a 250 °C e 40 bar de H₂ com uma agitação de 300 rpm durante 24 horas de reação. A esses testes foi dada a seguinte denominação:

- T1Cu10Pd - Teste de 24 h com 15 g DX em 90 g de n-hexano (14,3%DX/n-hexano) e 15 g de catalisador 1Cu10Pd/HZSM-5.
- T4Cu10Pd - Teste de 24 h com 15 g DX em 90 g de n-hexano (14,3%DX/n-hexano) e 15 g de catalisador 4Cu10Pd/HZSM-5.
- T4Cu6Pd - Teste de 24 h com 15 g DX em 90 g de n-hexano (14,3%DX/n-hexano) e 15 g de catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5.

Na Tabela 33 apresenta-se a massa (% m/m) obtida da fração líquida, gasosa e coque para estas reações.

Tabela 33. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores bimetálicos.

	Massa (% m/m)		
	T1Cu10Pd	T4Cu10Pd	T4Cu6Pd
Líquido	91,7	91,1	89,9
Gás	1,8	2,7	1,8
Coque	0,5	0,6	1,5
Total	94,1	94,4	93,2

Fonte: O autor, 2019.

Nestas reações, observou-se que o balanço de massa fechou em torno dos 93 e 94%, sendo a fração líquida a obtida em maior quantidade. A seletividade em produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando catalisadores bimetálicos de Cu e Pd encontra-se na Tabela 60 do Apêndice J. A partir da seletividade dos produtos gasosos, é possível verificar que o produto majoritário foi o CO₂. De resto, também se observou uma boa seletividade em parafinas de 2 a 4 carbonos. Na Tabela 34 apresenta-se a seletividade em produtos líquidos obtida nestas reações. A seletividade detalhada dos produtos líquidos encontra-se na Tabela 66 do Apêndice L.

Tabela 34. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores bimetálicos.

Compostos	Seletividade (%)		
	T1Cu10Pd	T4Cu10Pd	T4Cu6Pd
Total P₃₋₅	20,4	36,5	33,3
Isômeros P₆	45,7	36,2	34,1
N₆	1,7	1,3	2,8
Total P,N₇₊	26,8	20,9	22,5
Aromáticos	2,3	2,7	3,0
Poliaromáticos	0,7	0,5	2,3
Não Identificados	2,4	1,8	2,0

Legenda: Px- Parafina com x carbonos; Nx- Nafteno com x carbonos.

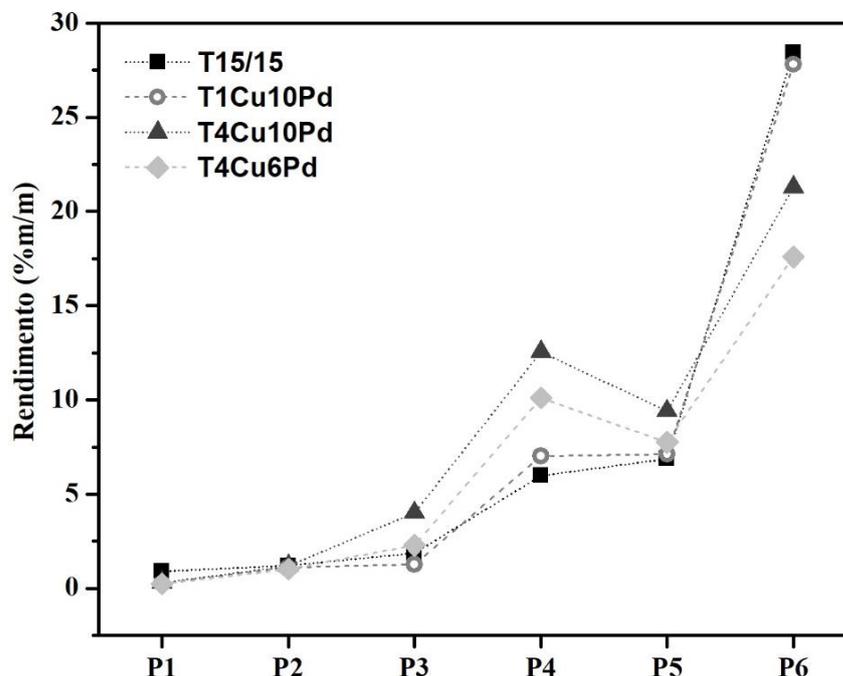
Fonte: O autor, 2019.

Em relação aos produtos líquidos observou-se uma maior seletividade em isômeros P₆, para estes três testes. Em relação às parafinas leves, a sua seletividade aumentou com o aumento da quantidade de Cu, o que não era esperado, visto que se pretendia inibir o excesso de hidrogenólise, e por isso, diminuir a quantidade de produtos leves. Verificou-se um aumento em i-butano e de pentano com o aumento do teor de cobre, como se pode observar na Tabela 50 do Apêndice G onde estão detalhados os principais produtos líquidos obtidos nestes testes. No entanto, verificou-se uma diminuição de 2 e 3-metilpentano. Nestes três testes, foram observadas parafinas com cadeias de até 10 carbonos, sendo que as principais foram as com cadeias de 7 carbonos, como o 2 e 3-metilhexano e o heptano. Em relação aos naftenos, verificaram-se compostos até 12 carbonos. No entanto, observou-se uma maior seletividade dos que continham 8 e 9 carbonos na sua cadeia, como por exemplo o 1-etil-3-metilciclopentano e 1,2,4-trimetilciclohexano. Note que foram observados naftenos com dois anéis, mais propriamente, o composto 1,6-dimetildecalina, que apresenta 12 carbonos na sua constituição. Em relação aos aromáticos verificou-se a formação de compostos C₇ a C₁₀. Além disso, verificou-se que a sua seletividade aumentou e que o principal composto formado nesta classe foi o 1,2,4-trimetilbenzeno. No teste com maior quantidade de Cu foi verificada uma maior seletividade em poliaromáticos. Este valor pode ajudar a explicar a maior formação de coque neste teste (Tabela 33), visto que estes compostos são precursores de coque (KAY LUP et al., 2017a).

Para que se possa analisar mais facilmente o efeito do cobre, a discussão dos resultados obtidos será realizada em relação aos produtos leves e aos produtos pesados, comparando com o teste T15/15 do capítulo 5.2.6.2, onde se usou o catalisador monometálico (Pd/HZSM-5). O rendimento detalhado dos produtos obtidos nestes testes encontra-se na Tabela 55 do Apêndice H. Na Figura 45 apresenta-se o rendimento (% m/m) em relação à carga convertida de parafinas leves para os testes com catalisadores bimetálicos (T1Cu10Pd, T4Cu10Pd e T4Cu6Pd) e também o teste nas mesmas condições com o catalisador monometálico Pd/HZSM-5 (T15/15), para fins comparativos.

Analisando a Figura 45, é possível concluir que a adição de cobre não apresentou um efeito significativo em relação à formação de parafinas leves. Pelo contrário, nos testes com maior quantidade de cobre verificou-se um maior rendimento em P₃, P₄ e P₅. Por exemplo, em relação ao butano, o seu rendimento subiu de 5% no teste com o catalisador monometálico para 13% no teste com o catalisador bimetálico 4Cu10Pd/HZSM-5.

Figura 45. Rendimento (% m/m) de parafinas leves obtidas pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando catalisadores os bimetálicos e monometálico (Pd/HZSM-5).



Legenda: Px: Parafina com x carbonos.

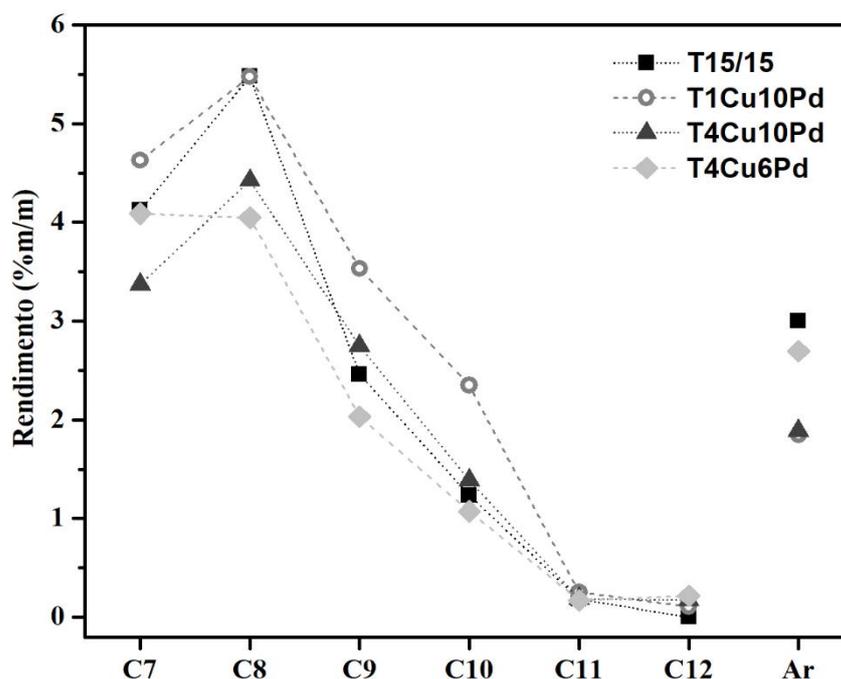
Fonte: O autor, 2019.

Quanto aos isômeros de n-hexano (P₆) verificou-se uma diminuição na sua formação. Estes resultados sugerem que a adição de cobre alterou o mecanismo de formação de parafinas leves, estando possivelmente relacionado tanto com a conversão de DX como com a conversão de n-hexano. Enquanto que a conversão de DX foi completa em todos os testes, a conversão do n-hexano foi cerca de 10% para os testes T15/15 e T4Cu10Pd enquanto que para os testes T1Cu10Pd e T4Cu6Pd foi de 8,1 e 8,8%, respetivamente (ver Tabela 55 do Apêndice H). Outro aspeto a ter em conta é a semelhança entre os testes T15/15 e T1Cu10Pd, mostrando que, neste catalisador, a adição de cobre pode ter sido muito baixa não apresentando, assim, um efeito visível em relação ao Pd. De facto, pela análise de XPS não foi possível observar o Cu na superfície do catalisador (capítulo 5.2.4). No entanto, nos outros catalisadores bimetálicos, pelas imagens TEM, foi possível observar que o Cu se depositou nos mesmos locais que o Pd, formando, muito possivelmente, ligas metálicas, visto que os catalisadores foram reduzidos a uma temperatura superior a 250 °C (PEI et al., 2017). A formação de ligas metálicas leva a que ocorra uma perturbação eletrônica no meio e que de certa forma altera o mecanismo de reação da espécie adsorvida (KAY LUP et al., 2017b).

A adição de Cu tinha como objetivo afetar a capacidade de hidrogenólise de Pd, e ter um efeito semelhante ao observado por Sinfelt (SINFELT, 1973) em catalisadores de Ni e Cu.

Tal efeito não foi observado, pelo menos no que diz respeito à formação de parafinas leves. Contudo, o Cu pode ter tido influência no tipo de produtos pesados formados. Assim, apresenta-se na Figura 46 o rendimento (% m/m) em produtos C₇₊ para estes testes com catalisadores mono e bimetálicos.

Figura 46. Rendimento (% m/m) de parafinas e naftenos C₇₊ e aromáticos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos e monometálico (Pd/HZSM-5).



Legenda Cx: Composto (parafina e nafteno) com x carbonos; Ar- Aromáticos.

Fonte: O autor, 2019.

A partir da análise da Figura 46, é possível concluir que para todos os testes os principais produtos obtidos são os produtos C₈. No entanto, observou-se um ligeiro aumento na formação de produtos com 9 e 10 carbonos no teste T1Cu10Pd em relação ao teste equivalente sem Cu, ou seja, T15/15. Observou-se, ainda, a formação de compostos naftênicos com dois anéis (bi-naftênicos) e um menor rendimento em aromáticos nos testes com Cu. Contudo, é possível concluir que o aumento da quantidade de Cu não teve efeito na obtenção de maiores quantidades de produtos C₇₊ e menos C₅₋. Para que se visse um efeito maior, possivelmente seriam necessárias maiores quantidades de Cu. Estes testes foram realizados, baseando-se nos resultados obtidos no trabalho de Sinfelt (SINFELT, 1973), onde poucas quantidades de Cu tiveram um grande efeito no Ni para a reação de hidrogenólise do etano. O que se pretendia era o isolamento de átomos de Pd para que a sua atividade de

hidrogenólise diminuísse, e para além disso, dificultar o fenómeno de *spillover* do hidrogênio para outra partícula de Pd.

Na Tabela 35 apresenta-se o rendimento (% m/m) em uma base de C e H do DX para estes testes e para o teste T15/15.

Tabela 35. Rendimento (% m/m) em uma base C e H de DX em parafinas, naftenos e aromáticos C₇₊ para os testes de hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos.

Compostos	Rendimento (% m/m _{CH DX})			
	T1Cu10Pd	T4Cu10Pd	T4Cu6Pd	T15/15
Parafinas C₇₊	9,8	8,7	6,4	7,8
Naftenos C₇₊	27,4	21,7	20,8	25,5
Aromáticos	3,2	3,9	3,6	5,2
Poliaromáticos	1,0	0,8	2,7	2,2
Total	41,4	35,1	33,5	40,7

Fonte: O autor, 2019.

O rendimento em compostos C₇₊ foi diminuindo com o aumento do teor de cobre, passando de 41 para 33%. Verificou-se em todos os testes uma maior quantidade de naftenos em relação a parafinas. Quanto à fração de aromáticos verificou-se uma maior formação destes compostos no teste realizado com o catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5, principalmente de poliaromáticos.

Como não se verificou o efeito pretendido com a adição de Cu ao catalisador nem com o teste com catalisador desativado com coque (T15/15Coque do capítulo 5.2.6.3) foi necessário encontrar outra alternativa para melhorar o rendimento em hidrocarbonetos C₇₊. Dessa forma, ao observar a molécula de DX, verifica-se que o seu tamanho (cerca de 1,03 nm) é bem superior aos poros da zeólita ZSM-5, sendo que estes apresentam tamanhos compreendidos entre 0,47-0,52 nm. Assim, a difusão do DX nos poros deverá ser bastante difícil. Por essa razão, grande parte das reações devem acontecer na superfície do catalisador, o que promove a competição entre os reagentes para se adsorverem nos sítios ativos e, portanto, de reagirem. Talvez seja esta uma das razões para se ter uma conversão de n-hexano muito baixa (<11%) em todas as reações. O DX sendo uma molécula muito mais reativa que o n-hexano, tem sempre preferência para adsorver no sítio ativo na superfície do catalisador. No entanto, a possibilidade de aumentar o tamanho dos poros do suporte, ou seja, da HZSM-5,

poderia facilitar a difusão do DX para dentro dos mesmos, havendo um maior aproveitamento da área específica do catalisador e dos seus respectivos sítios ativos.

Por esta razão, foi sintetizada uma zeólita HZSM-5 mesoporosa, de forma a se estudar o efeito das suas propriedades texturais (capítulo 5.2.2) na hidroconversão do DX e n-hexano. Assim, no capítulo seguinte serão apresentados os resultados obtidos com o catalisador de Pd suportado em zeólita mesoporosa, Pd/HZSM-5 mesoporosa.

5.2.6.5 Efeito da mesoporosidade do suporte

Para se testar o efeito da mesoporosidade do suporte na hidroconversão do DX, foi preparado um catalisador de Pd suportado em uma zeólita HZSM-5 mesoporosa. O método experimental para a preparação da zeólita mesoporosa encontra-se descrito no capítulo 5.1.1.1. Assim, o hidroprocessamento de 15 g de DX em 90 g de n-hexano (14,3%DX/n-hexano) foi realizado a 250 °C e 40 bar H₂ durante 24 h com uma velocidade de agitação de 300 rpm usando 15 g de catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa. Este teste foi denominado de T15/15MESO, e foi comparado ao teste T15/15 do capítulo 5.2.6.2, realizado com o catalisador Pd/HZSM-5.

Na Tabela 36 apresenta-se a massa (% m/m) obtida da fração líquida, gasosa e coque para este teste.

Tabela 36. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.

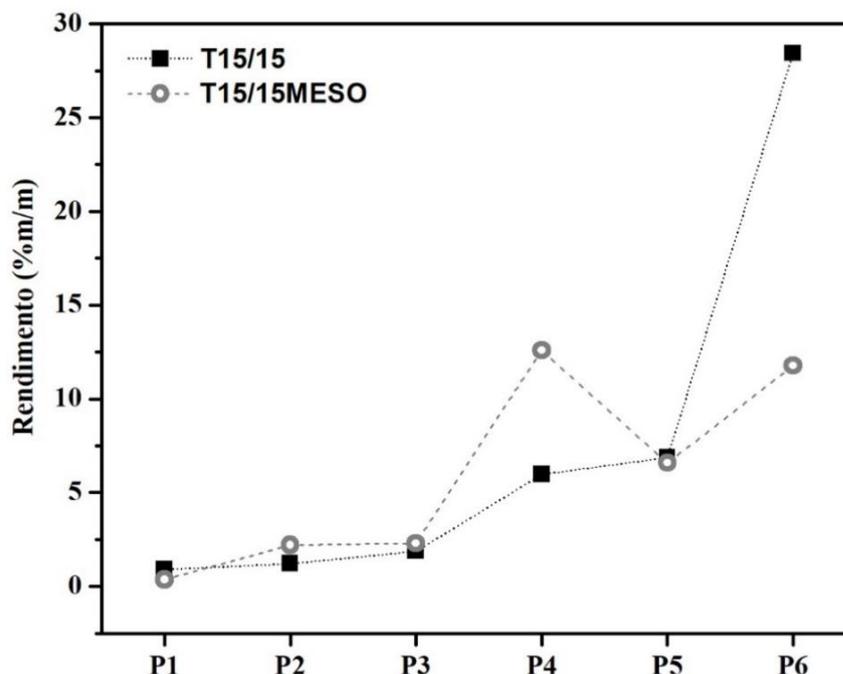
	Massa (% m/m)	
	T15/15	T15/15MESO
Líquido	90,2	93,1
Gás	2,5	1,4
Coque	0,7	0,6
Total	93,4	95,1

Fonte: O autor, 2019.

O balanço de massa fechou em 93,4 e 95,1% para os testes T15/15 e T15/15MESO, respectivamente. A quantidade obtida de fração líquida foi superior no teste em que se utilizou a HZSM-5 mesoporosa. Em relação à fração de gás, esta foi obtida em maior quantidade no teste com HZSM-5. A quantidade de coque foi idêntica nos dois testes. A seletividade dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando catalisadores de Pd suportados em HZSM-5 e HZSM-5 mesoporosa encontra-se na Tabela 61 do Apêndice J. O CO₂ foi o produto gasoso majoritário, enquanto que se verificou apenas uma pequena quantidade de CO no teste T15/15MESO. Quanto à formação de parafinas leves a sua seletividade apresentou algumas diferenças entre os dois testes. Por exemplo, a seletividade em etano (P₂) foi mais do dobro para o teste com T15/15MESO em relação ao teste T15/15, enquanto que diminuiu para metade a seletividade em metano e propano. Em relação ao butano e pentano a seletividade nestes compostos foi semelhante.

A seletividade dos produtos líquidos obtida nos testes T15/15 e T15/15MESO encontra-se na Tabela 67 do Apêndice L. Em relação à formação de parafinas C₆-, verificaram-se algumas alterações quanto à sua seletividade, principalmente em relação à formação de butano (P₄) e de isômeros P₆. A seletividade em P₄ aumentou de 7,3 para 19,4% no teste T15/15MESO enquanto que em isômeros P₆ a seletividade diminuiu para menos de metade, passando de 49,5 para 19,7%. Em relação às parafinas e naftenos C₇₊, foi notório um aumento na seletividade em produtos com maiores cadeias de carbono para essas duas classes de compostos, principalmente nos com cadeias com 9 carbonos. Por exemplo comparando a seletividade em P₉ e N₉ nos dois testes, verificou-se que no teste T15/15MESO, a seletividade aumentou de 0,4 para 1,5% e de 3,9 para 8,2%, respectivamente. Na Tabela 51 do Apêndice G, apresentam-se os principais produtos obtidos no teste T15/15MESO, onde se pode observar uma boa seletividade em 1-etil-4-metilciclohexano e 1-metil-2-propilciclopentano. Em relação à fração de aromáticos, a sua seletividade também aumentou no teste com HZSM-5 mesoporosa. Para ser mais fácil de visualizar a formação dos produtos leves e pesados, será discutido o rendimento de produtos leves e pesados obtido em relação à carga convertida (% m/m) em separado para estes dois testes. Assim, apresenta-se na Figura 47, o rendimento (% m/m) em parafinas leves. A conversão de DX e n-hexano e o rendimento detalhado dos produtos obtidos no teste T15/15MESO encontram-se na Tabela 56 do Apêndice H. A conversão do DX foi completa enquanto que a do n-hexano foi cerca de 3 e 10% no teste T15/15MESO e T15/15, respectivamente.

Figura 47. Rendimento (% m/m) de parafinas leves obtido pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.



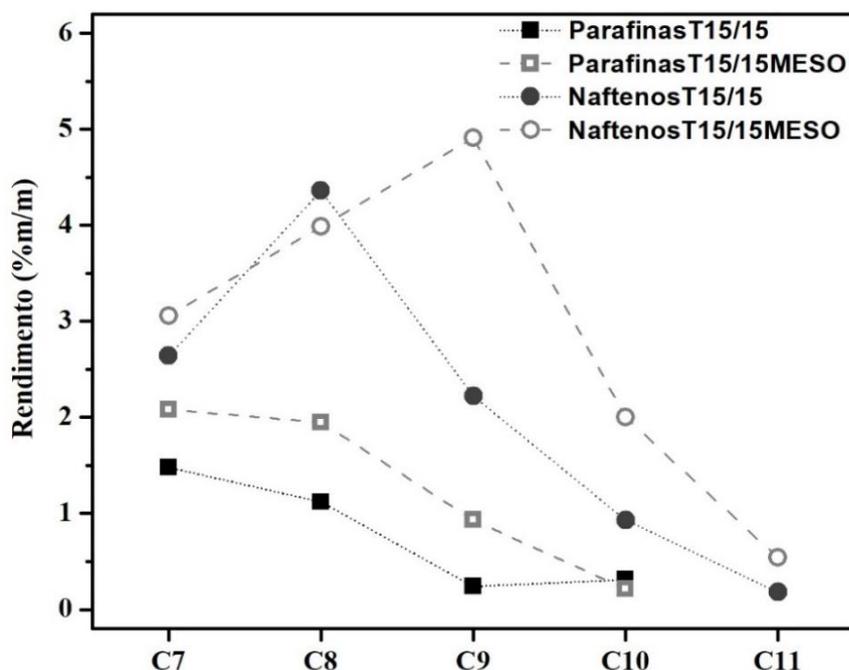
Legenda: Px: Parafina com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Pela Figura 47, é possível observar a diferença no rendimento em parafinas leves, verificando-se uma maior diferença quanto à formação de P₄ e, principalmente, de P₆. Neste último verificou-se uma diminuição do rendimento de 30% no teste T15/15 para 10% no teste T15/15MESO.

Na Figura 48 apresenta-se o rendimento (% m/m) em parafinas e naftenos C₇₊ obtido pelos testes usando catalisador de Pd suportado em HZSM-5 e HZSM-5 mesoporosa. Por análise da Figura 48, é possível verificar que o rendimento de parafinas e naftenos C₇₊ foi maior no teste com HZSM-5 mesoporosa. Enquanto que o perfil de formação de parafinas foi semelhante nos dois testes, o mesmo não aconteceu em relação aos naftenos. Quanto a esta classe de compostos, verificou-se um maior rendimento em parafinas e naftenos com 9 carbonos, chegando a 5% do rendimento total de produtos. Um maior diâmetro médio dos poros e volume de mesoporos em relação à HZSM-5 sem tratamento alcalino, como observado na Tabela 19 do capítulo 5.2.2, pode explicar este resultado, mostrando que o DX ou derivados do mesmo podem ter-se convertido não só na superfície, mas também nos poros da zeólita, promovendo a seletividade em compostos com maiores cadeias de carbono. Em relação aos aromáticos também se verificou uma maior formação dos mesmos no teste T15/15MESO, como se pode observar na Tabela 56 do Apêndice H.

Figura 48. Rendimento (% m/m) de parafinas e naftenos C_{7+} obtido pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.



Fonte: O autor, 2019.

Admitindo que o coque, CO, CO₂ e compostos C_{7+} são formados apenas a partir do DX, apresenta-se na Tabela 37 o rendimento (% m/m), em uma base de DX, nestes compostos, nos testes T15/15 e T15/15MESO. Também se apresenta, na Tabela 37, o rendimento em coque e hidrocarbonetos C_{7+} em uma base C e H de DX.

Tabela 37. Rendimento (% m/m) em uma base de DX convertido, em coque, CO, CO₂ e parafinas, naftenos e aromáticos C_{7+} e em uma base C e H de DX convertido em coque e hidrocarbonetos C_{7+} para os testes de hidroconversão de 14,3% DX/n-hexano usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.

Composto	Rendimento (% m/m _{DX})		Rendimento (% m/m _{CH DX})	
	T15/15	T15/15Meso	T15/15	T15/15Meso
Coque	4,7	4,2	7,2	6,5
CO	0,5	0,0	—	—
CO ₂	7,9	4,5	—	—
Parafinas C_{7+}	5,1	6,2	7,8	9,5
Naftenos C_{7+}	16,7	17,3	25,5	26,6
Aromáticos	3,4	5,8	5,2	8,9
Poliaromáticos	1,5	0,9	2,2	1,4
Total	39,7	38,8	40,7	46,2

Fonte: O autor, 2019.

Pela análise da Tabela 37, verificou-se que se obteve uma baixa formação de coque nos dois testes, menos de 5% de rendimento em relação ao DX convertido. Para além disso a fração de CO e CO₂ apenas correspondeu a cerca de 8 e 5% no teste T15/15 e T15/15Meso, respetivamente, o que significa que grande parte do oxigênio deve estar na forma de H₂O, pois não foram verificados compostos oxigenados no líquido. Em relação à formação de hidrocarbonetos C₇₊, verificou-se uma maior quantidade de parafinas, naftenos e, principalmente, aromáticos no teste com a zeólita mesoporosa.

Em uma base de C e H do DX, é possível observar um rendimento de cerca de 6,5% em coque e de 46% para produtos C₇₊ no teste com a zeólita mesoporosa. Os restantes 47% de produtos são muito provavelmente hidrocarbonetos leves, pois a quantidade de CO e CO₂ formada foi muito baixa, mostrando a boa capacidade destes catalisadores em promoverem a formação de hidrocarbonetos. Devido a estas propriedades e ao facto de não se terem observado compostos oxigenados nestas reações, é possível afirmar que se obteve uma fração *drop-in*⁷ passível de ser utilizada em processos de refino.

Note que todos os testes com DX tiveram como objetivo principal mostrar o conceito de que este tipo de carga (DX/n-hexano) pode ser convertido em hidrocarbonetos de alto valor agregado, neste caso, parafinas, naftenos e aromáticos contendo 7 ou mais carbonos na sua cadeia. Foi por essa razão, que se preparou a mistura de padrões de parafinas, naftenos e aromáticos, exemplificada no Apêndice D, de forma a que se tivesse uma quantificação destes produtos mais adequada. Assim, admitindo que esta fração de compostos provém, praticamente, do DX tornou-se mais fácil de se discutirem os resultados, visto que a fração C₆₋, tem muito mais variáveis que dificultam a sua análise, sendo que uma delas, é compreender quais os produtos que são derivados do DX e quais do n-hexano. Uma solução para uma análise mais adequada dos produtos seria a utilização de DX com os carbonos marcados isotopicamente. No entanto, devido ao preço de xilose com os carbonos isotopicamente marcados e a elevada quantidade de carga utilizada (15 g de DX) não foi possível a realização destes testes.

Como foram obtidos excelentes resultados com o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa, este catalisador foi utilizado em um teste com biopetróleo, também como prova de conceito, mas neste caso com uma biocarga real. Através dos resultados obtidos, verificou-se se esta carga pode ser ou não utilizada em condições de hidroprocessamento, e, posteriormente, em condições de refino. Estes resultados encontram-se no capítulo seguinte.

⁷ Produto com composição similar aos derivados de petróleo.

5.2.6.6 Teste com biopetróleo

O biopetróleo foi produzido como explicado no capítulo 5.1.2. No Apêndice P mostra-se o cromatograma do biopetróleo obtido por GC-FID, a partir do qual se analisou a percentagem de DX presente na amostra. Assim, determinou-se que o DX correspondia a cerca de 17% dos compostos do biopetróleo. Para se realizar o hidroprocessamento do biopetróleo, o reator foi carregado com 10 g de Pd/HZSM-5 mesoporosa. Em seguida realizou-se a etapa de secagem e redução do catalisador já descrita no capítulo 5.2.6.1. Após essa etapa, carregou-se o reator (fechado) com 90 g de n-hexano de forma a cobrir o catalisador. O reator foi aberto e o biopetróleo (5 g) foi introduzido o mais rápido possível. Nesta etapa, o biopetróleo foi “pingado” em locais diferentes do reator de forma a cobrir uma maior área. Em seguida, o reator foi novamente fechado e foi purgado com H₂. Nesta etapa, quando o H₂ foi admitido ao reator, verificou-se uma grande formação de gás. Por essa razão, a entrada de H₂ foi fechada, porém, continuou a observar-se um aumento na pressão dentro do reator até cerca de 160 bar. Quando a pressão estabilizou, foi injetada uma amostra no Micro-GC e verificou-se apenas a presença de H₂. Como não se verificou mais nenhum outro composto, esta formação de H₂ não foi contabilizada. O reator foi despressurizado, e carregado com 40 bar H₂ à temperatura ambiente. Depois, aumentou-se a temperatura até 250 °C com uma agitação de 300 rpm. Atingida esta temperatura deu-se início ao hidroprocessamento durante 24 horas. A este teste denominou-se de T5BP/10, ou seja, 5 g de biopetróleo e 10 g de catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.

Na Tabela 38 apresenta-se a massa (% m/m) obtida da fração líquida, gasosa e coque para este teste.

Tabela 38. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de biopetróleo durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.

Massa (% m/m)	
T5BP/10	
Líquido	90,4
Gás	0,3
Coque	0,6
Total	91,4

Fonte: O autor, 2019.

O balanço de massa neste teste fechou a cerca de 91%, tendo-se obtido uma quantidade de fração líquida de cerca de 90%. Em relação ao gás este apresentou apenas 0,3% em massa em relação à carga. Para além disso também se verificou uma baixa quantidade de coque. A seletividade em produtos gasosos e líquidos encontra-se na Tabela 62 do Apêndice J e Tabela 68 do Apêndice L, respetivamente.

A conversão de biopetróleo e de n-hexano e o rendimento dos produtos, em massa (g) e em relação à carga convertida (% m/m), encontra-se na Tabela 39.

Tabela 39. Rendimento, em massa (g) e em relação à carga convertida (% m/m), dos produtos obtidos na hidroconversão do biopetróleo e n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.

T5BP/10		
Conversão (%)		
Biopetróleo	100	
n-hexano	7,5	
	Rend (g)	Rend (% m/m)
Coque	0,58	4,9
CO	0,15	1,2
CO₂	0,04	0,3
P₅	0,58	4,9
Isômeros P₆	1,03	8,8
N₆	0,01	0,1
P₇₊	0,21	1,8
N₇₊	0,47	4,0
Aromáticos	0,12	1,0
Poliaromáticos	0,03	0,3
Total HC₇₊	0,83	7,1
Não Identificados	0,31	2,6

Legenda: Px- Parafina com x carbonos; Nx-Nafteno com x carbonos; HCx- Hidrocarboneto com x carbonos.

Fonte: O autor, 2019.

Analisando a Tabela 39, é possível verificar que os isômeros P₆ e parafinas leves foram os principais produtos obtidos. Em relação ao coque, este correspondeu apenas a 5% dos produtos obtidos, o que demonstra que o catalisador, mesmo na presença de uma biocarga real, não se mostra propício à formação de coque. No entanto, neste teste foi utilizado uma razão carga/catalisador de 1/2. Esta escolha foi devido à incerteza de como esta carga se ia comportar em condições de hidroprocessamento em batelada e como tal, decidiu-se usar uma

condição mais brusca do que a utilizada com DX. Também não foram observados produtos oxigenados, mostrando uma eficiente desoxigenação do biopetróleo.

Em relação aos produtos C_{7+} , verificou-se a formação tanto de parafinas como de naftenos até 10 carbonos. Observou-se também a presença de aromáticos e poliaromáticos. Admitindo que os hidrocarbonetos C_{7+} são apenas produzidos a partir do biopetróleo, é possível concluir que o seu rendimento nestes compostos foi cerca de 16,7% (dividindo a massa de produtos C_{7+} pela massa de biopetróleo). De realçar que este foi o primeiro teste realizado com esta tipo de óleo e nestas condições, pelo que se trata de um teste de prova de conceito, para se verificar se esta carga pode ser processada nestas condições e também o tipo de produtos formados. De facto, comparando o tipo de produtos C_{7+} formados no teste com biopetróleo com o tipo de produtos C_{7+} do teste com DX, usando o mesmo catalisador, ou seja, Pd/HZSM-5 mesoporosa, foi possível verificar que estes eram bastante semelhantes, como se pode confirmar na Tabela 51 do Apêndice G. Dessa forma, é possível afirmar que o DX, presente em 17% no biopetróleo utilizado neste teste, foi uma boa escolha para ser um composto representativo do biopetróleo.

CONCLUSÃO

Apesar dos enormes benefícios para a civilização moderna, os padrões de produção e consumo adotados aumentaram à custa de enormes quantidades de energia derivada de fontes não renováveis. Para além da contínua escassez destas fontes, o principal problema derivado do seu uso excessivo é o aumento das emissões de CO₂ dentre outros poluentes, e, portanto, das mudanças climáticas relacionados com o aquecimento global. Assim, uma mudança de paradigma que vise a diminuição da pegada de carbono sem reduzir o acesso de energia à população urge como uma obrigação.

Nas últimas décadas, tem-se estudado o potencial da conversão do bio-óleo de pirólise em biocombustíveis, substituindo, dessa forma, os combustíveis fósseis. No entanto, devido às suas propriedades que impossibilitam a sua inserção na refinaria, esse processo não tem apresentado grandes avanços, sendo ainda necessário encontrar novas rotas de conversão de biomassa. Uma possível solução é a obtenção de um biopetróleo constituído por acetais isopropilidênicos de açúcares. Esse óleo já foi produzido utilizando bagaço de cana-de-açúcar e a partir de uma combinação de hidrólise ácida com reações de acetalização, usando acetona como doador de grupo carbonila.

Neste trabalho demonstrou-se o potencial de obtenção de hidrocarbonetos verdes de acetais isopropilidênicos derivados de açúcares utilizando-se um processo de hidroconversão. Utilizou-se uma mistura de um acetal presente em alta concentração no biopetróleo, o 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX), em n-hexano. A reação foi realizada em uma etapa e em condições de leito fixo e batelada. Comparando estas duas unidades, a unidade de leito fixo tem a vantagem de se ter uma conversão mais rápida por unidade de catalisador, com tempos de residência menores. Para além disso, à medida que os produtos são formados, estes saem do reator, não participando mais nas reações. Nos testes de leito fixo foi possível observar uma fase aquosa em todos os testes, bem diferente dos realizados em batelada. Além disso, nos testes em batelada com uma maior razão DX/catalisador foi observado a formação de água e também uma maior formação de produtos indesejados como, por exemplo, compostos oxigenados e coque. Este problema foi contornado aumentando-se a quantidade de catalisador proporcionalmente ao DX. Como os acetais na presença de água e meio ácido podem sofrer uma desproporção, o processo em leito fixo é uma vantagem em comparação com o processo em batelada, permitindo trabalhar com uma maior razão DX/catalisador. Por outro lado, o processo em batelada proporcionou um melhor balanço material do que o

observado no leito fixo. Contudo, a presente tese mostrou a flexibilidade do DX em relação ao tipo de processo e estabeleceu ambos os protocolos de teste catalítico.

Em relação aos testes em leito fixo, os resultados obtidos pela hidroconversão do 20%DX/n-hexano mostraram que a presença de DX reduziu a conversão de n-hexano e afetou notavelmente o mecanismo da sua reação. Foi sugerido uma excessiva hidrogenólise nas reações, pois foram verificadas quantidades significativas de parafinas leves. No teste realizado apenas com n-hexano, não se observou a formação de compostos com mais de seis carbonos. Assim, admitiu-se que estes compostos seriam produzidos majoritariamente do DX. Todavia, não foi possível excluir a existência reações bimoleculares entre n-hexano e o DX e seus derivados. Em relação ao tipo de produtos C_{7+} obtidos pela hidroconversão da mistura DX/n-hexano, verificou-se que os principais produtos obtidos foram hidrocarbonetos saturados (parafinas e naftenos) e que a sua formação se mostrou sensível ao catalisador utilizado. Os catalisadores Pd/HBEA e Pd/HZSM-5 foram menos propícios à formação de coque. Admitindo que os hidrocarbonetos C_{7+} provêm apenas do DX foi possível determinar que o DX foi convertido em até 10% nestes compostos. No caso do catalisador Pd/HZSM-5 contando também com a fração de aromáticos e descontando a percentagem de oxigênio presente no DX, foi possível determinar que 15% do C e H do DX foram convertidos em produtos de alto valor agregado, principalmente em naftenos C_8 .

Os resultados da hidroconversão do DX em batelada, demonstraram que as classes de produtos obtidos foram semelhantes às do leito fixo, destacando-se um baixo rendimento em coque, uma menor formação de leves e uma maior formação de compostos C_{7+} . A grande diversidade de produtos obtidos, demonstraram a flexibilidade do processo em termos de produto formado e também em termos de catalisador. Por exemplo, no teste com Pd/HZSM-5 verificou-se a formação de poliaromáticos de até 12 carbonos. A adição de Cu ao catalisador Pd/HZSM-5, para além de poliaromáticos, promoveu a formação de naftenos com dois anéis. A adição de mesoporosidade ao suporte foi vantajosa contribuindo tanto para um aumento da fração C_{7+} como do tamanho da cadeia de carbono sendo formados, principalmente, naftenos contendo nove átomos de carbono na sua cadeia. Neste teste, o rendimento em hidrocarbonetos C_{7+} foi de quase 50% em uma base de C e H do DX convertido, e, tendo em conta que a formação de CO, CO₂ e coque foi muito baixa, é possível afirmar que se conseguiu, praticamente, um aproveitamento total (>90%) da molécula de DX no que diz respeito à formação de hidrocarbonetos, leves e pesados. Além disso, não foram observados compostos oxigenados na fração líquida, sugerindo a obtenção de uma fração *drop-in*.

O teste catalítico realizado com xilose e acetona em n-hexano e usando o catalisador Pd/HZSM-5, permitiu concluir que a proteção dos grupos hidroxila da xilose é essencial para que se consigam formar hidrocarbonetos em quantidades significativas. O teste realizado apenas com o suporte (HZSM-5) mostrou que o Pd é indispensável para que ocorrem as reações de hidrodessoxigenação da carga.

No teste realizado com alíquotas do líquido ao longo das primeiras 11 horas de reação usando o catalisador Pd/HZSM-5, verificou-se a formação de diferentes classes de compostos oxigenados, como cetonas (acetona e metil-isobutilcetona), furanos (furfural) e piranos, moléculas vistas como plataformas químicas.

Foi realizado um teste preliminar (prova de conceito) com uma carga de biopetróleo constituído por acetais isopropilidênicos (neste caso, apenas se conseguiu quantificar o DX) misturada com n-hexano. Observou-se um baixo rendimento em coque e ainda a formação de hidrocarbonetos similares aos obtidos com a mistura DX e n-hexano. Assim, pode-se concluir que a mistura DX/n-hexano pode ser vista como uma ferramenta importante para se encontrarem as melhores condições, tanto de processo como do tipo de catalisador, para se converterem as cargas de biopetróleo constituídas por acetais isopropilidênicos de açúcares.

Deste tipo de reações, tanto utilizando DX/n-hexano como biopetróleo/n-hexano, verificou-se a produção de uma boa diversidade de hidrocarbonetos, desde leves até compostos com alto valor agregado com potencial de serem utilizados como combustíveis, principalmente na faixa de gasolina. Consoante a especificação, as gasolinas têm normalmente um RON (*Research Octane Number*) entre 90 e 100 e um MON (*Motor Octane Number*) entre 80 e 90. Por exemplo, foram formadas em quantidades significativas parafinas como o 3-metil-hexano (RON de 59), naftenos como 1,3 e 1,4-dimetil-ciclohexano (RON de 66 e 64, respetivamente), 1-metil-3-etil-ciclohexano (RON de 76) e 1,2,4-trimetil-ciclohexano (RON de 91) e aromáticos como o 1-etil-3-metil-benzeno (RON de 106) e 1,2,4-trimetil-benzeno (RON de 110) (DO et al., 2007). Além disso, acredita-se que alterando as condições reacionais (realização de mais etapas, por exemplo) e otimizando o catalisador, pode-se converter a carga em produtos com maiores cadeias de carbono, conseguindo abastecer toda uma rede de combustível, da faixa da gasolina, querosene de aviação e óleo diesel.

Por fim, a combinação dos resultados demonstrou a obtenção de hidrocarbonetos verdes com alto rendimento em duas etapas: a conversão da biomassa em biopetróleo e, sequencialmente, a hidroconversão dos acetais (puros como no caso do DX) ou misturados (como no biopetróleo). Assim, é possível afirmar que o presente trabalho representa um passo em frente na conversão de biomassa em hidrocarbonetos verdes aplicáveis como combustível.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se em seguida algumas sugestões para um melhoramento do trabalho ou mesmo para uma melhor compreensão de alguns resultados:

- Otimização da unidade de leito fixo, para se obter um melhor balanço de massa e conseqüentemente, uma melhor análise dos produtos;
- Realização de testes catalíticos na unidade de leito fixo com baixa conversão do DX, para se entender melhor o seu mecanismo de conversão bem como dos seus intermediários;
- Realização de testes catalíticos na unidade de leito fixo com a mistura DX/n-hexano e com os carbonos do DX marcados isotopicamente para melhor se entender os produtos provenientes de cada um dos reagentes;
- Realização de testes catalíticos na unidade de batelada com maior quantidade de DX na mistura, para que não se tenha uma diluição tão grande dos produtos em n-hexano, tornando mais fácil a sua quantificação;
- Testes catalíticos alterando parâmetros como a temperatura e pressão, para se analisar o tipo de produtos formados;
- Melhorar o rendimento em hidrocarbonetos contendo maiores cadeias de carbono. Sugere-se modificar o método de introdução do segundo metal e avaliar além do cobre outros metais como estanho, ferro e zinco por exemplo;
- Testes catalíticos com mais carga de biopetróleo, otimizando as condições do processo (temperatura, pressão, etc.).

REFERÊNCIAS

- ABAY, A. K.; CHEN, X.; KUO, D. H. Highly efficient noble metal free copper nickel oxysulfide nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol, methyl blue, and rhodamine-B organic pollutants. *New Journal of Chemistry*, v. 41, n. 13, p. 5628–5638, 2017.
- ABELLÁN FLOS, M. et al. Potent Glycosidase Inhibition with Heterovalent Fullerenes: unveiling the binding modes triggering multivalent inhibition. *Chemistry - A European Journal*, v. 22, n. 32, p. 11450–11460, 2016.
- AGBOR, V. B. et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, v. 29, n. 6, p. 675–685, 2011.
- AGUILAR, R. et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*, v. 55, n. 4, p. 309–318, 2002.
- AL-SABAWI, M.; CHEN, J.; NG, S. Fluid Catalytic cracking of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: A Review. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 5355–5372, 2012.
- ALBERTAZZI, S. et al. Hydrogenation and hydrogenolysis/ring-opening of naphthalene on Pd/Pt supported on zirconium-doped mesoporous silica catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 228, n. 1, p. 218–224, 2004.
- ALEXIS VOORHIES, J.; WILLIAM J. HATCHER, J. Hydrocracking of n-hexane and cyclohexane over zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 8, n. 4, p. 361–366, 1969.
- ALHANASH, A. M. et al. Liquid Phase Hydrogenation of MIBK over M/CsPW (M = Ag, Ru, Pt, and Pd). *Catalysts*, v. 9, n. 1, p. 47, 2019.
- ALLEY, R. et al. *Mudança do Clima 2007: a base das Ciências Físicas*. Genebra: Desconhecida, 2007. 25 p. Disponível em: <www.cqgp.sp.gov.br>. Acesso em: 02 mar 2017.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem.*, v. 12, p. 1493–1513, 2010.
- ALOTAIBI, M. A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Efficient hydrodeoxygenation of biomass-derived ketones over bifunctional Pt-polyoxometalate catalysts. *Chem. Commun. Chem. Commun*, v. 48, n. 48, p. 7194–7196, 2012.
- ARDIYANTI, A. R. et al. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117–118, p. 105–117, 2012.
- ARUN, N.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 240–255, 2015.

AUSAVASUKHI, A. et al. Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 290, p. 90–100, 2012.

BARAKAT, A.; DE VRIES, H.; ROUAU, X. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresource Technology*, v. 134, p. 362–373, 2013.

BARKER, T. et al. *Mudança do Clima 2007: mitigação da mudança do clima*. Genebra: Desconhecida, 2007. 42 p. Disponível em: <www.cqgp.sp.gov.br>. Acesso em: 02 mar 2017.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, 2001.

BATALHA, N. et al. Impact of the BEA zeolite morphology on isobutane adsorption followed by Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1260, p. 206–214, 2012.

BATALHA, N. et al. BEA zeolite nanocrystals dispersed over alumina for n-hexadecane hydroisomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 166, p. 161–166, jan. 2013.

BATALHA, N. et al. Gasoline from biomass through refinery-friendly carbohydrate-based bio-oil produced by ketalization. *ChemSusChem*, v. 7, n. 6, p. 1627–1636, 2014.

BATALHA, N. et al. Biohydrocarbons production under standard refinery conditions by means of a representative ketal compound of biocrude. *Energy Technology*, v. 5, n. 3, p. 428–441, 2017.

BAUER, F. et al. Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 47, n. 1, p. 67–77, 2001.

BOND, G. C. Diagnostic use of compensation phenomena in heterogeneous catalysis – reactions of alkanes on platinum and palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 191, n. 1–2, p. 23–34, jan. 2000.

BOND, G. C. *Metal-catalysed reactions of hydrocarbons*. 1 e. EUA: Springer, 2005.

BOTERO, C. D.; RESTREPO, D. L.; CARDONA, C. A. A comprehensive review on the implementation of the biorefinery concept in biodiesel production plants. *Biofuel Research Journal*, v. 4, n. 3, p. 691–703, 2017.

BP. *Statistical Review of World Energy 2017*. Desconhecido: Desconhecida, 2017. 52 p. Disponível em: <<https://www.bp.com>>. Acesso em: 08 mar 2017.

BP. *Statistical Review of World Energy 2019*. Desconhecido: Desconhecida, 2019. 64 p. Disponível em: <<https://www.bp.com>>. Acesso em: 14 jul 2019.

BU, Q. et al. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 470–477, 2012.

BUNCH, A. Y.; WANG, X.; OZKAN, U. S. Hydrodeoxygenation of benzofuran over

sulfided and reduced Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of H₂S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 270, n. 1–2, p. 264–272, 2007.

BUSCA, G. Acidity and basicity of zeolites: a fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 254, n. June 2016, p. 3–16, 2017.

BYKOVA, M. V. et al. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: guaiacol hydrodeoxygenation study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 113–114, p. 296–307, 2012.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 59–74, 1998.

CAPUNITAN, J. A.; CAPAREDA, S. C. Hydrotreatment of corn stover bio-oil using noble metal catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 125, p. 190–199, 2014.

CARGNELLO, M. et al. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts. *Science*, v. 341, n. 6147, p. 771–3, 2013.

CARLSON, T. R. et al. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: the combined homogeneous and heterogeneous reactions. *Journal of Catalysis*, v. 270, n. 1, p. 110–124, 2010.

CHEN, P. Y. et al. A new catalyst for MIBK synthesis - Palladium on ZSM-5 zeolites. *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, p. 231–239, 1988.

CHEN, W. H. et al. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: a review. *Bioresource Technology*, v. 184, p. 314–327, 2014.

CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today*, v. 123, n. 1–4, p. 59–70, 2007.

CHOUDHARY, T. V.; PHILLIPS, C. B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 397, n. 1–2, p. 1–12, 2011.

CODÉE, J. D. C. et al. Novel protecting groups in carbohydrate chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, v. 14, n. 2–3, p. 178–193, 2011.

COLLETT, C. H.; MCGREGOR, J. Things go better with coke: The beneficial role of carbonaceous deposits in heterogeneous catalysis. *Catalysis Science and Technology*, v. 6, n. 2, p. 363–378, 2016.

CONTI, J. et al. *International Energy Outlook 2016*. Washington: US Department of Energy, 2016. 187 p. Disponível em: <www.eia.gov/forecasts/ieo>. Acesso em: 22 fev 2017.

COOK, A. G. et al. Non-symmetric liquid crystal dimer containing a carbohydrate-based moiety. *Carbohydrate Research*, v. 360, p. 78–83, 2012.

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. . The role of pore topology on

the behaviour of FCC zeolite additives. *Applied Catalysis A: General*, v. 187, n. 2, p. 245–254, 1999.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ, C. The role of extraframework aluminum species in USY catalysts during isobutane/2-butene alkylation. *Applied Catalysis A: General*, v. 134, n. 1, p. 169–182, 1996.

DE SOUZA, P. M. et al. Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 2, p. 1318–1329, 2015.

DIEBOLD, J. P. *A Review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils*. Desconhecido: Desconhecida, 2000. 59 p. Relatório Técnico.

DO, P. T. M. et al. Catalytic strategies for improving specific fuel properties. *Catalysis*, v. 20, p. 33–64, 2007.

DONNIS, B. et al. Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes. *Topics in Catalysis*, v. 52, n. 3, p. 229–240, 2009.

DURANGE, J. A. C. et al. Physicochemical properties of pyrolysis bio-oil from sugarcane straw and sugarcane in natura. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, v. 4, n. April, p. 10–19, 2013.

DURANGE, J. A. C. et al. Valorization of sugar cane bagasse and jatropha curcas cake: production of a biocrude by acetylation reaction under microwave radiation. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 2, p. 917–921, 2015.

ECHEANDIA, S. et al. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: effect of tungsten precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, n. 1–2, p. 1–12, 2010.

ECHEANDIA, S. et al. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al₂O₃. An approach to O-removal from bio-oils. *Fuel*, v. 117, n. PART B, p. 1061–1073, 2014.

ELLIOTT, D. et al. *Palladium catalyzed hydrogenation of bio-oils and organic compounds*. WO2008/151269, 23 jun 2009, 02 set. 2008.

EMEIS C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for Infrared absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 141, p. 347–354, 1993.

ESTEVEZ, L. M.; BRIJALDO, M. H.; PASSOS, F. B. Decomposition of acetic acid for hydrogen production over Pd/Al₂O₃ and Pd/TiO₂: Influence of metal precursor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 275–288, 2016.

FERNÁNDEZ, J.; CURT, M. D.; AGUADO, P. L. Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses. *Industrial Crops and Products*, v. 24, n. 3, p. 222–229, 2006.

FERRARI, M.; DELMON, B.; GRANGE, P. Influence of the active phase loading in carbon supported molybdenum – cobalt catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 56, p. 279–290, 2002.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. C.; PERRONE, C. C. Sacarose no laboratório de química orgânica de graduação. *Quimica Nova*, v. 24, n. 6, p. 905–907, 2001.

GÁMEZ, S. et al. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of Food Engineering*, v. 74, n. 1, p. 78–88, 2006.

GANDARIAS, I. et al. From biomass to fuels: hydrotreating of oxygenated compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 13, p. 3485–3488, 2008.

GARRETT, R. et al. Unveiling the Chemical Composition of sugar cane biocrudes by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 12, p. 8082–8087, 2015.

GEDDES, C. C. et al. Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 6, p. 1851–1857, 2010.

GEVERT, S. B. et al. Direct hydrodeoxygenation and hydrogenation of 2,6- and 3,5-dimethylphenol over sulphided CoMo catalyst. *Applied Catalysis A, General*, v. 117, n. 2, p. 151–162, 1994.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. May, p. 1–15, 2016.

GRAÇA, I. et al. Bio-oils Upgrading for second generation biofuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 275–287, 2013.

GUTIERREZ, A. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 147, n. 3–4, p. 239–246, 2009.

HAN, S.-Y. et al. Investigations of the formation of cyclic acetal and ketal derivatives of D-Ribono-1,4-lactone and 2-Deoxy-D-ribo-1,4-lactone. *Tetrahedron*, v. 49, n. 2, p. 349–362, 1993.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 10–18, 2009.

HORÁČEK, J. et al. Zeolite-Beta-supported platinum catalysts for hydrogenation/hydrodeoxygenation of pyrolysis oil model compounds. *Catalysis Today*, v. 204, p. 38–45, 2013.

HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 43, n. 12, p. 1549–1551, 2004.

HUBER, G. W.; SARA, I.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass:

chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem Rev.*, v. 2, n. 106, p. 4044–4098, 2006.

HUMPHRIES, A.; HARRIS, D. H.; O'CONNOR, P. The nature of active sites in zeolites: influence on catalyst performance. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 76, n. C, p. 41–82, 1993.

IEA. *CO₂ emissions from fuel combustion*. Desconhecido: Desconhecida, 2018. 339 p. Disponível em: <www.iea.org>. Acesso em: 10 jul 2019.

IEA. *Energy Technology Perspectives 2016*. França: Desconhecida, 2016. 32 p. Disponível em: <www.iea.org>. Acesso em: 03 abr 2017.

ISERNIA, L. F. FTIR study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite. *Materials Research*, v. 16, n. 4, p. 792–802, 2013.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, p. 91–106, 2013.

KACER, P.; CERVENY, L. ChemInform Abstract: structure effects in hydrogenation reactions on noble metal catalysts. *ChemInform*, v. 33, n. 33, p. no-no, 2010.

KAKITSUBATA, Y. et al. Toward the construction of dermatan sulfate (DS) partial disaccharide library: Efficient synthesis of building blocks, common intermediate, and ligand conjugate of type-B DS disaccharide. *Tetrahedron Letters*, v. 57, n. 10, p. 1154–1157, 2016.

KANG, B. et al. Carbohydrate-Based Nanocarriers Exhibiting Specific Cell Targeting with Minimum Influence from the Protein Corona. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 54, n. 25, p. 7436–7440, 2015.

KAY LUP, A. N. et al. A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 56, p. 1–34, 2017a.

KAY LUP, A. N. et al. A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds *Applied Catalysis A: General* Elsevier, , 2017b.

KIM, K. H. et al. Quantitative investigation of free radicals in bio-oil and their potential role in condensed-phase polymerization. *ChemSusChem*, v. 8, n. 5, p. 894–900, 2015.

KLIEWER, C. J. 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. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 37, p. 13088–13095, 2010.

KONG, N. et al. Carbohydrate conjugation through microwave-assisted functionalization of

single-walled carbon nanotubes using perfluorophenyl azides. *Carbohydrate Research*, v. 405, p. 33–38, 2015.

KRUTOF, A.; HAWBOLDT, K. Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 59, p. 406–419, 2016.

KUMAR, M.; OLAJIRE OYEDUN, A.; KUMAR, A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. May, p. 1–28, 2017.

KUMAR, S. et al. Kinetic studies of two-stage sulphuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse. *Renewable Energy*, v. 83, p. 850–858, 2015.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Seherrer after Sixty Years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.*, v. 11, p. 102–113, 1978.

LAPPAS, A. A. et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. *Fuel*, v. 81, n. 16, p. 2087–2095, 2002.

LEE, A. A. et al. Facile and versatile chemoenzymatic synthesis of enterobactin analogues and applications in bacterial detection. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 55, n. 40, p. 12338–12342, 2016.

LESIAK, M. et al. Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts. the role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 395, p. 337–348, 2014.

LIAW, S. S. et al. Effect of pretreatment temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas fir wood. *Fuel*, v. 103, p. 672–682, 2013.

LIN, S. D.; VANNICE, M. A. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 143, n. 2, p. 539–553, 1993.

LIU, D. et al. Inter-conversion of light olefins on ZSM-5 in catalytic naphtha cracking condition. *Catalysis Today*, v. 226, p. 52–56, 2014.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 47, n. 2–3, p. 293–301, 2001.

LOU, Y. et al. Highly selective olefin hydrogenation: Refinery oil upgrading over bifunctional PdO_x/H-ZSM-5 catalyst. *Catalysis Communications*, v. 87, p. 66–69, 2016.

LU, J. et al. Catalytic upgrading of bio-oil by simultaneous esterification and alkylation with azeotropic water removal. *Fuel Processing Technology*, v. 161, p. 193–198, 2017.

MADON, R. J. Role of ZSM-5 and ultrastable Y zeolites for increasing gasoline octane number. *Journal of Catalysis*, v. 129, n. 1, p. 275–287, 1991.

MAEDA, H. et al. Activity of palladium loaded on zeolites in the combustion of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 163, n. 1–2, p. 59–69, 1997.

- MAGNOUX, P. et al. Bifunctional zeolite catalysts for the selective synthesis in one step of various ketones. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130 C, p. 3011–3016, 2000.
- MARAFI, M.; FURIMSKY, E. Hydroprocessing catalysts containing noble metals: deactivation, regeneration, metals reclamation, and environment and safety. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 6, p. 5711–5750, 2017.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.
- MELLIGAN, F. et al. Hydro-pyrolysis of biomass and online catalytic vapor upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 10, p. 6080–6090, 2012.
- MENDES, F. L. et al. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 122, p. 395–404, 2016.
- MENG, S. et al. Efficient assembly of oligomannosides using the hydrophobically assisted switching phase method. *Org. Biomol. Chem.*, v. 13, n. 24, p. 6711–6722, 2015.
- MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 4, p. 522–550, 2012.
- MILLINI, R.; BELLUSSI, G. Zeolite science and perspectives. In: *Zeolites in catalysis: properties and applications*. p. 1–1170.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. *Produção brasileira de Cana-de-açúcar , açúcar e etanol*. Desconhecido: Desconhecida, 2019. 19 p. Disponível em:<www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 02 jul 2019.
- MORA-VERGARA, I. D. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium. *Catalysis Today*, 2017.
- MORAES, L. A. B.; EBERLIN, M. N. Ketalization of gaseous acylium ions. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 12, n. 2, p. 150–162, 2001.
- MORTENSEN, P. M. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, v. 407, n. 1–2, p. 1–19, 2011.
- MORTENSEN, P. M. et al. Activity and stability of Mo₂C/ZrO₂ as catalyst for hydrodeoxygenation of mixtures of phenol and 1-octanol. *Journal of Catalysis*, v. 328, p. 208–215, 2015.
- MUNDIAL, P. *População Mundial*. Disponível em:<www.population.io>. Acesso em: 14 julho 2019.
- NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 578–597, 2010.
- NAKASU, P. Y. S. et al. Acid post-hydrolysis of xylooligosaccharides from hydrothermal

pretreatment for pentose ethanol production. *Fuel*, v. 185, p. 73–84, 2016.

NINA ANDREEVNA CHERNYAVSKAYA. *Method of continuous acid hydrolysis of cellulose containing substances*. WO2009/116885, 28 dez 2009, 22 out 2008.

OASMAA, A. et al. Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition. *Energy & Fuels*, v. 18, n. 5, p. 1578–1583, 2004.

OLCESE, R. et al. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 129, p. 528–538, 2013.

OTTMAR EDENHOFER et al. *Technical Summary Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Reino Unido: Cambridge University Press, 2014. Disponível em: <www.ipcc.ch>. Acesso em: 19 maio 2019.

PATEL, M.; KUMAR, A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 1293–1307, 2016.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils. *Fuel*, v. 88, p. 1302–1306, 2009.

PEI, G. et al. Isolation of Pd atoms by Cu for semi-hydrogenation of acetylene: effects of Cu loading. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, n. 9, p. 1540–1548, 2017.

PEREIRA, M. M. et al. *Processo de obtenção de bio-óleo solúvel em hidrocarbonetos*. WO2015/135046, 13 out 2014, 26 mar 2014.

PEREIRA, M. M. et al. *Processo para modificar a biomassa de segunda geração e bio-óleo obtido pelo referido processo*. BR102012012285A2, 16 fev 2016, 25 maio 2012.

PEREIRA, M. M.; LOUIS, B. Carbon dioxide, chemical valorization, and mitigation in the refiner. In: SUIB, S. L. (Ed.). *New and Future Developments in Catalysis: catalysis for remediation and environmental concerns*. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 535–562.

PINTO, J.; MIRANDA, L. S. DE M. E; PEREIRA, M. M. The present and future of bio-based economy in a standard refinery. In: OLSON, K. F. (Ed.). *Petroleum refining and oil well drilling: problems, processes and industry prospects*. Nova Science Publishers, Inc., 2017. p. 223–300.

PRICE, G. L. Disponível em: <<http://www.personal.utulsa.edu>>.

PRINCIPAIS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/267865/principal-sugar-cane-producers-worldwide/>>. Acesso em: 13 jun 2019.

PROCHÁZKOVÁ, D. et al. Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 332, n. 1, p. 56–64, 2007.

PULS, J. Chemistry and biochemistry of hemicelluloses: relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis. *Macromolecular Symposia*, v. 120, p. 183–196, 1997.

RAUTER, A. P.; LINDHORST, T. Carbohydrate chemistry. 38. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2012.

REN21. *Renewables 2017 Global Status Report*. Paris: Desconhecida, 2017. 85 p. Disponível em: <www.ren21.net/gsr-2017/>. Acesso em 14 abr 2017.

RIECK, S.; BELL, A. T. The Influence of dispersion on the interactions Pd/SiO₂ of H₂ and CO with. *Journal of Catalysis*, v. 54, p. 46–54, 1987.

RODE, C. V. et al. Copper modified waste fly ash as a promising catalyst for glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Today*, v. 190, n. 1, p. 31–37, 2012.

RODRÍGUEZ-CHONG, A. et al. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*, v. 61, n. 2, p. 143–152, 2004.

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. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, n. 3–4, p. 213–223, 2010.

RUDDY, D. A. et al. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds. *Green Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 454, 2014.

SALVI, B. L.; SUBRAMANIAN, K. A.; PANWAR, N. L. Alternative fuels for transportation vehicles: a technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 25, p. 404–419, 2013.

SAMOLADA, M. C.; BALDAUF, W.; VASALOS, I. A. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking. *Fuel*, v. 77, n. 14, p. 1667–1675, 1998.

SANKARANARAYANAN, T. M. et al. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: effect of metal and support properties. *Catalysis Today*, v. 243, n. C, p. 163–172, 2015.

SEPÚLVEDA, C. et al. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons. *Catalysis Today*, v. 172, n. 1, p. 232–239, 2011.

SHI, H. *Structural requirements and reaction pathways of hydrogenolytic C – C bond cleavage in naphthenes over supported platinum and iridium domains*. 2012. 213 f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais). Faculdade de Química, Universidade Técnica de Munique, 2012.

SIMON-MASSERON, A. et al. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, n. 1, p. 75–82, jan. 2007.

SINDHU, R. et al. Dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification of sugarcane tops for bioethanol production. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 23, p. 10915–10921, 2011.

SINFELT, J. H. Specificity in catalytic hydrogenolysis by metals. *Advances in Catalysis*, v. 23, p. 91–119, 1973.

SIROUS REZAEI, P.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Suppression of coke formation and enhancement of aromatic hydrocarbon production in catalytic fast pyrolysis of cellulose over different zeolites: effects of pore structure and acidity. *RSC Advances*, v. 5, n. 80, p. 65408–65414, 2015.

SITTHISA, S. et al. Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 280, n. 1, p. 17–27, 2011.

SKUBISZEWSKA-ZIBA, J. et al. Carbon-mineral adsorbents with a diatomaceous earth/perlite matrix modified by carbon deposits. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 156, p. 209–216, 2012.

SLUITER, A. et al. *Determination of extractives in biomass*. EUA: Desconhecida, 2008. 4 p. Relatório Técnico.

SMALE, M. W.; KING, T. S. Kinetics of ethane hydrogenolysis over silica-supported ruthenium-group IB metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 125, n. 2, p. 335–352, 1990.

TALMADGE, M. S. et al. A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. *Green Chem.*, v. 16, n. 2, p. 407–453, 2014.

TAO, F.; SONG, H.; CHOU, L. Efficient process for the conversion of xylose to furfural with acidic ionic liquid. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 89, n. 1, p. 83–87, 2011.

THEGARID, N. et al. Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 145, p. 161–166, 2014.

THOMMES, M. et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) Pure and Applied Chemistry*. Desconhecido: Desconhecida, 2014. 19 p. Relatório Técnico.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 4 e. Desconhecido: Elsevier, 2001.

URBÁN, B. et al. Phosphine-free atmospheric carbonylation of aryl iodides with aniline derivatives in the presence of a reusable silica-supported palladium catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 397, p. 150–157, 2015.

VALÉRIE MASSON-DELMOTTE et al. *Global warming of 1.5°C-IPCC*. Suíça: Desconhecida, 2018. 19 p. Disponível em: <www.ipcc.ch>. Acessado em: 12 jun 2019.

VENDERBOSCH, R. H. et al. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, n. 5, p. 674–686, 2010.

VISPUTE, T. P. et al. Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils. *Science*, v. 330, n. 6008, p. 1222–1227, 2010.

VOGT, E. T. C. et al. Zeolites and zeotypes for oil and gas conversion. *Advances in Catalysis*, v. 58, p. 143–314, 2015.

WANG, X. et al. Monosaccharide-functionalized poly(phenylacetylenes): in situ polymerization, hybridization with MWCNTs, and application in the reinforcement of chitosan rods. *Polym. Chem.*, v. 5, n. 21, p. 6216–6224, 2014.

WANG, X. et al. Low temperature hydrodeoxygenation of guaiacol into cyclohexane over Ni/SiO₂ catalyst combined with H β zeolite. *RSC Advances*, v. 9, n. 7, p. 3868–3876, 2019.

WANG, X.; RINALDI, R. A route for lignin and bio-oil conversion: dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 52, n. 44, p. 11499–11503, 2013.

WANG, Y. et al. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 108, p. 280–284, 2012.

WANG, Y. et al. Formation of coke during the pyrolysis of bio-oil. *Fuel*, v. 108, p. 439–444, 2013.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, p. 175–188, 2000.

WEITKAMP, J. Catalytic Hydrocracking: mechanisms and versatility of the process. *ChemCatChem*, v. 4, p. 292–306, 2012.

WEITKAMP, J.; ERNST, S. Catalytic test reactions for probing the pore width of large and super-large pore molecular sieves. *Catalysis Today*, v. 19, n. 1, p. 107–149, mar. 1994.

WERPY, T.; PETERSEN, G. *Top value added chemicals from biomass*. Desconhecido: Desconhecida, 2004. 67 p. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge>>. Acesso em: 12 abr 2017.

WILDSCHUT, J. et al. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis Oil: model studies on reaction pathways for the carbohydrate fraction. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 28, n. 3, p. 450–460, 2009a.

WILDSCHUT, J. et al. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 23, p. 10324–10334, 2009b.

WILDSCHUT, J.; MELIÁN-CABRERA, I.; HEERES, H. J. Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 1–2, p. 298–306, 2010.

WU, L. et al. Production of fuels and chemicals from biomass: condensation reactions and beyond. *Chem*, v. 1, n. 1, p. 32–58, 2016.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 7, p. 4406–4414, 2012.

YANG, Y.; GILBERT, A.; XU, C. (CHARLES). Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: a model compound study using phenol. *Applied Catalysis A: General*, v. 360, n. 2, p. 242–249, 2009.

YINGHUI, Z.; TANG, K.; S., N. Applications of ionic liquids in lignin Chemistry. In: *Ionic liquids - New Aspects for the Future*. v. 2p. 315–346.

ZAERA, F. The Surface Chemistry of metal-based hydrogenation catalysis. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 8, p. 4947–4967, 2017.

ZAKZESKI, J. et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable Chemicals. *Chem Rev.*, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010.

ZHANG, E. et al. Synthesis and glycosidase inhibition evaluation of (3S,4S)-3-((R)-1,2-dihydroxyethyl)pyrrolidine-3,4-diol. *Carbohydrate Research*, v. 434, p. 33–36, 2016.

ZHANG, L. et al. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: a review. *renewable and sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 66–72, 2013a.

ZHANG, M.; WU, H. Stability of emulsion fuels prepared from fast pyrolysis bio-oil and glycerol. *Fuel*, v. 206, p. 230–238, 2017.

ZHANG, X. et al. Bioresource technology hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst. *Bioresource Technology*, v. 127, p. 306–311, 2013b.

ZHAO, C. et al. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *Journal of Catalysis*, v. 280, n. 1, p. 8–16, 2011.

ZHAO, C.; LERCHER, J. A. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to cycloalkanes on Pd/C and HZSM-5 catalysts. *ChemCatChem*, v. 4, n. 1, p. 64–68, 2012.

ZHOU, C.-H. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 11, p. 5588, 2011.

ZHOU, M. et al. Catalytic in situ hydrogenolysis of lignin in supercritical ethanol: effect of phenol, catalysts, and reaction temperature. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6867–6875, 2018.

APÊNDICE A - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os cálculos efetuados para a preparação dos catalisadores de paládio com um teor metálico de 0,5% em massa de catalisador encontram-se de seguida. Em primeiro lugar, para se estimar o volume de solução aquosa a adicionar à zeólita (volume ao ponto incipiente), realizou-se um teste para 2 g do suporte/zeólita pretendida onde se foi adicionando água destilada até que esta cobrisse por inteiro a superfície da zeólita.

Para 10 g de zeólita pretendem-se 0,05 g de Pd. Assim, a massa necessária do sal precursor pode ser calculada por:

$$0,05 \text{ g} - MM(\text{metal}) \text{ g/mol}$$

$$x \text{ g} - MM(\text{precursor}) \text{ g/mol}$$

Na Tabela 40 encontram-se os valores calculados para a quantidade de metal a adicionar aos 10 g de catalisador.

Tabela 40. Cálculos para a preparação de catalisadores.

Precursor	MM (g.mol⁻¹)	Metal	MM (g.mol⁻¹)	x (g)
Pd(NO₃)₂.2H₂O	266,46	Pd	106,42	0,12519

Em relação aos catalisadores de Cu os cálculos foram realizados da mesma maneira, sendo que o sal precursor foi o Cu(NO₃)₂ de massa molecular 187,6 g.mol⁻¹. Assim foram realizados os mesmos cálculos para se obter 0,03, 0,12 e 0,20% (em massa de catalisador) de Cu impregnado no catalisador.

APÊNDICE B - TESTES FALHADOS NA UNIDADE DE LEITO FIXO

Na tabela seguinte está sumarizado os problemas e soluções encontrados ao se realizarem testes na unidade de leito fixo.

Tabela 41. Sumário das reações de tentativa e erro na unidade de leito fixo.

Teste	Problema/Causa	Possível Solução
30%DX/n-hexano	Bomba parou de bombear (aumento de pressão na bomba) / cristalização do DX, devido a se ter pouca quantidade de n-hexano	Pré-aquecimento (40 °C) da linha entre a bomba e o reator
30%DX/n-hexano com pré-aquecimento da linha	Mesmo problema que no teste anterior	Diminuir a percentagem de DX para 20%
20%DX/n-hexano	Bomba não bombeava a vazão pretendida	Fornecer pressão antes da bomba. Foi criado um recipiente para amostra que foi pressurizada com N ₂ .
20%DX/n-hexano com pressurização antes da bomba	Funcionou. Note que foi testada esta condição para carga 30%DX/n-hexano mas não funcionou	

APÊNDICE C - QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS GASOSOS

A quantificação dos produtos gasosos obtidos nos testes catalíticos foi realizada a partir da equação dos gases perfeitos ($PV=nRT$), onde P é a pressão, V é o volume, n é o número de moles, R a constante dos gases perfeitos ($R= 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T a temperatura. Para os testes em regime contínuo, a vazão utilizada foi de 100 mL.min^{-1} de H_2 . Dessa forma, calculou-se a quantidade em moles de gás ao longo das 2 horas de reação. Para além disso, foi também contabilizado a quantidade em moles de gás que permaneceu no condensador de 165 mL através da equação dos gases perfeitos.

Em relação aos testes em batelada o cálculo do número total de moles de gás foi realizado a partir da pressão após as reações e utilizando a equação dos gases perfeitos.

Tendo a quantidade total de moles, determinou-se a composição molar do gás a partir das áreas do Micro-GC (Agilent Technologies modelo 490). O método de análise utilizado em cada canal encontra-se de seguida.

Tabela 42. Método de análise utilizado para o canal 1, 2 e 3 do Micro-GC.

	Canal 1	Canal 2	Canal 3
$T_{\text{injetor}} (\text{°C})$	110	110	110
$T_{\text{coluna}} (\text{°C})$	80	80	100
$P_{\text{inicial}} (\text{kPa})$	200	150	70
Frequência (Hz)	100	100	100

Cada canal foi calibrado com um determinado gás. O canal 1 com uma mistura de 10% CH_4/He , o canal 2 com uma mistura de 10% CO_2/He e o canal 3 com uma mistura de 10% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{He}$. Dessa forma e utilizando o fator de resposta (FR) para cada gás retirado do manual do equipamento, calculou-se a composição molar de cada um. Em seguida, a partir da massa molecular, determinou-se a respetiva massa, ou seja, o seu rendimento (g). Na tabela seguinte apresentam-se os valores da calibração de cada gás e respetivos tempos de retenção e os fatores de resposta para todos os gases obtidos.

Tabela 43. Tempo de retenção (tR), fator de resposta (FR) e área de calibração dos gases por Micro-GC.

Composto	tR (min)	Áreacalibração (u.a.)	%Área	FR
Canal 1				
H₂	0,379	—	—	383,5
CH₄	0,730	2063630	10	35,7
CO	0,908	—	—	42
Canal 2				
CO₂	0,456	6050318	10	48
C₂H₆	0,509	—	—	51,2
Canal 3				
C₃H₈	0,663	—	—	64,5
i-C₄H₁₀	0,701	—	—	82
n-C₄H₁₀	0,768	7634200	10	85
i-C₅H₁₂	0,983	—	—	102
n-C₅H₁₂	1,042	—	—	105

APÊNDICE D - QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS

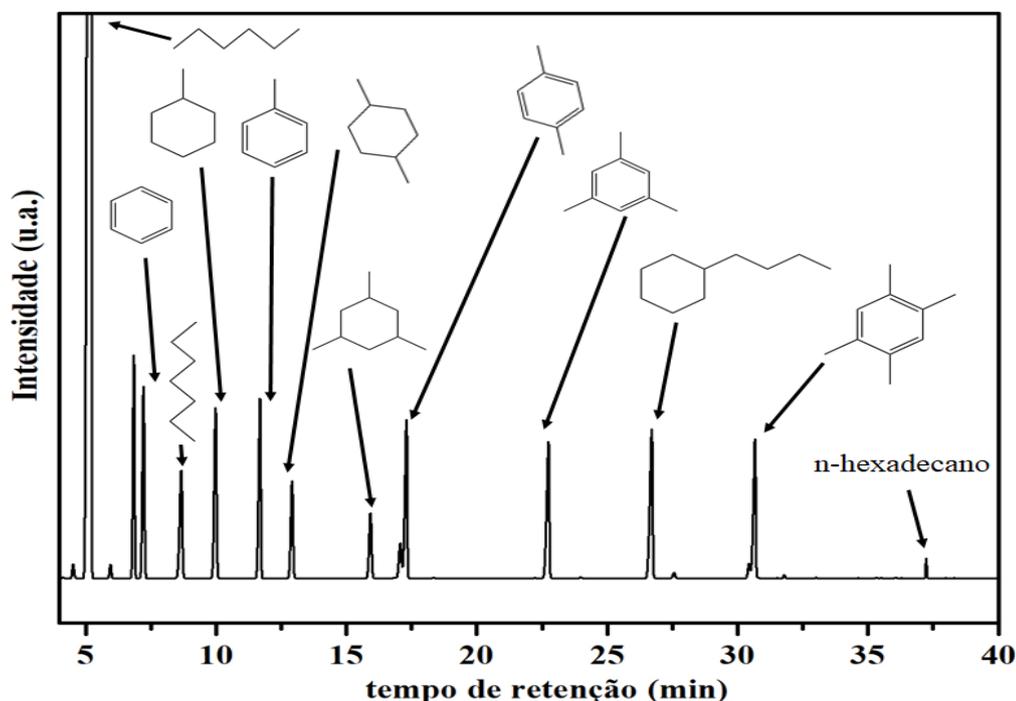
A identificação dos produtos líquidos obtidos nos testes catalíticos foi realizada em um cromatógrafo gasoso (modelo 7890A, Agilent Technologies) acoplado a um espectrômetro de massa, GC-MS (modelo 5975C contendo um quadrupolo com detetor de eixo triplo, Agilent Technologies). A quantificação dos produtos foi realizada em um cromatógrafo gasoso (modelo 7890A, Agilent Technologies) acoplado a um detetor de ionização de chama, GC-FID. Ambos os instrumentos foram equipados com uma coluna capilar DB1-MS (60 m x 250 μm x 0,25 μm ; 100% dimetilpolissiloxano).

Durante as análises, a coluna foi mantida sob uma vazão de $3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He. O método introduzido para o forno consistiu em 1) 35 °C durante 7 min; 2) 4 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ a 170 °C e 3) 170 °C durante 15 min. O detetor foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons com energia igual a 70 eV. A temperatura da fonte foi mantida a 230 °C enquanto que a do quadrupolo foi mantida a 150 °C. O detetor operou em monitoramento de íon total com um intervalo de massa compreendido de 45 a 400 Da. O volume de amostra injetado foi igual a 4 μL com um *split* de 25:1.

Devido à ampla gama de compostos produzidos pelas reações de hidroconversão realizadas neste trabalho, onze moléculas de hidrocarbonetos foram utilizadas como compostos padrão para a análise quantitativa e também para confirmar os dados da análise qualitativa realizado no GC-MS. Alguns compostos foram adquiridos à empresa Sigma-Aldrich todos com pureza $\geq 99,9\%$, como benzeno, tolueno, p-xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4,5-tetrametilbenzeno, cicloexano, metil-cicloexano, butil-cicloexano, n-heptano). Foram sintetizados dois compostos padrão de naftenos, nomeadamente, o 1,4-dimetil-cicloexano e 1,3,5-trimetil-cicloexano. O procedimento para a síntese dos referidos compostos naftênicos foi baseada na hidrogenação dos seus precursores aromático. Por exemplo, para a síntese do 1,4-dimetil-cicloexano realizou-se a hidrogenação do p-xileno enquanto que para a síntese do 1,3,5-trimetil-cicloexano realizou-se a hidrogenação do 1,3,5-trimetilbenzeno. Em ambos os processos foram adicionados 5 gramas de aromáticos e 90 g de n-hexano ao reator do tipo autoclave, usado nas reações em batelada. Ao reator foi admitido 1 g de um catalisador de Pd suportado em sílica. O catalisador foi preparado tal como foram preparados os catalisadores de Pd suportado em zeólitas e como está explicado no Apêndice A. O teor metálico pretendido foi de 5%. Em seguida, o reator foi purgado com H_2 e carregado com 20 bar de H_2 .

Aumentou-se a temperatura do reator até 180 °C e deu-se início à hidrogenação dos aromáticos durante 24 h. Na Figura 49 apresenta-se o cromatograma de uma amostra de padrões injetados no GC-FID com identificação de cada um dos compostos.

Figura 49. Cromatograma e identificação dos compostos padrão.



Os tempos de retenção dos compostos padrão foram usados não apenas para confirmar a identidade de um único pico, mas também para fornecer informações sobre o tempo de retenção de uma classe de compostos (parafinas, naftenos e aromáticos com 6, 7, 8, 9 e 10 átomos de carbono). A identificação de picos não relacionados a compostos padrão baseou-se na associação do tempo de retenção e na informação fornecida pelo espectrômetro de massa do pico em comparação com o banco de dados de espectros de massas da biblioteca NIST do GC-MS. O rendimento (% mássica) dos produtos foi obtido a partir de uma calibração utilizando os compostos padrão e usou-se o n-hexadecano como padrão interno. Foram preparadas soluções de cada composto padrão pela diluição destes em n-hexano, de modo a se prepararem as soluções de concentração conhecida para determinação da curva analítica. Cada composto padrão foi injetado em duplicata, usando concentrações de 0,10, 0,20, 0,30 e 0,45 mg.mL⁻¹. Por meio de ajuste linear dos dados plotados em um plano cartesiano onde o eixo das abscissas (x) foi designado como a razão da concentração dos compostos padrão e a concentração de padrão interno (mg.mL⁻¹) e o eixo das ordenadas (y) foi designado como razão das áreas (área do composto padrão corrigida pela área do padrão interno), foi obtida

uma equação ($y = m.x + b$) que relacionava concentração (x) e a área dos compostos padrão (y). Os tempos de retenção (t_R), as curvas de calibração e os coeficientes de correlação linear dos compostos padrão estão apresentados na Tabela 44.

Tabela 44. Tempos de retenção, curvas de calibração e respectivo coeficiente linear dos compostos padrão.

Composto	t_R (min)	Curva calibração	R
Cicloexano	7,1	$y = 1840,9x - 82,52$	0,9929
Benzeno	7,3	$y = 1208,7x - 73,39$	0,9963
Heptano	8,9	$y = 1893,4x - 42,13$	0,9992
metil-cicloexano	9,9	$y = 2024,3x - 90,05$	0,9938
Tolueno	11,5	$y = 1921,4x - 104,5$	0,9938
1,4-dimetil-cicloexano	12,9	$y = 1921,4x - 84,04$	0,9943
1,3,5-trimetil-cicloexano	16,0	$y = 1960,5x - 84,71$	0,9914
p-xileno	17,3	$y = 2094,7x - 97,09$	0,9937
1,3,5-trimetil-benzeno	22,6	$y = 2021,3x - 94,12$	0,9912
butil-cicloexano	26,7	$y = 2094,6x - 101,1$	0,9907
1,2,4,5-tetrametil-benzeno	30,8	$y = 1774,6x - 94,82$	0,9906

Assim, após injeção dos produtos líquidos, e sabendo a razão das áreas de produto líquido (parafina, nafteno ou aromáticos) e hexadecano (APC_x/AC_{16}) na amostra da fração líquida após as reações foi possível determinar a sua concentração na amostra, usando a equação 9.

$$\text{Concentração}(PC_x) = \frac{(APC_x/AC_{16}) - b}{m} \quad (\text{equação 9})$$

Sabendo a concentração (mg.mL^{-1}) e a partir da densidade das amostras (cerca de $0,55 \text{ g.mL}^{-1}$) foi possível calcular a sua massa em mg por g de solução ($\text{mg.g}_{\text{solução}}^{-1}$). Tendo a massa da solução, ou seja, da fração líquida, determinou-se o valor do rendimento (g) de cada classe de compostos.

Método de quantificação do n-hexano

Como o pico do n-hexano nestas injeções saía fora da escala (apresentava um ombro e não uma forma gaussiana) foi realizado um método para quantificar o n-hexano na amostra. Assim, mediu-se a quantidade de n-hexano (% mássica) na fração líquida como forma de se determinar a sua conversão real. A quantidade de n-hexano foi determinada através de calibração com padrão interno (n-hexadecano, para correção de áreas) e usando um cromatógrafo gasoso acoplado a um detetor de ionização de chama (GC-FID). Foram preparadas soluções contendo 25, 50, 75 e 100 µl de n-hexano e 975, 950, 925 e 900 µl de acetona, respetivamente. Por fim, 100 µl de n-hexadecano foram adicionados como padrão interno a cada solução padrão previamente preparada. As soluções da amostra dos produtos líquidos foram preparadas adicionando 100 µl de amostra a 900 µl de acetona e 100 µl de n-hexadecano. Cada composto (n-hexano, acetona e n-hexadecano) e as amostras foram pesadas como forma de obter a percentagem mássica de cada composto em suas respetivas soluções. Para a análise de quantificação de n-hexano, o volume de amostra injetado foi igual a 0,1 µL associado a um *split* igual a 200:1. Para a determinação da % de n-hexano presente na amostra, o volume de amostra injetado foi igual a 1 µL com um *split* de 30:1.

Um plano cartesiano foi traçado através da atribuição do eixo das abcissas (x) como a razão das áreas de n-hexano e hexadecano e o eixo das ordenadas (y) como a razão das percentagens mássicas de n-hexano e hexadecano na amostra. A curva de calibração ($y = 0,9938x + 0,0289$; $R^2 = 0,9952$) foi gerada por regressão linear. Assim, sabendo a razão das áreas de n-hexano e hexadecano (AC_6/AC_{16}) na amostra da fração líquida após as reações foi possível determinar a percentagem mássica de n-hexano na amostra, usando a equação 10.

$$\%mássica(C_6) = 0,9938 \times (AC_6/AC_{16}) + 0,0289 \quad (\text{equação 10})$$

A determinação da conversão de n-hexano foi realizada a partir deste método de quantificação do n-hexano e também a partir da quantificação de produtos líquidos. Neste último, determinou-se a massa de todos os produtos líquidos por GC-FID e depois subtraiu-se essa massa na massa de líquido obtida no final da reação e determinou-se a conversão do n-hexano usando a equação 5 do capítulo 4.1.3. Verificou-se que pelos dois métodos a conversão de n-hexano dava valores similares pelo que se decidiu usar o valor obtido pela quantificação dos produtos líquidos. Dessa forma o método de quantificação de n-hexano serviu apenas como referência para o cálculo da conversão do n-hexano.

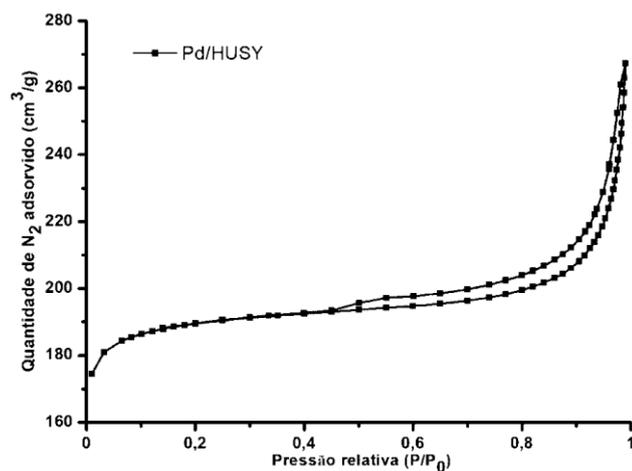
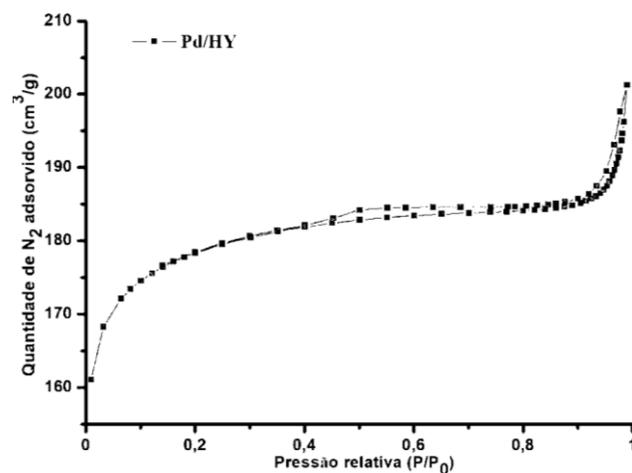
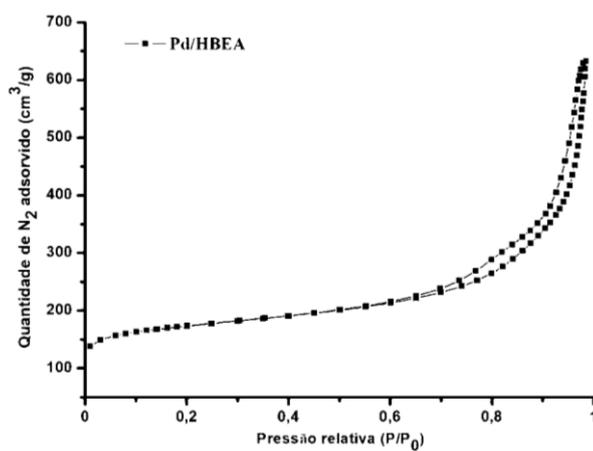
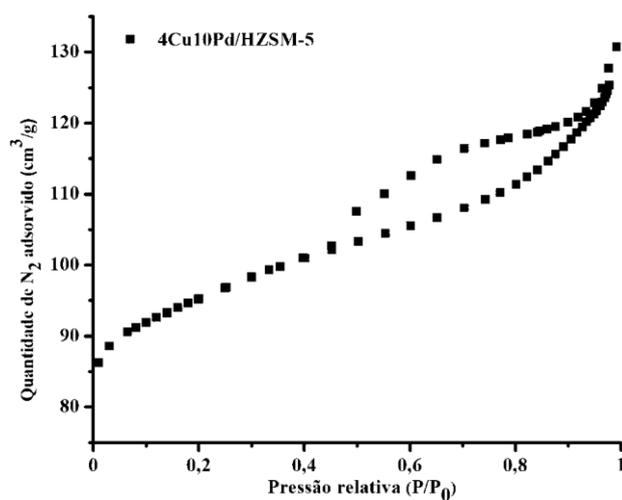
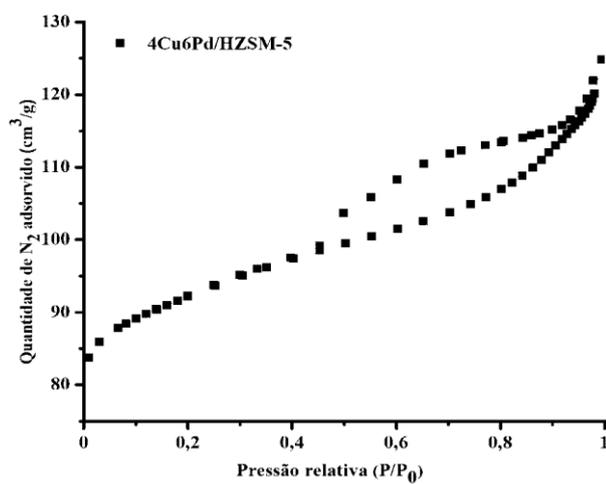
APÊNDICE E - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂Figura 50. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador Pd/HUSY.Figura 51. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador Pd/HY.Figura 52. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador Pd/HBEA.

Figura 53. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador 4Cu10Pd/HZSM-5.Figura 54. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do catalisador 4Cu6Pd/HZSM-5.

APÊNDICE F - TERMOGRAVIMETRIA

Tabela 45. Percentagem de perda de massa da região de 35-250 °C (R1) e na região 250-700 °C (R2) para todos os catalisadores após as reações de batelada.

Catalisador	R1 (%) (35-250 °C)	R2 (%) (250-700 °C)
T2-10/5SP	2,3	1,0
T15-10/5SP	4,4	4,3
T24-10/5SP	4,4	4,9
T24-10/5CP1	7,6	4,2
T24-10/5CP2	8,8	7,0
T24-10/5CP3	6,5	4,1
T15/5	4,1	13,5
T20/5	6,6	25,5
T30/5	6,1	41,9
T15/10	6,8	7,7
T15/15	7,2	4,5
T15/15Coque	3,1	11,1
T1Cu10Pd	6,5	3,5
T4Cu10Pd	8,4	4,0
T4Cu6Pd	7,1	9,2
T15/15MESO	9,0	4,0
T5BP/10	5,9	5,5

Legenda: R1- Referente à primeira faixa de temperaturas; R2 – Referente à segunda faixa de temperaturas.

APÊNDICE G - SELETIVIDADE DOS PRINCIPAIS PRODUTOS LÍQUIDOS

Tabela 46. Seletividade (%) dos produtos líquidos (fase orgânica) em percentagem (> 1%) resultante da hidroconversão de 20% DX em n-hexano em um reator de leito fixo usando catalisadores de Pd suportado em zeólita.

t _R (min)	Composto	Seletividade (%)			
		Pd/HUSY	Pd/HY	Pd/HBEA	Pd/HZSM-5
1,08	Propano	11,1	13,8	2,0	4,9
1,32	Isobutano	12,5	3,3	5,4	8,6
1,53	Butano	14,0	3,5	3,1	7,2
2,26	Butano, 2-metil-	6,3	4,8	4,2	5,5
2,63	Pentano	9,8	30,2	6,3	24,9
3,29	Butano, 2,2-dimetil	(0,9)	(0,5)	3,4	(0,2)
4,09	Pentano, 2-metil	17,4	7,0	37,2	13,7
4,49	Pentano, 3-metil	6,2	2,5	23,2	6,8
5,91	Ciclopentano, metil-	3,4	3,9	(0,5)	1,3
7,13	Cicloexano	1,0	1,6	(0,8)	(0,5)
7,44	Hexano, 2-metil-	1,1	(0,0)	(0,7)	(0,8)
7,81	Hexano, 3-metil-	1,4	(0,1)	(0,8)	(0,8)
8,87	Heptano	2,0	1,2	(0,9)	1,8
9,87	Cicloexano, metil-	1,8	0,5	1,2	1,4
9,98	Metil-isobutilcetona	(0,4)	1,7	(0,4)	1,5
16,01	Cicloexano, 1,3,5-trimetil-	(0,6)	2,3	(0,3)	(0,4)
16,62	Ciclopentano, 1,1,3,3-tetrametil-	(0,0)	(0,2)	(0,2)	1,3

Tabela 47. Seletividade (%) dos produtos líquidos em percentagem (> 1%) resultante da hidroconversão em batelada de 10% DX/n-hexano com o catalisador Pd/HZSM-5 após pré-tratamento.

t_R (min)	Composto	Seletividade (%)
1,08	Propano	3,2
1,32	Isobutano	6,1
1,53	Butano	4,7
2,26	Butano, 2-metil-	4,8
2,63	Pentano	12,4
4,09	Pentano, 2-metil	7,9
4,49	Pentano, 3-metil	10,3
5,91	Ciclopentano, metil-	(0,7)
7,44	Hexano, 2-metil-	1,2
7,81	Hexano, 3-metil-	1,3
8,11	Ciclopentano, 1,3-dimetil	(0,8)
8,87	Heptano	1,6
9,87	Cicloexano, metil-	1,0
9,98	Metil-isobutilcetona	6,7
12,13	Heptano, 2-metil	1,5
12,53	Hexano, 3-etil	1,0
13,25	Ciclopentano, 1-etil-3-metil-	1,0
13,92	Octano	1,3
15,43	Ciclopentano, propil-	1,6
18,30	Ciclopentano, 1-metil-3-(1-metiletil)	2,9
22,36	4-heptanona, 2,6-dimetil	2,0
23,74	Benzeno, 1,3,5-trimetil	1,2
26,36	Cicloexano, butil-	1,0

Tabela 48. Seletividade (> 1%) dos produtos líquidos (fase orgânica) resultante da hidroconversão em batelada de 14,3, 18,2 e 25% DX/n-hexano durante 24 h com 5 g de catalisador Pd/HZSM-5.

tr (min)	Composto	Seletividade (%)		
		T15/5	T20/5	T30/5
2,19	Acetona	16,9	56,0	55,3
2,63	Pentano	4,6	(0,3)	(0,9)
4,09	Pentano, 2-metil	1,7	1,1	(0,9)
5,57	Furano, tetraidro	2,3	1,8	1,3
7,18	Furano, tetraidro-2-metil-	2,1	4,5	3,2
7,48	2-pentanona	2,5	1,1	3,2
7,90	3-heptanona-4-metil	2,0	—	—
8,60	Tetraidropirano	2,9	(0,6)	(0,7)
9,98	Metil-isobutilcetona	26,3	15,4	13,2
11,85	1,2-ciclopentanodiol	—	1,1	(0,6)
13,92	Octano	1,6	(0,2)	—
12,56	Benzeno, 1,3-dimetil	1,2	—	—
13,95	Cicloexano, 1,4-dimetil	1,5	—	—
17,79	Ciclopentano, 1,2,3,4-tetrametil	1,3	—	—
19,41	Nonano	1,1	—	—
22,15	4-octanona	(0,2)	(0,7)	1,0
23,29	2-octanona	2,3	(0,8)	1,7

Tabela 49. Seletividade (> 1%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão em batelada de 14,3%DX/n-hexano durante 24 h com 10 e 15 g de catalisador Pd/HZSM-5 e 15g de catalisador Pd/HZSM-5 coqueado.

t _R (min)	Composto	Seletividade (%)		
		T15/10	T15/15	T15/15Coque
1,32	Isobutano	7,3	4,8	2,0
1,53	Butano	2,5	2,5	2,1
2,26	Butano, 2-metil	4,8	4,3	3,2
2,63	Pentano	10,5	7,3	14,5
4,09	Pentano, 2-metil	14,8	32,2	7,1
4,49	Pentano, 3-metil	10,6	16,8	1,6
5,91	Ciclopentano, metil-	1,0	1,1	(0,3)
7,44	Hexano, 2-metil	1,2	(0,8)	1,6
7,81	Hexano, 3-metil	1,0	(0,7)	1,2
8,11	Ciclopentano, 1,3-dimetil	1,1	1,2	1,0
8,87	Heptano	1,3	1,0	2,2
9,87	Cicloexano, metil-	1,6	2,4	(0,9)
9,98	Metil-isobutilcetona	1,9	—	13,3
10,82	Ciclopentano, 1,2,4-trimetil	(0,5)	(0,6)	1,3
11,54	Tolueno	1,1	(0,2)	(0,3)
12,71	Cicloexano, 1,3-dimetil	(0,9)	1,1	1,0
12,79	Cicloexano, 1,4-dimetil	1,2	(0,7)	1,4
13,25	Ciclopentano, 1-etil-3-metil	1,3	1,0	1,4
15,64	Cicloexano, etil-	1,7	1,6	1,2
17,07	Benzeno, 1,3-dimetil	(0,5)	1,0	(0,8)
17,47	p-xileno	5,2	(0,6)	(0,3)
18,82	Cicloexano, 1-etil-3-metil	1,9	1,2	(0,7)
23,91	Benzeno, 1,2,4-trimetil	2,8	1,5	2,8
28,98	2-metil-decalina	—	(0,2)	—

Tabela 50. Seletividade (> 1%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão em batelada de 14,3%DX/n-hexano durante 24 h usando catalisadores bimetálicos, 1Cu10Pd/HZSM-5, 4Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu6Pd/HZSM-5.

t _R (min)	Composto	Seletividade (%)		
		T1Cu10Pd	T4Cu10Pd	T4Cu6Pd
1,08	Propano	(0,3)	3,4	1,8
1,32	i-butano	6,3	13,4	12,4
1,53	Butano	2,4	4,3	4,4
2,26	Butano, 2-metil	4,2	4,8	5,1
2,63	Pentano	7,1	10,6	9,6
4,09	Pentano, 2-metil	29,9	24,2	21,9
4,49	Pentano, 3-metil	15,4	11,7	10,7
5,91	Ciclopentano, metil-	1,3	1,0	2,4
7,44	Hexano, 2-metil	1,1	(0,9)	(0,8)
7,81	Hexano, 3-metil	1,0	(0,7)	(0,7)
8,11	Ciclopentano, 1,3-dimetil	1,5	1,1	1,5
8,87	Heptano	1,3	1,1	1,3
9,87	Cicloexano, metil-	2,1	1,4	2,4
12,79	Cicloexano, 1,4-dimetil	1,5	1,1	1,2
13,25	Ciclopentano, 1-etil-3- metil	1,9	1,5	1,9
15,64	Cicloexano, etil-	1,4	1,2	1,4
16,76	Cicloexano, 1,2,4- trimetil	1,7	1,2	1,4
18,30	Ciclopentano, 1-metil-3- (1-metiletil)	1,1	(0,8)	(0,6)
23,46	Cicloexano, 1,2-dietil	1,0	(0,5)	(0,8)
23,91	Benzeno, 1,2,4-trimetil	1,4	1,1	1,8
24,16	Cicloexano, 1-metil-2- propil	1,1	(0,5)	(0,5)
29,53	Decalina, 1,6-dimetil	(0,2)	(0,3)	(0,4)

Tabela 51. Seletividade (> 1%) dos principais produtos líquidos obtidos da hidroconversão em batelada de 14,3%DX/n-hexano e de biopetróleo durante 24 h usando Pd/HZSM-5 mesoporosa.

tr (min)	Composto	Seletividade (%)	
		T15/15MESO	T5BP/10
1,08	Propano	2,7	1,3
1,32	i-butano	13,3	6,0
1,53	Butano	6,1	2,2
2,26	Butano, 2-metil	4,2	1,1
2,63	Pentano	6,4	6,7
4,09	Pentano, 2-metil	11,9	28,8
4,49	Pentano, 3-metil	7,8	10,1
5,91	Ciclopentano, metil-	1,4	(0,4)
7,44	Hexano, 2-metil	1,4	1,0
7,81	Hexano, 3-metil	(0,9)	(0,7)
8,11	Ciclopentano, 1,3-dimetil	1,5	1,5
8,87	Heptano	1,2	1,1
9,87	Cicloexano, metil-	2,2	1,5
12,71	Cicloexano, 1,3-dimetil	1,5	2,3
12,79	Cicloexano, 1,4-dimetil	1,4	(0,2)
13,92	Octano	(0,9)	1,8
15,63	Cicloexano, etil-	1,0	1,9
17,15	o-xileno	1,6	(0,4)
17,47	p-xileno	(0,8)	(0,8)
18,30	Ciclopentano, 1-metil-3-(1-metiletil)	1,8	1,1
19,07	Ciclopentano, 1-metil-2-propil	1,6	—
19,41	Nonano	(0,8)	(0,4)
19,74	Cicloexano, 1-etil-4-metil	1,9	1,1
21,18	Ciclopentano, butil	(0,8)	(0,3)
22,13	Benzeno, 1-etil-3metil	1,0	—
23,20	Ciclopentano, 1,2-dimetil-3-(1-metiletil)	—	1,0

23,46	Cicloexano, 1,2-dietil	(0,9)	—
23,91	Benzeno, 1,2,4-trimetil	2,0	2,9
24,68	Indeno, octaidro-	—	(0,5)
25,11	Cicloexano, 2-etil-1,3-dimetil	(0,7)	—
32,80	Naftaleno, 1,7-dimetil	(0,5)	(0,4)

APÊNDICE H - RENDIMENTO DETALHADO DOS PRODUTOS

Tabela 52. Rendimento em g dos produtos obtidos na hidroconversão do n-hexano e 10%DX/n-hexano durante 24 horas usando 5 g de catalisador Pd/HZSM-5 em condições de batelada.

	n-hexano	10%DX
	Rend. (g)	Rendimento (g)
Coque	0,1	0,27 ± 0,09
CO	—	0,15 ± 0,03
CO₂	—	0,39 ± 0,10
P₁	3,5	0,14 ± 0,10
P₂	5,7	0,13 ± 0,07
P₃	36,3	0,72 ± 0,22
P₄	17,8	0,86 ± 0,25
P₅	15,1	0,82 ± 0,03
Total P₅-	78,5	2,68 ± 0,54
Isômeros P₆	6,9	0,81 ± 0,20
N₆	0,0	0,04 ± 0,02
P,N₇	0,0	0,29 ± 0,01
P,N₈	—	0,46 ± 0,04
P,N₉	—	0,45 ± 0,07
P,N₁₀₊	—	0,31 ± 0,07
Total P,N₇₊	0,0	1,51 ± 0,18
Aromáticos	—	0,17 ± 0,06
Oxigenados	—	0,47 ± 0,10
Não Identificados	—	0,05 ± 0,01

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 53. Rendimento em g e em % mássica (massa de produto por massa de carga convertida) dos produtos obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando 5 g de catalisador Pd/HZSM-5.

	T15/5		T20/5		T30/5	
	Rend. (g)	Rend. (% m/m)	Rend. (g)	Rend. (% m/m)	Rend. (g)	Rend. (% m/m)
Coque	0,78	4,4	1,71	7,7	3,61	11,2
CO	0,12	0,7	0,29	1,3	0,37	1,2
CO₂	0,65	3,7	1,00	4,5	0,91	2,8
P₁	0,22	1,3	0,22	1,0	0,26	0,8
P₂	0,19	1,1	0,19	0,8	0,18	0,6

P₃	0,38	2,1	0,38	1,7	0,32	1,0
P₄	0,50	2,9	0,55	2,5	0,30	0,9
P₅	0,55	3,1	0,21	0,9	0,37	1,1
Isômeros P₆	0,31	1,7	0,24	1,1	0,46	1,4
N₆	0,04	0,2	0,01	0,0	0,02	0,1
P₇	0,03	0,2	0,04	0,2	0,02	0,1
N₇	0,08	0,4	0,02	0,1	0,02	0,1
P₈	0,24	1,3	0,05	0,2	0,33	1,0
N₈	0,28	1,6	0,02	0,1	0,26	0,8
P₉	0,11	0,6	—	—	0,04	0,1
N₉	0,23	1,3	0,07	0,3	0,09	0,3
P₁₀	0,04	0,2	—	—	—	—
Aromáticos	0,17	1,0	0,05	0,2	0,07	0,2
Oxigenados	5,59	31,6	11,35	51,4	18,04	56,0
Fase Aquosa	0,20	1,1	0,71	3,2	0,98	3,0
Não Identificados	1,65	9,4	0,79	3,6	1,37	4,3

Legenda: P_x- Parafina com x carbonos. N_x- Nafteno com x carbonos.

Tabela 54. Rendimento em g e em % mássica (massa de produto por massa de carga convertida) dos produtos obtidos na hidroconversão do n-hexano e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g de catalisador Pd/HZSM-5.

	T15/10		T15/15	
	Rend. (g)	Rend. (% m/m)	Rend. (g)	Rend. (% m/m)
Coque	0,83	4,4	0,71	2,9
CO	0,12	0,6	0,07	0,3
CO₂	0,56	2,9	1,18	4,9
P₁	0,03	0,1	0,22	0,9
P₂	0,17	0,9	0,29	1,2
P₃	0,59	3,1	0,45	1,9
P₄	1,26	6,7	1,45	6,0
P₅	1,32	7,0	1,66	6,9
Isômeros P₆	2,09	11,0	6,88	28,4
N₆	0,12	0,6	0,19	0,8
P₇	0,27	1,4	0,36	1,5
N₇	0,34	1,8	0,64	2,6
P₈	0,13	0,7	0,27	1,1
N₈	0,52	2,8	1,06	4,4
P₉	0,13	0,7	0,06	0,2
N₉	0,31	1,7	0,54	2,2
P₁₀	0,04	0,2	0,07	0,3

N₁₀	0,12	0,6	0,22	0,9
N₁₁	0,04	0,2	0,04	0,2
Aromáticos	0,92	4,9	0,51	2,1
Poliaromáticos	0,19	1,0	0,22	0,9
Oxigenados	0,22	1,2	—	—
Não Identificados	0,30	1,6	0,18	0,7

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 55. Conversão de DX e n-hexano, rendimento em massa (g) e em relação à carga convertida (% m/m) de produtos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos.

	T1Cu10Pd		T4Cu10Pd		T4Cu6Pd	
	Conversão (%)					
DX	100		100		100	
n-hexano	8,1		10,2		8,8	
	Rend.	Rend.	Rend.	Rend.	Rend.	Rend.
	(g)	(% m/m)	(g)	(% m/m)	(g)	(% m/m)
Coque	0,54	2,4	0,63	2,6	1,48	6,5
CO	0,02	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1
CO₂	0,93	4,2	1,01	4,2	0,91	4,0
P₁	0,06	0,3	0,07	0,3	0,05	0,2
P₂	0,25	1,1	0,29	1,2	0,23	1,0
P₃	0,28	1,3	0,97	4,0	0,52	2,3
P₄	1,56	7,0	3,04	12,5	2,31	10,1
P₅	1,59	7,1	2,28	9,4	1,77	7,8
Isômeros P₆	6,19	27,8	5,15	21,3	4,02	17,6
N₆	0,23	1,0	0,19	0,8	0,34	1,5
P₇	0,46	2,1	0,38	1,6	0,34	1,5
N₇	0,57	2,6	0,44	1,8	0,60	2,6
P₈	0,35	1,6	0,30	1,2	0,20	0,9
N₈	0,87	3,9	0,77	3,2	0,72	3,2
P₉	0,07	0,3	0,08	0,3	0,04	0,2
N₉	0,71	3,2	0,59	2,4	0,42	1,8
P₁₀	0,08	0,3	0,09	0,4	0,04	0,2
N₁₀	0,45	2,0	0,24	1,0	0,20	0,9
N₁₁	0,06	0,3	0,05	0,2	0,04	0,2
N₁₂	0,02	0,1	0,04	0,2	0,05	0,2
Aromáticos	0,32	1,4	0,38	1,6	0,35	1,5
Poliaromáticos	0,09	0,4	0,08	0,3	0,27	1,2
Não Identificados	0,33	1,5	0,26	1,1	0,24	1,0

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 56. Conversão do DX e n-hexano e rendimento em massa (g) e em relação à carga convertida (% m/m) de produtos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando os catalisadores bimetálicos.

T15/15MESO		
Conversão (%)		
DX	100	
n-hexano	3,3	
	Rend. (g)	Rend. (% m/m)
Coque	0,63	3,5
CO	0,00	0,0
CO₂	0,67	3,7
P₁	0,07	0,4
P₂	0,39	2,2
P₃	0,41	2,3
P₄	2,26	12,6
P₅	1,18	6,6
Isômeros P₆	2,11	11,8
N₆	0,19	1,1
P₇	0,37	2,1
N₇	0,55	3,1
P₈	0,35	1,9
N₈	0,71	4,0
P₉	0,17	0,9
N₉	0,88	4,9
P₁₀	0,04	0,2
N₁₀	0,36	2,0
N₁₁	0,10	0,5
Aromáticos	0,87	4,8
Poliaromáticos	0,13	0,7
Não Identificados	0,41	2,3

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

APÊNDICE I - TESTES FALHADOS NA UNIDADE DE BATELADA

Os testes realizados nesta unidade quando se aumentou a quantidade de carga apresentaram alguns problemas. Realizaram-se testes com 30%DX/n-hexano hexano (30 g DX em 70 g de n-hexano) e 5 g de Pd/HZSM-5 durante 12 h, a 250 °C e 40 bar de H₂. No final da reação ao se abrir o reator verificou-se uma grande quantidade de catalisador nas paredes do reator e uma massa dura que se acreditou ser de catalisador em cima do sistema de agitação. A fração líquida foi injetada no GC-MS mas apenas se observou a presença de oxigenados e o DX não se tinha convertido todo.

Por essa razão decidiu-se diminuir a carga para 20%DX/n-hexano (20 g DX em 80 g de n-hexano) e 5 g de Pd/HZSM-5 usando as mesmas condições reacionais. Contudo, no final da reação o reator encontrava-se nas mesmas condições que para o outro teste, ou seja, o catalisador estava espalhado por todo o reator. O que se concluiu desses testes foi que era necessário uma quantidade mínima de reagente no reator (cerca de 1/3 da sua capacidade) e que 90 g de n-hexano (aproximadamente 140 mL) seria o ideal para se realizar o teste, e por essa razão decidiu-se manter esta quantidade de n-hexano para os testes realizados em batelada, alterando apenas a quantidade de DX.

APÊNDICE J - SELETIVIDADE DOS PRODUTOS GASOSOS

Tabela 57. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando 5 g do catalisador Pd/HZSM-5.

Compostos	Seletividade (%)		
	T15/5	T20/5	T30/5
CO	5,8	10,8	16,1
CO ₂	30,8	37,3	39,2
P ₁	10,6	8,3	11,4
P ₂	8,9	7,0	7,9
P ₃	17,0	13,4	12,2
P ₄	21,4	18,9	10,5
P ₅	5,4	4,4	2,7

Legenda: Px- Parafina com x carbonos.

Tabela 58. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.

Compostos	Seletividade (%)	
	T15/10	T15/15
CO	5,7	2,6
CO ₂	26,7	44,4
P ₁	1,3	8,2
P ₂	8,3	11,0
P ₃	27,1	15,5
P ₄	24,3	16,1
P ₅	6,5	2,1

Legenda: Px- Parafina com x carbonos.

Tabela 59. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado.

Compostos	Seletividade (%)	
	T15/15Coque	
CO	4,0	
CO₂	36,0	
P₁	1,1	
P₂	9,3	
P₃	25,4	
P₄	21,8	
P₅	2,4	

Legenda: Px- Parafina com x carbonos.

Tabela 60. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando catalisadores bimetálicos.

Compostos	Seletividade (%)		
	T1Cu10Pd	T4Cu10Pd	T4Cu6Pd
CO	1,0	0,6	0,6
CO₂	48,3	41,1	48,3
P₁	3,1	2,9	2,8
P₂	12,8	11,7	12,2
P₃	12,3	19,8	16,3
P₄	19,8	20,7	17,8
P₅	2,6	3,2	2,1

Legenda: Px- Parafina com x carbonos.

Tabela 61. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.

Compostos	Seletividade (%)	
	T15/15	T15/15MESO
CO	2,6	0,1
CO₂	44,4	45,2
P₁	8,2	4,5
P₂	11,0	26,5
P₃	15,5	8,5
P₄	16,1	12,3
P₅	2,1	2,9

Legenda: Px- Parafina com x carbonos.

Tabela 62. Seletividade (%) dos produtos gasosos obtidos a partir da hidroconversão de biopetróleo e n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.

Compostos	Seletividade (%)
	T5BP/10
CO	48,0
CO₂	12,0
P₁	0,8
P₂	5,9
P₃	5,6
P₄	27,2
P₅	0,4

Legenda: Px- Parafina com x carbonos.

APÊNDICE L - SELETIVIDADE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS

Tabela 63. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 14,3, 18,2 e 25%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.

Compostos	Seletividade (%)		
	T15/5	T20/5	T30/5
P₃	0,2	0,2	0,2
P₄	0,6	0,4	0,3
P₅	4,7	0,7	1,4
Isômeros P₆	3,3	1,9	2,2
N₆	0,4	0,1	0,1
P₇	0,3	0,3	0,1
N₇	0,8	0,1	0,1
P₈	2,6	0,4	1,6
N₈	3,0	0,1	1,2
P₉	1,2	—	0,2
N₉	2,5	0,6	0,4
P₁₀	0,4	—	—
N₁₀₊	—	—	—
Total P,N₇₊	10,7	1,5	3,6
Aromáticos	1,8	0,4	0,3
Oxigenados	60,2	88,1	84,6
Fase Aquosa	0,2	0,7	0,9
Não Identificados	17,8	6,1	6,4

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 64. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando 10 e 15 g do catalisador Pd/HZSM-5.

Compostos	Seletividade (%)	
	T15/10	T15/15
P₃	0,3	0,3
P₄	9,8	7,3
P₅	15,3	11,6
Isômeros P₆	27,0	49,5
N₆	1,5	1,4
P₇	3,5	2,6
N₇	4,4	4,6
P₈	1,7	1,9
N₈	6,8	7,6

P₉	1,7	0,4
N₉	4,1	3,9
P₁₀	0,5	0,5
N₁₀₊	2,2	1,9
Total P,N₇₊	24,8	23,5
Aromáticos	12,0	3,7
Poliaromáticos	2,5	1,5
Oxigenados	2,9	—
Não Identificados	3,9	1,3

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 65. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado.

Compostos	Seletividade (%)
	T15/15Coque
P₃	0,2
P₄	4,1
P₅	17,7
Isômeros P₆	10,1
N₆	1,2
P₇	5,4
N₇	2,5
P₈	3,4
N₈	6,2
P₉	4,0
N₉	7,1
P₁₀	1,5
N₁₀₊	3,5
Total P,N₇₊	33,7
Aromáticos	5,3
Poliaromáticos	0,8
Oxigenados	18,0
Não Identificados	9,0

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 66. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 h usando catalisadores bimetálicos, 1Cu10Pd/HZSM-5, 4Cu10Pd/HZSM-5 e 4Cu6Pd/HZSM-5.

Compostos	Seletividade (%)		
	T1Cu10Pd	T4Cu10Pd	T4Cu6Pd
P₃	0,3	3,4	1,8
P₄	8,7	17,7	16,7
P₅	11,3	15,4	14,7
Isômeros P₆	45,7	36,2	34,1
N₆	1,7	1,3	2,8
P₇	3,4	2,6	2,8
N₇	4,2	3,1	5,1
P₈	2,6	2,1	1,7
N₈	6,4	5,4	6,1
P₉	0,5	0,6	0,4
N₉	5,3	4,1	3,6
P₁₀	0,6	0,7	0,4
N₁₀	3,3	1,7	1,7
N₁₁	0,4	0,3	0,3
N₁₂	0,2	0,3	0,4
Aromáticos	2,3	2,7	3,0
Poliaromáticos	0,7	0,5	2,3
Não Identificados	2,4	1,8	2,0

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 67. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos pela hidroconversão de n-hexano puro e 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando os catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/HZSM-5 mesoporosa.

Compostos	Seletividade (%)	
	T15/15	T15/15MESO
P₃	0,3	2,7
P₄	7,3	19,4
P₅	11,6	10,6
Isômeros P₆	49,5	19,7
N₆	1,4	1,8
P₇	2,6	3,5
N₇	4,6	5,1
P₈	2,0	3,3

N₈	7,6	6,7
P₉	0,4	1,5
N₉	3,9	8,2
P₁₀	0,5	0,4
N₁₀₊	1,9	4,2
Total P,N₇₊	23,5	32,8
Aromáticos	3,7	8,1
Poliaromáticos	1,6	1,2
Não Identificados	1,3	3,8

Legenda: Px- Parafina com x carbonos; Nx- Nafteno com x carbonos.

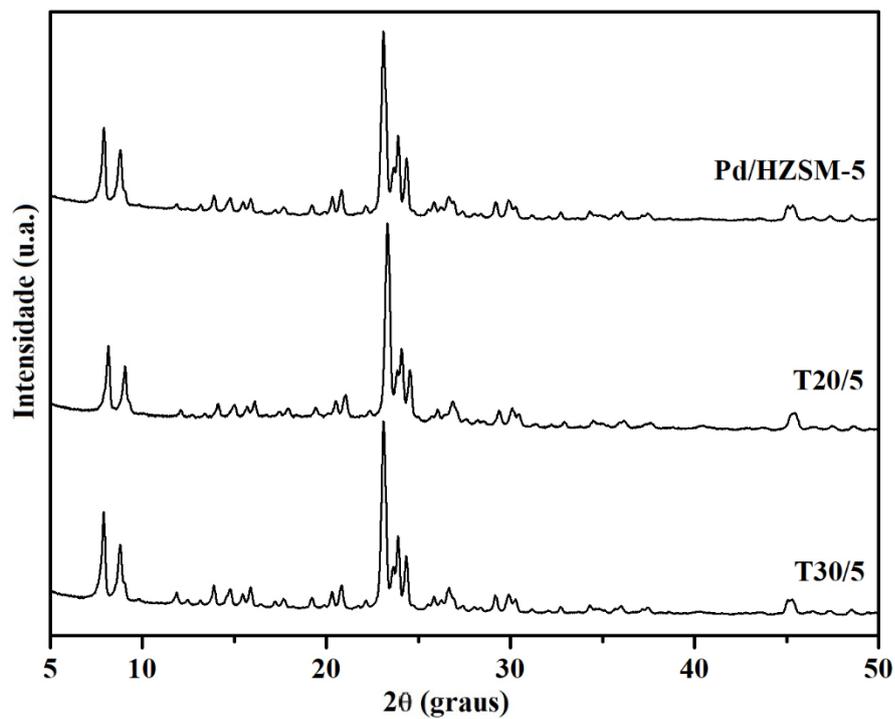
Tabela 68. Seletividade (%) dos produtos líquidos obtidos da hidroconversão de 5 g biopetróleo em 90 g de n-hexano durante 24 h usando o catalisador Pd/HZSM-5 mesoporosa.

Compostos	Seletividade (%)
	T5BP/10
P₃	1,3
P₄	8,2
P₅	7,8
Isômeros P₆	39,1
N₆	0,4
P₇	2,8
N₇	4,0
P₈	4,1
N₈	8,1
P₉	0,9
N₉	4,1
P₁₀	0,4
N₁₀₊	1,6
Aromáticos	4,5
Poliaromáticos	1,2
Não Identificados	11,7

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

APÊNDICE M - DIFRATOGRAMAS

Figura 55. Difratoogramas do catalisador Pd/HZSM-5 e dos catalisadores após as reações dos testes T20/5 e T30/5.



APÊNDICE N - TESTES DE REFERÊNCIA

O teste com 10 g xilose, 5 g de acetona e 90 g de n-hexano usando 15 g de Pd/HZSM-5 foi realizado para se mostrar o efeito da proteção de grupos da xilose. O hidroprocessamento ocorreu a 250 °C, 40 bar de H₂ e durante 24 horas, denominando-se de T10X/5A/15Pd. A massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque apresenta-se na tabela seguinte.

Tabela 69. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 10 g xilose, 5 g acetona e 90 g n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5.

	Massa (% m/m)
	T10X/5A/15Pd
Líquido	86,9
Gás	1,1
Coque	3,7
Total	91,7

A conversão de xilose, acetona e n-hexano e o rendimento em gramas e em relação à carga convertida (% m/m) apresenta-se na tabela seguinte.

Tabela 70. Conversão de xilose, acetona e n-hexano e rendimento em gramas e em relação à carga convertida (% m/m) dos produtos obtidos pelo teste com xilose e acetona usando o catalisador Pd/HZSM-5.

	T10X-5A/15Pd	
	Conversão (%)	
Xilose	100	
Acetona	100	
n-hexano	9,7	
	Rendimento (g)	Rendimento (% m/m)
Coque	3,82	16,1
CO	0,06	0,3
CO₂	0,45	1,9
P₁	0,01	0,0
P₂	0,32	1,4

P₃	1,32	5,6
P₄	0,73	3,1
P₅	0,79	3,3
Isômeros P₆	2,93	12,3
N₆	0,05	0,2
P₇	0,04	0,2
N₇	0,07	0,3
P₈	0,10	0,4
N₈	0,16	0,7
P₉	0,23	0,9
N₉	0,26	1,1
Aromáticos	1,11	4,7
Poliaromáticos	0,88	3,7
Oxigenados	1,19	5,0
Não Identificados	0,47	2,0

Legenda: Px- Parafina com x carbonos. Nx- Nafteno com x carbonos.

Tabela 71. Seletividade (fração líquida) dos principais produtos obtidos pela hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano usando HZSM-5.

Composto	Seletividade (%)
	HZSM-5
Propano	(0,7)
Acetona	68,7
Isobutano	(0,9)
Butano	(0,1)
Pentano	(0,2)
Pentano, 2-metil	1,3
Pentano, 3-metil	(0,8)
3-penten-2-ona, 4-metil	1,6
Furfural, 2-furanocarboxaldeido	14,2
Cicloexeno, 4-metil	3,2
3-buten-3-ona, 4-(2-furanil)	5,2
DX	2,4

APÊNDICE O - BALANÇO DE MASSA

Tabela 72. Massa (% m/m) obtida de líquido, gás e coque a partir da hidroconversão de 14,3%DX/n-hexano durante 24 horas usando o catalisador Pd/HZSM-5 coqueado (T15/15Coque).

	Massa (% m/m)
	T15/15Coque
Líquido	87,0
Gás	1,6
Coque	1,8
Total	90,4

APÊNDICE P – CROMATOGRAMA

