

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE
HZSM-5 MODIFICADA POR METAIS PARA O PROCESSO DE
PIRÓLISE RÁPIDA**

TESE DE DOUTORADO

JULIANA DA SILVEIRA ESPINDOLA

**PORTO ALEGRE, RS
2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE
HZSM-5 MODIFICADA POR METAIS PARA O PROCESSO DE
PIRÓLISE RÁPIDA**

JULIANA DA SILVEIRA ESPINDOLA

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Co-Orientador Estrangeiro:

Prof. Dr. George Willis Huber

CBE, University of Wisconsin-Madison, United States

**PORTO ALEGRE, RS
2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Desenvolvimento de Catalisadores a base de HZSM-5 Modificada por Metais para o Processo de Pirólise Rápida*, elaborada por Juliana da Silveira Espindola como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares - UFU

Prof. Dr. Elisa Barbosa Coutinho - UFRGS

Prof. Dr. Evandro Steffani - UFRGS

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização deste trabalho. Agradeço também à University of Wisconsin - Madison pelo acolhimento ao longo do período de doutorado no exterior.

Ao CNPq e Fapergs, pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos. Agradeço em especial aos meus orientadores, Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler e Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez. Obrigada pela oportunidade, pelos ensinamentos e pela confiança depositada no meu trabalho. Agradeço também ao Prof. Dr. George Willis Huber, pela acolhida e pela orientação durante o período de doutorado nos Estados Unidos.

Aos colegas, Fernanda Cabral Borges, Lucas Manique Raymundo e Christopher Gilbert, pela amizade e auxílio, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Aos bolsistas de Iniciação Científica Patrícia Kuklinski e Rodrigo Laurino pelo auxílio na realização dos experimentos. Agradeço também aos demais colegas do Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP) e do Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat), e aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, pelo convívio e amizade.

À minha família, por sempre acreditar em mim, pelo carinho e incentivo. O apoio de vocês foi fundamental para cada conquista. Agradeço em especial ao André, por estar sempre ao meu lado, me apoiando e confortando. Obrigada.

Resumo

A pirólise rápida é uma tecnologia promissora para a conversão de biomassa. O principal produto desse processo é o bio-óleo, um líquido com elevada densidade energética, com potencialidades para a aplicação na produção de combustíveis e compostos renováveis. No entanto, existem ainda algumas barreiras para a sua utilização direta e um pós-processamento pode ser necessário. O uso de catalisadores no pós-processamento de bio-óleo, ou durante o processo de pirólise rápida, configura-se como alternativa para a produção direta de combustíveis e de produtos químicos com valor agregado, pois o processamento catalítico, além de elevar o rendimento, melhora a qualidade do bio-óleo produzido. O presente trabalho apresenta uma contribuição para o desenvolvimento do processo de pirólise rápida como uma rota viável de processamento de biomassas residuais, visando a obtenção de bio-óleo com propriedades adequadas a sua aplicação direta como combustível ou ainda para o fracionamento em produtos de interesse na indústria química. Este estudo compreende a síntese e avaliação do desempenho de diferentes catalisadores para o processo de pirólise rápida, bem como o projeto de uma unidade flexível para o processamento de biomassas através do processo de pirólise rápida catalítica. Catalisadores foram sintetizados através de diferentes metodologias e a sua atividade para a pirólise rápida foi avaliada através de ensaios utilizando moléculas representativas dos produtos da pirólise. O emprego de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais permitiu, em alguns casos, o aumento na eficiência da reação de pirólise. A incorporação de zinco, gálio e nióbio resultou em aumento da atividade, elevando a produção de compostos aromáticos a partir da conversão catalítica de furanos. Os catalisadores de zinco apresentaram melhores resultados, possivelmente devido à maior incorporação do zinco nos sítios ácidos da zeólita, produzindo novos sítios capazes de elevar a taxa da reação de aromatização. Uma avaliação das alterações superficiais dos catalisadores permitiu correlacionar algumas propriedades do catalisador com sua atividade para a pirólise rápida e distribuição de produtos, permitindo também, em alguns casos, a identificação de possíveis rotas reacionais. As variáveis de processo, tais como temperatura de reação, velocidade espacial e presença de diferentes teores de água, simulando teores de água presentes em biomassas típicas, foram avaliadas. Verificou-se a importância da co-alimentação de água nos ensaios padrão para verificação da atividade de catalisadores para aplicação em pirólise rápida de biomassa. A água produz uma nova rota reacional na presença de HZSM-5 (reação de hidrólise), o que altera significativamente a distribuição de produtos da pirólise.

Palavras-chave: Pirólise rápida, biomassa, bio-óleo, desenvolvimento de catalisadores, HZSM-5, M/HZSM-5.

Abstract

Fast pyrolysis is a promising technology for converting biomass into liquid fuels and chemicals. The main product of this process is bio-oil, a liquid with high energy density, which enables its use as a renewable source for the production of energy, fuels and chemicals. However, there are some barriers to its direct use as a fuel, and a post-processing may be needed. The use of catalysts for bio-oil upgrading or combined with the fast pyrolysis process is an alternative to the direct production of fuels, since the catalyst improves the quality and stability of bio-oil, as well as improving the pyrolysis yield. This work presents a contribution to the development of the fast pyrolysis process as a viable processing route for biomass conversion into fuels and chemicals. This study involves the synthesis and evaluation of different catalysts for the fast pyrolysis process, as well as the design of a flexible unit for the processing of biomass by catalytic fast pyrolysis. Catalysts were synthesized using different methods and their activity was evaluated by using furans as representative compounds of pyrolysis-derived products. Studies were conducted to identify catalysts with desirable properties for biofuel production. The incorporation of metals on HZSM-5 resulted in a promoting effect on catalytic conversion of furans. Zinc, niobium and gallium showed better activity than unmodified HZSM-5, increasing the aromatics production. Zinc catalysts presented the best result among samples, possibly due to a greater incorporation of zinc in the zeolite acid sites, producing new sites that are capable of increasing the rate of the aromatization reaction. An evaluation of the catalyst surface changes allowed the determination of the correlation between certain catalyst properties and their activity. It also allowed the identification of possible reaction pathways. Process variables such as reaction temperature, space velocity and water vapour pressure were also evaluated. The importance of water co-feeding in standard tests for catalysts activity evaluation was studied. Water produces a new reaction pathway in the presence of HZSM-5 (hydrolysis reaction), which significantly changes the distribution of pyrolysis products.

Key-words: Fast Pyrolysis, Catalytic Fast Pyrolysis, biomass, bio-oil, catalyst synthesis, HZSM-5, M/ZSM-5.

Sumário

Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxii
Lista de Símbolos	xxiv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estrutura do Trabalho	4
1.4 Contribuições	9
1.5 Resumo Gráfico	10
2 Pirólise Rápida de Biomassas	11
2.1 Fundamentos da Pirólise Rápida	11
2.1.1 Fontes de biomassa para a pirólise	13
2.1.2 Biorrefinarias descentralizadas baseadas em Pirólise Rápida	14
2.2 Etapas do processo	15
2.2.1 Pre-processamento da biomassa	15
2.2.2 Reação de Pirólise Rápida	17

2.2.3	Processamento dos produtos	18
2.3	Rotas Tecnológicas	20
2.3.1	Reator de leito fluidizado	20
2.3.2	Reatores ablativos	23
2.3.3	Reator de fluxo de arraste	23
2.4	Distribuição de produtos da pirólise rápida	24
2.5	Propriedades do bio-óleo	26
2.6	Técnicas para elevar a qualidade do bio-óleo	28
2.7	Emprego de Catalisadores	29
2.7.1	Pós-processamento do bio-óleo (<i>Upgrading</i>)	31
2.7.2	Pirólise Rápida Catalítica (PRC)	32
2.7.3	Uso da zeólita HZSM-5	33
2.7.4	Uso de zeólitas HZSM-5 modificadas	34
2.7.5	Estudos de atividade	35
2.8	Desenvolvimento de Catalisadores	37
2.8.1	Síntese da HZSM-5	37
3	Materiais e Métodos	41
3.1	Síntese dos Catalisadores	41
3.1.1	Síntese da zeólita ZSM-5	41
3.1.2	Obtenção da forma ácida da zeólita	42
3.1.3	Impregnação da HZSM-5	43
3.2	Caracterização dos Catalisadores	44
3.2.1	Área Específica	44
3.2.2	Difração de Raios-X	45
3.2.3	Dessorção à Temperatura Programada	46

3.2.4	Oxidação a Temperatura Programada	48
3.2.5	Redução à Temperatura Programada	48
3.3	Ensaio de Atividade dos Catalisadores	48
3.3.1	Conversão catalítica de THF	49
3.3.2	Conversão catalítica de Furano	50
3.3.3	Cálculo da Velocidade Espacial	52
3.3.4	Cálculo da Conversão	52
3.3.5	Cálculo da seletividade	53
3.3.6	Determinação do coque	53
3.3.7	Cálculo do balanço de massa	54
4	Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando planejamento de experimentos	55
4.1	Introdução	56
4.2	Materiais e Métodos	57
4.2.1	Síntese da zeólita ZSM-5	57
4.2.2	Difração de Raios-X	58
4.2.3	Tempo de envelhecimento	58
4.2.4	Conteúdo de <i>template</i>	58
4.2.5	Planejamento de Experimentos	58
4.2.6	Análise estatística	59
4.3	Resultados e Discussão	60
4.3.1	Avaliação do tempo de envelhecimento	60
4.3.2	Estudo de otimização da síntese de ZSM-5	61
4.3.3	Avaliação do conteúdo de <i>template</i>	70
4.4	Conclusões	71

5	Effect of Silicon Source and Crystallization Time on the Properties of ZSM-5 for Catalytic Pyrolysis of Tetrahydrofuran	73
5.1	Introduction	74
5.2	Experimental	76
5.2.1	Catalyst Synthesis	76
5.2.2	Characterization	77
5.2.3	Pyrolysis of Tetrahydrofuran	78
5.3	Results and Discussion	78
5.3.1	Characterization of the catalysts	78
5.3.2	Evaluation of catalytic activity for CFP	82
5.4	Conclusion	85
6	The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5	87
6.1	Introduction	88
6.2	Experimental Section	89
6.3	Results and Discussion	90
6.4	Conclusion	95
7	Catalytic Conversion of Tetrahydrofuran over Metal-promoted HZSM-5 Catalysts	97
7.1	Introduction	98
7.2	Experimental	100
7.2.1	Catalyst Synthesis	100
7.2.2	Characterization	100
7.2.3	Catalytic conversion of tetrahydrofuran	101
7.3	Results	102
7.3.1	Evaluation of metal-promoted catalysts	102

7.3.2	Catalysts acidity	105
7.3.3	Evaluation of Zn loading	106
7.3.4	Evaluation of operational parameters	107
7.4	Discussion	109
7.5	Conclusions	111
8	Catalytic Conversion of Furan over Gallium and Zinc-promoted HZSM-5 Catalysts	113
8.1	Introduction	114
8.2	Experimental	116
8.2.1	Catalyst Preparation	116
8.2.2	Catalyst Characterization	116
8.2.3	Catalytic Conversion of Furan	117
8.3	Results and Discussion	119
8.3.1	Catalysts Characterization	119
8.3.2	Conversion of furan over Ga and Zn-promoted HZSM-5	125
8.3.3	Water effect on furan conversion over Zn-promoted HZSM-5	127
8.3.4	Reaction network	131
8.4	Conclusions	132
9	Conclusões e Trabalhos futuros	135
A	Projeto e construção da unidade de bancada	139
A.1	Premissas	139
A.2	Projeto da unidade e equipamentos	142
A.2.1	Sistema de alimentação de gases	144
A.2.2	Reator de Pirólise e alimentação de biomassa	145

A.2.3	Processamento dos produtos	149
A.2.4	Sistema de controle	150
A.3	Montagem da unidade	151
A.4	Testes preliminares	152
A.4.1	Identificação e correção de falhas	152
A.4.2	Testes preliminares de pirólise rápida	153
A.5	Próximas etapas	153
B	Curvas de calibração	155
B.1	Calibração do TPD	155
B.1.1	Calibração da Amônia	155
B.1.2	Calibração do Propileno	155
B.1.3	Calibração da Isopropilmanina	157
B.2	Calibração do GC	157
B.2.1	Procedimento para Calibração do GC	159
	Referências Bibliográficas	163

Lista de Figuras

1.1	Diagrama esquemático das atividades realizadas no Brasil e nos Estados Unidos.	8
1.2	Resumo gráfico, indicando as conexões e correlações entre os objetivos, contribuições e capítulos deste trabalho.	10
2.1	Distribuição de produtos da pirólise conforme o tipo de processamento.	12
2.2	Diagrama de blocos de um processo de Pirólise Rápida de biomassas. . .	15
2.3	Diagrama comparativo entre as diferentes tecnologias para a pirólise rápida.	20
2.4	Diagrama simplificado das etapas de reação de pirólise da madeira. . . .	24
2.5	Aplicações potenciais dos produtos da pirólise rápida de biomassa. . . .	26
2.6	Catálise aplicada na melhoria das características do bio-óleo.	30
2.7	Mecanismo da reação de pirólise rápida catalítica de celulose.	36
2.8	Estrutura e rede de canais da zeólita HZSM-5.	38
3.1	Representação do aparato experimental para reações modelo com tetrahydrofurano.	50
3.2	Representação do aparato experimental para reações modelo com furano.	51
4.1	Efeito do tempo de envelhecimento do hidrogel sobre a cristalinidade das amostras.	60
4.2	Difratogramas dos catalisadores sintetizados.	62
4.3	Superfície de resposta para a cristalinidade. Efeito da variação em N e na temperatura para 48 h de cristalização das amostras.	64

4.4	Superfície de resposta para a cristalinidade. Efeito da variação em N e no tempo para cristalização conduzida na temperatura de 170°C.	67
4.5	Superfície de resposta para a cristalinidade. Efeito da variação no tempo e na temperatura de cristalização para um conteúdo de templete N = 0,5.	68
4.6	Região ótima de temperatura e tempo de cristalização para a síntese.	69
4.7	Padrão de difração das amostras sintetizadas sem <i>templete</i>	70
5.1	X-ray diffraction patterns for synthesized catalysts.	79
5.2	NH ₃ -TPD for the synthesized catalysts and deconvolution of the desorption profiles.	80
5.3	THF Conversion over time on stream.	82
5.4	Selectivity for heavy compounds over time on stream.	84
5.5	TPO profiles for the spent catalysts: a) weight losses and b) derivative weight.	85
6.1	The effect of water partial pressure on (a) conversion of furan, (b) CO ₂ yield, (c) propylene yield.	91
6.2	The effect of water partial pressure on (a) conversion of furan, (b) CO ₂ yield, (c) propylene yield.	93
7.1	THF Conversion for metal-promoted HZSM-5 containing 5 wt% of Zn, Nb, Ni or Fe.	102
7.2	Products selectivity with time on stream. HC are aromatic compounds, LC are light aliphatic compound and IC are oxygenated compounds.	104
7.3	Product yields and THF conversion for metal-promoted catalysts and HZSM-5.	104
7.4	NH ₃ -TPD profiles for metal-promoted samples containing 5wt% metal loading and unmodified HZSM-5 catalyst.	106
7.5	THF conversion and product yields for Zn-promoted catalysts with 1.25, 2.5 and 5 wt% zinc loadings.	107
7.6	THF Conversion and product yields for catalytic fast pyrolysis reactions performed at different temperatures.	108

7.7	THF conversion and product yields for catalytic pyrolysis reactions performed at different feed/catalyst ratios (WHSV).	109
8.1	Diagram of fixed bed reactor used for the catalytic fast pyrolysis of furan and furan/water co-feed.	118
8.2	Possible active species generated after calcination of samples.	120
8.3	Ammonia TPD profiles for the catalyst samples.	121
8.4	IPA-TPD profiles for the catalyst samples.	122
8.5	Distribution of acid sites for a) Zn/Al and b) Ga/Al molar fractions on catalysts.	124
8.6	Overall selectivity for major products of furan conversion over metal promoted ZSM-5.	125
8.7	Overall a)benzene and b)aromatic selectivity for zinc and gallium exchanged species on metal promoted ZSM-5.	128
8.8	Overall selectivity for major products of furan conversion with water co-feeding and over zinc promoted ZSM-5.	130
8.9	Benzene to propylene product ratio for furan conversion with water co-feeding.	131
8.10	Proposed reaction network for furan conversion over metal-promoted ZSM-5.	133
A.1	Layout final da planta de pirólise rápida.	143
A.2	Projeto do reator de pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas.	146
A.3	Projeto do reator de pirólise rápida convencional.	147
A.4	Reator RAR, pistão de alimentação de biomassa e isolamento térmico.	149
A.5	Montagem da unidade de pirólise rápida.	151
B.1	Cromatograma típico para coluna Hysep 80/100 e detector TCD.	161
B.2	Cromatograma típico para coluna RTx-VMS e detector FID.	162

Lista de Tabelas

2.1	Requisitos de uma unidade de pirólise rápida.	16
2.2	Vantagens e desvantagens das rotas de pirólise rápida.	21
2.3	Influência do aumento das variáveis na distribuição de produtos.	25
2.4	Características do bio-óleo.	27
2.5	Propriedades do bio-óleo e combustíveis derivados do petróleo.	28
4.1	Planejamento de experimentos para a síntese da zeólita ZSM-5.	59
4.2	Cristalinidade das amostras sintetizadas conforme planejamento experimental.	61
4.3	ANOVA para a cristalinidade das amostras sintetizadas.	63
5.1	Crystallinity, surface area and pore volume of the synthesized samples.	76
5.2	Deconvolution data for the acidity of the samples.	81
5.3	THF conversion, product selectivity and coke amount after CFP experiments.	83
6.1	The effect of co-feeding water on the overall product yields, and individual product selectivities.	92
7.1	Initial and final THF conversion, HC selectivity and coke amount in spent catalysts.	103
7.2	THF average conversion and LC + HC yield and selectivity.	105
7.3	Total acid sites and relative acid strength for metal-promoted catalysts and parent HZSM-5 catalyst.	107

8.1	Catalysts composition and surface morphology determined by N ₂ adsorption at 77K.	119
8.2	Summary of TPD results.	123
8.3	The effect of metal loading on the overall product yields and individual product selectivities of CFP of furan over ZSM-5 and M/ZSM-5.	126
8.4	The effect of co-feeding water on overall product yields and individual product selectivities.	129
A.1	Requisitos para o projeto conforme o tipo de aquecimento.	140
B.1	Calibração de amônia para a técnica de TPD.	156
B.2	Calibração de propileno para a técnica de TPD.	156
B.3	Calibração de isopropilamina para a técnica de TPD.	157
B.4	Calibração de isopropilamina para a técnica de TPD.	158
B.5	Fatores de resposta obtidos por calibração do GC.	160

Lista de Símbolos

ρ	massa específica do reagente líquido	g/mL
θ	Ângulo de incidência da radiação	rad
A_{IPA}	Área sob a curva de dessorção de isopropilamina (TPD)	$u.a.$
A_{NH_3}	Área sob a curva de dessorção de amônia (TPD)	$u.a.$
FR_A	Fator de resposta para a amônia	Área/mol
FR_P	Fator de resposta para o propileno	Área/mol
$k\alpha$	Radiação proveniente da transição entre os níveis eletrônicos L e K	
m_f	Massa do catalisador no final do evento de perda de massa	mg
m_i	Massa de catalisador no início do evento de perda de massa	mg
m_{cat}	Massa de catalisador	g
$N(t)$	Número de mols de reagente para um tempo t	mol
N_0	Número de mols de reagente obtido através dos brancos	mol
N_C	Número de mols de carbono	mol
Q	vazão volumétrica de reagente líquido	mL/h
Sel_i	Seletividade para os produtos i	
$WHSV$	velocidade espacial	h^{-1}
X	Conversão	
X_{Furan}	Conversão de furano	
X_{THF}	Conversão de tetrahydrofurano	

Siglas

ANOVA	Análise de variância
BET	Método de determinação de área específica desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difração de Raios-X
FID	Detector de ionização de chama
HC	Fração de produtos pesados da conversão catalítica do THF
HZSM-5	Forma ácida da zeólita ZSM-5
IC	Fração de produtos intermediários da conversão catalítica do THF
LC	Fração de produtos da conversão catalítica do THF
M	Metal impregnado no catalisador
M/HZSM-5	Catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais
N	Conteúdo de <i>template</i>
NaZSM-5	Forma sódica da zeólita ZSM-5
PC	Ponto central do planejamento experimental
PR	Pirólise rápida
PRC	Pirólise rápida catalítica
TCD	Detector de condutividade térmica
THF	Tetrahidrofurano
TPD	Dessorção à temperatura programada
TPD-IPA	Dessorção de isopropilamina à temperatura programada
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
TPO	Oxidação à temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil - 5

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A biomassa é um recurso renovável composto por complexas cadeias orgânicas que, devido às suas características, pode ser convertida nos mais diferentes tipos de produtos. Para aplicações em energia, a biomassa apresenta a vantagem de ser uma fonte de energia renovável. Contudo, o seu uso direto como combustível para geração de energia apresenta diversas desvantagens, que vão desde o transporte e armazenamento desse recurso, até a conveniência do seu uso em processos pré-existentes. Desta forma, torna-se interessante o desenvolvimento de processos e equipamentos capazes de converter de forma eficiente os recursos da biomassa, para que sejam competitivos com os produtos já existentes no mercado. Com esse objetivo, vários processos bioquímicos e termoquímicos têm sido pesquisados (YANG *et al.*, 2011; HURLEY *et al.*, 2012; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Dentre as rotas de processamento termoquímico da biomassa, a pirólise rápida desponta como uma das mais promissoras, pois permite a obtenção de líquidos com elevada densidade energética, com vantagens logísticas associadas (PAN *et al.*, 2010).

A pirólise rápida de biomassa é um processo de conversão termoquímica que ocorre em meio inerte, no qual ocorre a ruptura das cadeias carbono-carbono e a formação de uma complexa mistura de compostos orgânicos. O principal produto desse processo é o bio-óleo, que devido às suas propriedades, tem sido objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa (VENDERBOSCH; PRINS, 2010; LU *et al.*, 2009; PATTIYA, 2011;

ZHANG *et al.*, 2009b), que identificaram nesse, potencialidades para aplicações futuras no setor energético, como combustível e na produção de produtos químicos de interesse na indústria de processos.

No entanto, o bio-óleo produzido pela pirólise da biomassa contém uma complexa mistura de compostos orgânicos e água, possuindo elevada viscosidade, baixo poder calorífico, elevada acidez e instabilidade, o que, em alguns casos, compromete sua aplicação direta como combustível (BRIDGWATER, 2012; VAMVUKA, 2011; VENDERBOSCH *et al.*, 2010). Alternativas para melhorar a qualidade do bio-óleo estão sendo estudadas por muitos grupos de pesquisa. Dentre elas, a seleção de biomassas e técnicas para o seu pré-tratamento (BRUTON *et al.*, 2009; PAN *et al.*, 2010); os estudos de otimização das variáveis de processo, tais como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência dos produtos, entre outros (WANG *et al.*, 2012; CARLSON *et al.*, 2011; CARLSON *et al.*, 2009b); o desenvolvimento de novas tecnologias para a pirólise, com projetos de diferentes tipos de reatores e formas de operação (PAPADIKIS *et al.*, 2010; BORGES *et al.*, 2014; AMUTIO *et al.*, 2012); e o pós-processamento dos produtos da pirólise, através de rotas físicas e químicas de processamento (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2010; JAVAID A., 2010; ADAM *et al.*, 2006), merecem destaque. Dentre as rotas químicas, o uso de catalisadores para o pós-processamento do bio-óleo ou de forma combinada ao processo de pirólise rápida, na denominada pirólise rápida catalítica, configura-se como alternativa para a produção direta de combustíveis, pois, além de elevar o rendimento e qualidade do bio-óleo produzido, permite ajustar a seletividade para um produto de interesse e, portanto, permite um maior controle sobre as características do produto final (HU *et al.*, 2011).

O catalisador mais empregado para melhorar as propriedades do bio-óleo é a zeólita ZSM-5 (WILLIAMS; NUGRANAD, 2000; ZHANG *et al.*, 2009b; CARLSON *et al.*, 2009a; CARLSON *et al.*, 2011), mas outras zeólitas, zeólitas modificadas (ZHU *et al.*, 2010; FANCHIANG; LIN, 2012; CHENG *et al.*, 2012a) e óxidos metálicos (AHO *et al.*, 2008) também vêm sendo explorados. Contudo, a maior parte dos trabalhos desenvolvidos na área de pirólise catalítica se concentram no uso de catalisadores comerciais, não havendo ainda na comunidade científica um grande esforço para o desenvolvimento de catalisadores específicos para a pirólise de biomassas ou investigação sistemática das propriedades do catalisador sobre os rendimentos de reação e distribuição de produtos.

1.2 Objetivos

Em vista dos desafios associados ao aproveitamento eficiente dos recursos da biomassa e à viabilização da aplicação dos produtos de pirólise como fonte alternativa de energia, o presente trabalho objetiva o desenvolvimento e avaliação de catalisadores para o processo de pirólise rápida de biomassa, buscando, através disso, melhorar a qualidade do produto de pirólise, permitindo sua aplicação direta como combustível ou ainda a recuperação de compostos de interesse na indústria química. Adicionalmente, este trabalho visou o projeto e construção de uma unidade de pirólise rápida de bancada para o processamento de biomassas combinado com o uso de catalisadores, no processo de pirólise rápida catalítica. Este estudo compreende uma série de metas, dentre as quais pode-se citar como principais objetivos do trabalho:

- (O1) Desenvolvimento de catalisadores para a pirólise rápida: síntese da zeólita ZSM-5 e síntese de zeólitas M/ZSM-5, modificadas por metais;
- (O2) Avaliação das variáveis de síntese, como temperatura e tempo de cristalização, conteúdo de direcionador de estrutura (*template*) e fonte de silício, sobre as propriedades da zeólita ZSM-5;
- (O3) Caracterização dos catalisadores quanto a sua acidez e estrutura cristalina;
- (O4) Avaliação da atividade dos catalisadores e viabilidade de aplicação para a pirólise rápida de biomassas mediante a utilização de ensaios padrão utilizando moléculas representativas dos compostos derivados da pirólise de biomassa;
- (O5) Avaliação da distribuição de produtos da pirólise para os diferentes catalisadores;
- (O6) Estabelecer correlação entre as propriedades dos catalisadores e a sua atividade para a pirólise;
- (O7) Avaliação das variáveis operacionais, tais como: temperatura de reação, velocidade espacial e pressão parcial de água; e investigação do efeito dessas variáveis sobre a reação de pirólise;

(O8) Projeto e montagem de uma unidade de bancada baseada na tecnologia de leito fluidizado para estudo do processo de pirólise rápida de biomassas para a produção de bio-óleo, com ou sem processamento catalítico integrado.

1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho de doutorado foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS, sob a orientação dos professores Jorge Otávio Trierweiler e Oscar W. Perez Lopez que contribuíram com suas experiências nas áreas de projeto e otimização de processos, e de processos catalíticos e síntese de catalisadores, respectivamente. Parte do trabalho foi também desenvolvida da Universidade do Wisconsin - Madison, nos Estados Unidos, em um período de um ano de estágio de doutorado no exterior, que contou com a cooperação científica do professor George Willis Huber, como co-orientador deste trabalho, o qual lidera um grupo de pesquisas em bioprodutos, bioenergia e catálise. Trata-se da segunda tese de doutorado desenvolvida no grupo de pesquisa na área de pirólise rápida de biomassas, e a primeira a avaliar o desenvolvimento e uso de catalisadores no processo de pirólise.

O principal objetivo do projeto de pesquisa do grupo é o desenvolvimento de um processo competitivo para o processamento de biomassas, baseado na tecnologia de pirólise rápida. Esta tese é uma contribuição para o desenvolvimento da pirólise como uma rota tecnicamente viável para a obtenção de bio-óleo com propriedades adequadas a sua aplicação direta como combustível ou ainda para o fracionamento em produtos de interesse na indústria química.

Por envolver tanto o projeto de uma unidade de pirólise quanto os estudos voltados ao desenvolvimento de catalisadores para o processo, no Capítulo 2 é apresentada uma revisão dos aspectos gerais do processo de pirólise rápida de biomassa, tais como: tipos de biomassa, modo e etapas de processamento e rotas tecnológicas. São também apresentadas algumas rotas para a obtenção de um produto líquido com maior qualidade, incluindo as rotas de pós-processamento catalítico dos produtos ou processamento catalítico da biomassa, na pirólise rápida catalítica. Por fim, são discutidos os tipos de catalisadores mais empregados neste processo e rotas para a sua obtenção.

Na etapa inicial deste trabalho de doutorado, estudos foram direcionados ao projeto e construção de uma unidade de bancada flexível para o processamento de biomassas diversas através da pirólise rápida convencional ou catalítica. Esses trabalhos integraram a primeira metade do período de doutorado e envolveram, além do projeto e montagem, também os testes iniciais de operação da planta. No Apêndice A encontra-se a descrição das atividades voltadas à concepção da unidade de bancada de pirólise rápida de biomassas. São apresentadas as diretrizes adotadas no projeto da unidade, o projeto e principais equipamentos, bem como o *layout* final da planta e etapa atual de testes.

Em paralelo ao projeto da unidade, foi conduzido estudo para desenvolvimento de catalisadores para a pirólise, visando a obtenção de um bio-óleo com propriedades desejáveis. Os estudos foram voltados à síntese de zeólitas ZSM-5 e zeólitas ZSM-5 modificadas por metais, e realização de ensaios para a verificação da viabilidade do material sintetizado para aplicação no processo de pirólise de biomassas. A metodologia experimental é apresentada no Capítulo 3. Nesse capítulo é feita a descrição dos materiais, reagentes, catalisadores e equipamentos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, bem como a descrição da montagem experimental, metodologia dos ensaios e metodologia analítica utilizada para caracterização dos catalisadores e identificação dos produtos de interesse.

Duas metodologias para a síntese da zeólita ZSM-5 foram utilizadas, sendo que o objetivo final, para ambos os casos, era a avaliação da influência dos parâmetros da síntese sobre as propriedades do catalisador sintetizado e posterior avaliação da viabilidade destes catalisadores para a pirólise rápida. Contudo, em virtude de uma adaptação no plano de atividades para os trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa americano, neste trabalho um dos métodos de preparação foi apenas utilizado para estudos de otimização da síntese. Já para o segundo método foi feito o estudo completo de síntese e avaliação para a pirólise. Os estudos relacionados são apresentados na forma de artigos nos Capítulos 4 e 5. Concomitantemente, foi desenvolvido estudo para determinar o efeito da incorporação de metais na zeólita sintetizada, no qual foi feita a avaliação da atividade dos catalisadores ZSM-5 modificados por metais para a reação de pirólise. Esse estudo é apresentado no Capítulo 7.

No Capítulo 4 é proposto um planejamento de experimentos para avaliação dos parâmetros da síntese da zeólita ZSM-5. A qualidade do material sintetizado é avaliada através da análise estatística dos dados para a cristalinidade das diversas amostras sintetizadas. Os resultados deste estudo foram compilados no artigo "*Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando planejamento de experimentos*", submetido para publicação.

O Capítulo 5 trata da síntese e avaliação de catalisadores para a pirólise rápida de biomassa. Os catalisadores sintetizados foram avaliados quanto as suas propriedades químicas e texturais, sendo também avaliada a sua atividade para a conversão de tetrahydrofurano, molécula representativa para derivados da pirólise rápida de biomassa. Os resultados deste estudo foram compilados no artigo "*Effect of Silicon Source and Crystallization Time on the Properties of ZSM-5 for Catalytic Pyrolysis of Tetrahydrofuran*", submetido para publicação.

No Capítulo 7 é feita a avaliação da atividade de catalisadores a base de zeólita HZSM-5 modificada pela impregnação com metais. Catalisadores de níquel, zinco, ferro e nióbio foram avaliados quanto a sua atividade para a conversão de tetrahydrofurano. Os resultados deste estudo foram compilados no artigo "*Catalytic conversion of tetrahydrofuran over metal-promoted HZSM-5 catalysts*", submetido para publicação.

No período de estágio no exterior, deu-se sequência aos estudos com ZSM-5 modificada por metais, mas também foi desenvolvido estudo para avaliação da importância da co-alimentação de água nas reações modelo utilizadas para avaliação dos catalisadores. Todos os estudos foram feitos com uma zeólita ZSM-5 comercial, pois se tratava do catalisador de referência para os estudos desenvolvidos na universidade americana. Adicionalmente, as reações modelo, nestes casos, foram conduzidas utilizando furano como composto modelo. Os estudos desenvolvidos durante estágio de doutorado nos Estados Unidos, são também apresentados na forma de artigos, os quais são apresentados nos Capítulos 6 e 8.

No Capítulo 6 é apresentado um estudo para verificação da importância da co-alimentação de água na avaliação de atividade de catalisadores em reações padrão que fazem uso de moléculas representativas de derivados da pirólise rápida. Os resultados deste estudo foram compilados no artigo "*The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5*", publicado na revista *ChemCatChem*.

No Capítulo 8 é estudado o efeito do gálio e do zinco sobre a atividade da zeólita HZSM-5 para a conversão de furano, com ou sem co-alimentação de água. O objetivo deste estudo é a comparação entre o catalisador a base de zinco, desenvolvido e avaliado em estudos apresentados no Capítulo 7 desta tese, com o catalisador a base de gálio, muito utilizado no grupo de pesquisa americano, devido ao seu efeito promotor para as reações de pirólise. Contudo, para que a comparação entre o desempenho dos catalisadores de ZSM-5 impregnada com zinco e gálio fosse possível, foi também necessária a adaptação do método de síntese dos catalisadores modificados por metais, os quais foram sintetizados através da impregnação a seco da zeólita comercial. Neste estudo, a distribuição de produtos foi avaliada e uma correlação com as propriedades do catalisador é sugerida. Adicionalmente, a formação de novos sítios ativos no catalisador foi investigada, bem como se fez uma análise da influência destes metais sobre as rotas de reação de pirólise. Os resultados deste estudo foram compilados no artigo "*Catalytic Conversion of Furan over Gallium and Zinc-promoted HZSM-5 Catalysts*", o qual se encontra em fase final de elaboração.

Para uma maior compreensão da estrutura do trabalho e das semelhanças e diferenças entre os diferentes estudos apresentados, foi elaborado um diagrama esquemático das atividades realizadas, das quais resultaram os cinco artigos desta tese, conforme apresentado na Figura 1.1.

Por fim, o Capítulo 9 traz as principais conclusões desta tese de doutorado e apresenta sugestões para trabalhos futuros.

Produção Científica

Os capítulos que compõem esta tese serão publicados em revistas científicas. A seguir são listadas as contribuições técnicas deste trabalho:

- (1) ESPINDOLA, J.S.; SILVA, P.K.; PEREZ-LOPEZ, O.W.; TRIERWEILER, J.O. Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando planejamento de experimentos. Submetido.

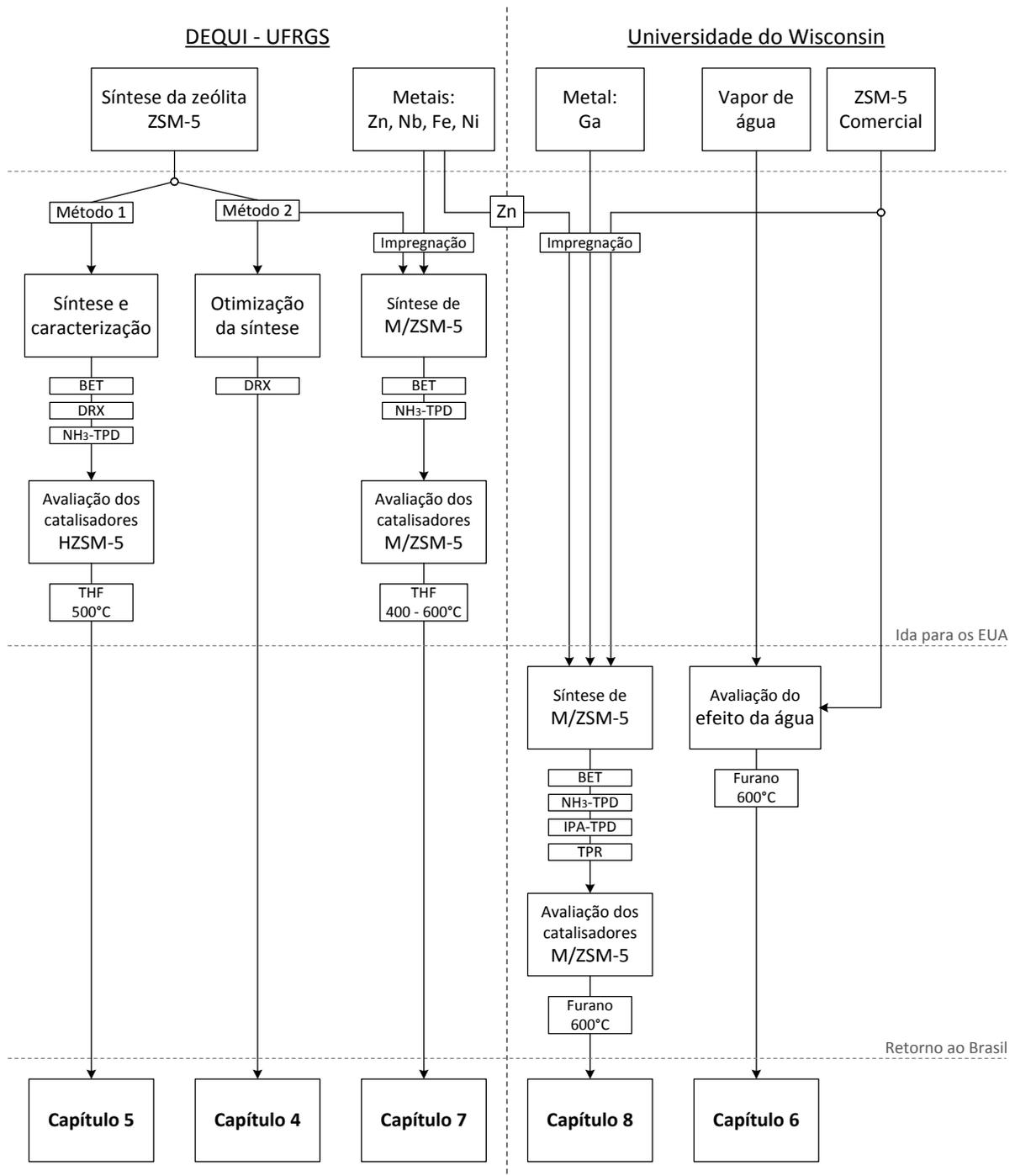


Figura 1.1: Diagrama esquemático das atividades realizadas no Brasil e nos Estados Unidos.

- (2) ESPINDOLA, J.S.; SILVA, P.K.; TRIERWEILER, J.O.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Effect of Silicon Source and Crystallization Time on the Properties of ZSM-5 for Catalytic Pyrolysis of Tetrahydrofuran. Submetido.
- (3) GILBERT, C.J.; ESPINDOLA, J.S.; CONNER, W.C.; TRIERWEILER, J.O.; HUBER, G.W. The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5. Artigo *in press* na revista *ChemCatChem*.
- (4) ESPINDOLA, J.S.; SILVA, P.K.; PEREZ-LOPEZ, O.W.; TRIERWEILER, J.O. Catalytic conversion of tetrahydrofuran over metal-promoted HZSM-5 catalysts. Submetido.
- (5) ESPINDOLA, J.S.; GILBERT, C.J.; PEREZ-LOPEZ, O.W.; TRIERWEILER, J.O.; HUBER, G.W. Catalytic Conversion of Furan over Gallium and Zinc-promoted HZSM-5 Catalysts. Em fase final de elaboração.

1.4 Contribuições

Pode-se listar como principais contribuições desta tese os seguintes pontos:

- (C1) Desenvolvimento e identificação de catalisadores promissores para aplicações em pirólise catalítica;
- (C2) Determinação das condições ótimas para a obtenção da zeólita ZSM-5 a partir da avaliação dos parâmetros de síntese;
- (C3) Proposta de uma metodologia otimizada para a síntese da zeólita ZSM-5;
- (C4) Identificação das propriedades da HZSM-5 e M/HZSM-5, modificadas por metais, para a conversão de furanos (compostos representativos da biomassa);
- (C5) Identificação do zinco, nióbio e gálio como uma possibilidade viável para a modificação da zeólita ZSM-5, conferindo maior atividade e seletividade ao catalisador;
- (C6) Identificação de fatores associados com a estabilidade dos catalisadores;

- (C7) Identificação de rotas reacionais nas quais os diferentes catalisadores atuam;
- (C8) Identificação de rotas reacionais associadas à presença de água na pirólise, relevante para processos de pirólise de biomassa real;
- (C9) Projeto, construção e testes da planta de pirólise rápida de bancada.

1.5 Resumo Gráfico

A Figura 1.2 apresenta um resumo gráfico que relaciona os objetivos deste trabalho com os capítulos da tese nos quais os objetivos foram tratados e as contribuições resultantes destes estudos. A partir desta figura é possível ter uma visão geral de como este trabalho foi estruturado, bem como das interligações entre as diferentes etapas que levaram à conclusão do mesmo.

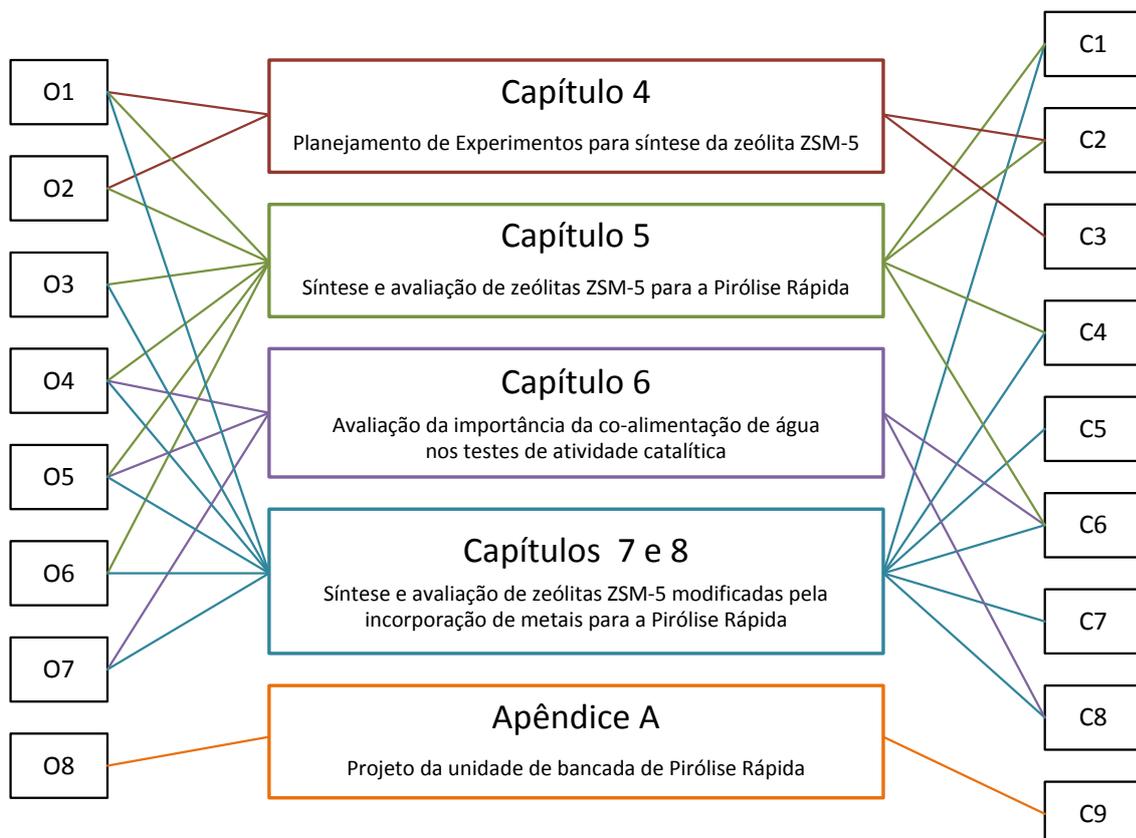


Figura 1.2: Resumo gráfico, indicando as conexões entre os objetivos, contribuições e capítulos deste trabalho.

Capítulo 2

Pirólise Rápida de Biomassas

A pirólise rápida de biomassa é um processo de conversão termoquímica que ocorre em meio inerte, no qual ocorre a formação de uma complexa mistura de compostos orgânicos, o bio-óleo. Durante as últimas décadas muitos grupos de pesquisa tem se dedicado ao estudo deste processo e, mais recentemente, dos processos que fazem uso de catalisadores com a finalidade de elevar a qualidade do produto da pirólise. Dentre esses processos, a conversão catalítica do bio-óleo e o processo de pirólise rápida catalítica recebem destaque. Uma revisão desses trabalhos é apresentada neste capítulo.

2.1 Fundamentos da Pirólise Rápida

Processos de pirólise são realizados na ausência de oxigênio, à pressão atmosférica e sob temperaturas que variam de 300 a 600°C. São essencialmente processos de recuperação de energia, que permitem a obtenção de óleo, gás e carvão, a partir das mais diversas fontes de biomassa (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). A distribuição desses produtos é dependente da matéria-prima que os origina (LU *et al.*, 2009), mas também pode ser manipulada de forma a maximizar a produção de óleo, gás ou carvão, através da taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). O carvão é o principal produto do processo de pirólise lenta, processo no qual a biomassa, normalmente madeira, é aquecida lentamente a temperaturas entre 300 e 400 °C. Já nos processos de pirólise rápida, o principal produto é o óleo, também chamado de bio-óleo (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Embora comumente associada ao

processo tradicional para a produção de carvão, a pirólise rápida é uma tecnologia mais avançada que exige controle cuidadoso dos parâmetros de processamento para a obtenção de elevados rendimentos na produção de óleo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Uma comparação entre os diferentes tipos de condições de processamento da pirólise é apresentada na Figura 2.1, adaptada de Bridgwater (2012). A figura mostra a grande flexibilidade do processo de pirólise que, conforme as condições de processamento, permite a obtenção de distribuições de produtos bem distintas.

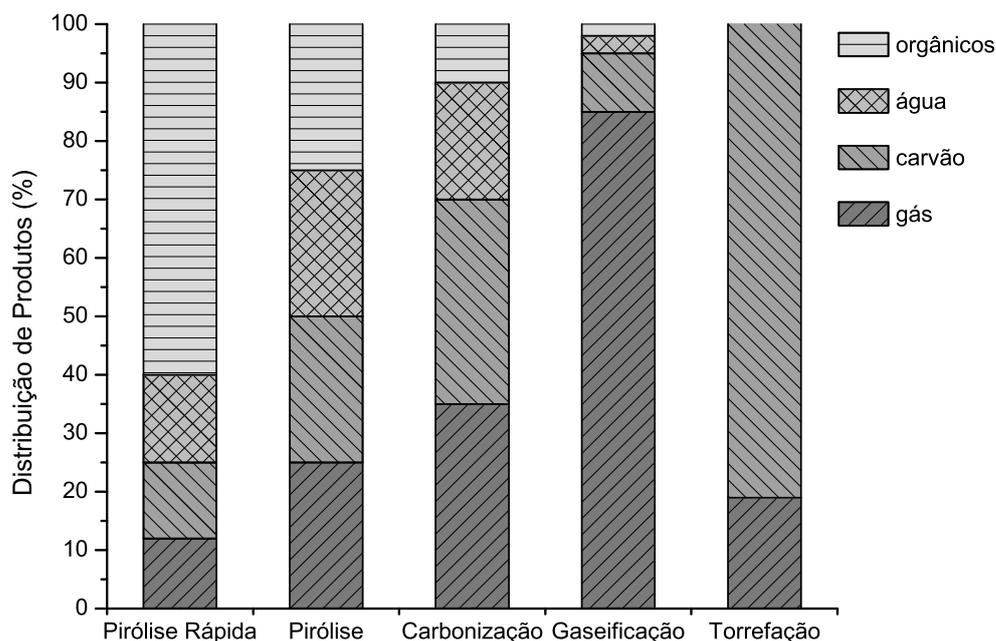


Figura 2.1: Distribuição de produtos da pirólise conforme o tipo de processamento. Figura adaptada de Bridgwater (2012).

A pirólise rápida de biomassa é caracterizada por elevadas taxas de aquecimento até temperaturas na faixa entre 400 e 600°C, baixos tempos de residência, tanto das partículas de biomassa quanto dos produtos voláteis gerados (fase vapor), moderadas temperaturas finais de pirólise e resfriamento rápido para condensação dos voláteis e minimização da ocorrência de reações secundárias (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). O bio-óleo produzido tem uma alta densidade energética e pode ser queimado diretamente em caldeira ou turbinas para a geração de energia ou, ainda, pode ser refinado para a recuperação de produtos químicos de interesse (WILLIAMS; NUGRANAD, 2000).

As principais características de um processo de pirólise rápida são:

- Elevadas taxas de aquecimento e transferência de calor;
- Temperatura cuidadosamente controlada, na faixa entre 400 e 600°C;
- Rápida condensação dos produtos para impedir reações secundárias e redução no rendimento em bio-óleo.

Os rendimentos típicos em bio-óleo são de até 80% (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000), sendo também produzidos carvão e gás. Os últimos podem ser aproveitados na geração de energia para o processo, podendo também o carvão, ou *biochar*, ser utilizado como adubo, o que torna o processo limpo e sem geração de resíduos.

2.1.1 Fontes de biomassa para a pirólise

As biomassas são reconhecidas como importantes fontes de energia, devido à sua abundância e, principalmente, por se tratar de um recurso renovável, que oferece possibilidades de redução da dependência dos recursos de origem fóssil. Existem diversos tipos de biomassa disponíveis para processamento. Dentre elas, as biomassas residuais e aquelas que não competem com a produção de alimentos, se destacam devido à maior sustentabilidade associada.

Muitos dos trabalhos em pirólise rápida têm explorado a madeira e resíduos agroindustriais como fontes de biomassa (CARLSON *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2008; JI-LU, 2007; XIU *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2009b). A utilização de resíduos agroindustriais possui grande relevância, do ponto de vista ambiental e econômico, pois favorece o surgimento de um mercado para estes passivos ambientais. Além disso, o processamento descentralizado, em uma escala adequada à disponibilidade de biomassa, torna o processo mais viável do ponto de vista econômico e, neste caso, a pirólise rápida pode ser encarada como um processo de pré-tratamento, no qual, um intermediário líquido com elevado conteúdo energético é produzido localmente e pode ser submetido a etapas posteriores de processamento e purificação, conforme a aplicação.

Outra alternativa que vem ganhando destaque nos últimos anos é o uso das microalgas como matéria-prima para a pirólise rápida. Os grupos de pesquisa que vem se dedicando a este estudo (GRIERSON *et al.*, 2009; MIAO *et al.*, 2004; PAN *et al.*, 2010; BORGES *et al.*, 2014), destacam que o uso de microalgas está associado a inúmeras vantagens, tais como redução da concentração de gases de efeito estufa, devido à sua elevada capacidade de fixação do dióxido de carbono; elevadas taxas de crescimento celular; possibilidade de produção em meio aquático, inclusive associada ao tratamento de efluentes líquidos; além de possuir elevado conteúdo de carbono orgânico, o que confere a elas grande aplicabilidade no setor energético.

2.1.2 Biorrefinarias descentralizadas baseadas em Pirólise Rápida

As fontes de biomassa geralmente possuem baixo conteúdo energético por unidade de volume. Além disso, a sua produção ocorre de forma descentralizada, o que torna o uso da biomassa bruta como combustível um tanto inviável do ponto de vista econômico, pois exige transporte, o que aumenta os custos e, conseqüentemente, reduz a produção líquida de energia (BABU, 2008). Diante do exposto, torna-se interessante o desenvolvimento de rotas tecnológicas para processamento de biomassas segundo um modelo de biorrefinarias descentralizadas, nas quais a conversão destes recursos de forma eficiente e econômica é favorecida pelo emprego de unidades de pequeno porte instaladas próximas às fontes de biomassa.

À medida que se adota um modelo de processamento descentralizado em biorrefinarias, a pirólise rápida de biomassas pode ser encarada como um processo de pré-tratamento, no qual um intermediário líquido com elevado conteúdo energético é produzido localmente. Desta forma, o bio-óleo pode ser produzido de forma econômica e eficiente em uma escala adequada à disponibilidade de biomassa. Esse produto com maior valor agregado pode então ser enviado a um centro de pós-processamento (refinarias e estações de geração de energia), onde será processado juntamente com o bio-óleo de inúmeras plantas para a conversão em calor, eletricidade, químicos ou combustíveis (VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

2.2 Etapas do processo

O processo de pirólise é composto por uma série de etapas, as quais variam em tipo e importância, conforme a escala de processamento da unidade. Estas etapas vão desde a recepção e armazenamento da matéria-prima, em escalas maiores, até o processamento final dos produtos e armazenamento. Um fluxograma simplificado de um processo de pirólise é apresentado na Figura 2.2, na qual é possível verificar as etapas tipicamente aplicadas para o processamento da biomassa e as principais correntes de processo, produtos e reciclo. A Tabela 2.1 apresenta de forma concisa os principais requisitos do processo de pirólise rápida.

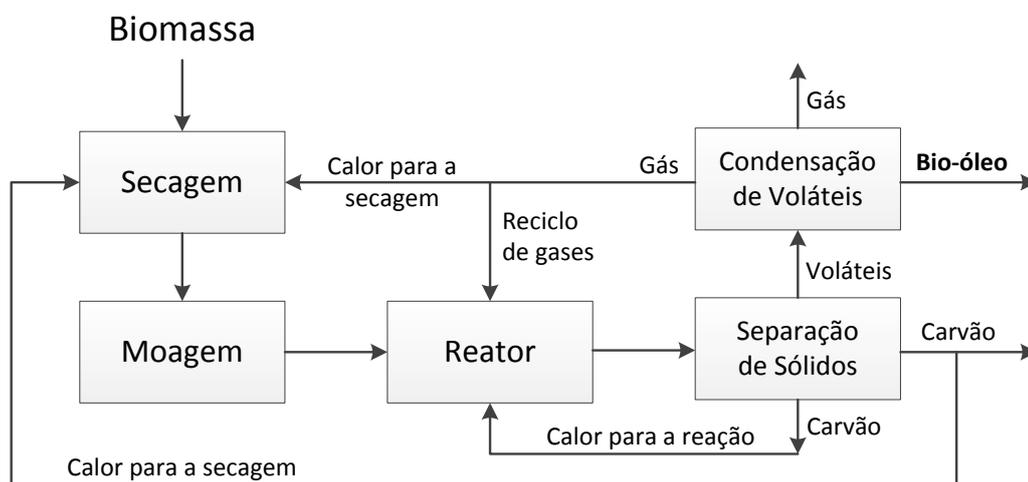


Figura 2.2: Diagrama de blocos de um processo de Pirólise Rápida de biomassas.

2.2.1 Pre-processamento da biomassa

O processo se inicia pelas etapas de pré-processamento da biomassa, que compreendem basicamente a secagem e moagem da matéria-prima, podendo variar conforme a biomassa utilizada (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Microalgas, por exemplo, não necessitam da etapa de moagem, contudo etapas adicionais de separação de sólidos que se encontram em meio aquoso e secagem podem ser necessárias (MIAO; WU, 2004; MIAO *et al.*, 2004).

Tabela 2.1: Requisitos de uma unidade de pirólise rápida. Adaptado de Bridgwater e Peacocke (2000).

Pré-tratamento da biomassa	
Secagem	Essencial até aprox. 10% .
Granulometria	Necessário o uso de pequenas partículas. Dispendioso.
Reator	
Configuração do reator	Muitas configurações foram desenvolvidas. Necessário maiores estudos.
Suprimento de energia	Necessária elevada taxa de transferência de calor.
Transferência de calor	Gás-sólido e/ou sólido-sólido.
Temperatura de reação	Na faixa entre 400 e 600°C.
Taxa de aquecimento	Taxas de aquecimento compatíveis com o limite de condutividade térmica do material.
Processamento e coleta dos produtos	
Tempo de residência	Crítico para os vapores.
Craqueamento secundário	Reduz o rendimento.
Separação de carvão	Difícil para o vapor e para o líquido.
Separação de cinzas	Mais difícil que a separação do carvão.
Coleta de líquidos	Difícil separação.

Secagem

Ainda que materiais naturalmente secos como a palha sejam utilizados para a pirólise, a secagem é uma etapa essencial ao processo, uma vez que o conteúdo de água na alimentação é incorporado pelo produto líquido ao final do processo, reduzindo sua qualidade. A secagem pode ser feita, conforme indicado na Figura 2.2, através do aproveitamento dos sub-produtos do processo (carvão e gás) para a geração de calor. Esta técnica de integração energética é de grande importância em processos em maior escala (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000), uma vez que permite a redução do consumo de energia para aquecimento das diferentes etapas de processamento além de fazer o aproveitamento dos sub-produtos. Em escalas menores é pouco utilizada.

Moagem

As partículas devem ser tão pequenas quanto o necessário de modo a atender ao requerimento de rápido aquecimento, o que garante elevados rendimentos. Contudo,

o tamanho de partícula ideal para o processo varia conforme o tipo de reator de pirólise empregado, podendo variar entre 200 μm e 6 mm para as tecnologias de cone rotatório e leito fluidizado (VAMVUKA, 2011; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Os custos de moagem devem ser considerados na escolha da tecnologia de pirólise, pois impactam significativamente no custo final do processo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

2.2.2 Reação de Pirólise Rápida

No reator de pirólise ocorre a etapa mais importante do processo, a conversão termoquímica da biomassa em bio-óleo, carvão e gases. É, portanto, um equipamento crítico, o qual deve ser dotado de sistema de alimentação de biomassa eficiente, boa distribuição e aquecimento dos gases de arraste, controle de temperatura e vazão de gases.

Alimentação

A taxa de aquecimento é dependente da alimentação da biomassa no reator, tendo o equipamento de alimentação grande importância para o desempenho da unidade. Os métodos mais empregados de alimentação são o transporte pneumático, pistonado e por meio de rosca (BASU, 2010). O transporte por pistão, faz do processo, um processo em batelada ou batelada alimentada, quando o sistema de alimentação é dotado de um silo para alimentação do pistão. Este tipo de alimentação é mais comum em unidades de bancada, em que a escala de produção não passa de 10g de biomassa por batelada. O sistema de rosca e silo é o mais empregado em escalas maiores dada a possibilidade de controle da taxa de alimentação através da variação na rotação do motor da rosca, além de ser uma alimentação contínua (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). É a forma mais empregada em grande escala. Apresenta certa dificuldade quanto ao dimensionamento da rosca, sendo que esta deve ser adequada para os diferentes tipos de biomassa.

Segundo Basu (2010), a alimentação de um reator de leito fluidizado ainda apresenta alguns desafios associados ao posicionamento do alimentador e ao controle de temperatura, de modo a evitar que a biomassa se degrade antes de atingir o leito do

reator. Quanto ao posicionamento, pode-se fazer a alimentação acima do leito, o que é mais simples contudo provoca a perda de partículas pequenas devido ao arraste pelo gás ascendente. Quando a alimentação é efetuada abaixo do leito, as perdas são reduzidas, contudo, trata-se de um sistema bem mais caro e complicado (BASU, 2010).

Reator

Principal equipamento do processo. Uma grande quantidade de tipos de reatores vem sendo investigados nas mais diferentes escalas. Trata-se da área da pirólise com mais investimentos em pesquisa e inovação, dada a necessidade de elevar o rendimento do processo e a qualidade dos produtos (BRIDGWATER, 2012). Segundo Basu (2010), os reatores de pirólise podem ser classificados conforme o modo de contato gás-sólido como de leito fixo, leito fluidizado e leito de arraste, podendo ainda ser subdividida em função das configurações do projeto. Os principais tipos de reatores são:

- leito fixo, com restrita aplicação na pirólise rápida;
- leito fluidizado borbulhante ou circulante;
- reator ablativo de disco rotativo;
- reator ablativo de cone rotativo ou vórtex; e
- reator de fluxo de arraste.

Maiores detalhes quanto às diferentes geometrias de reator, princípios de funcionamento, vantagens e desvantagens são apresentadas na Seção 2.3.

2.2.3 Processamento dos produtos

As etapas de processamento dos produtos são de grande importância, não só para a qualidade do bio-óleo obtido, mas também para o rendimento do processo, uma vez que perdas, especialmente na etapa de separação dos voláteis da corrente gasosa,

são frequentes. Desta forma, os investimentos nesta área são estabelecidos em função dos rendimentos requeridos e da qualidade desejada para o produto, que pode variar conforme a aplicação. As principais etapas consistem na remoção de particulados do meio e eficiente condensação dos produtos voláteis.

Separação de particulados

Como resultado da reação são formados carvão e cinzas que podem ser incorporados na fração de líquidos se uma separação eficiente de particulados não for feita. O carvão contribui para o craqueamento secundário em fase vapor e para a instabilidade e elevada viscosidade do óleo. Por esta razão, a rápida e completa remoção de carvão é desejável (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Esta etapa de separação costuma ser bastante complexa, contudo a completa remoção de particulados não é necessária para todas as aplicações. Ciclones, precipitadores eletrostáticos e filtros são os equipamentos mais empregados para desempenhar esta tarefa.

Condensação dos produtos

O tempo e a temperatura na qual os vapores de pirólise são submetidos até a etapa de condensação influenciam a composição e a qualidade do produto líquido, podendo ocorrer craqueamento dos vapores para temperaturas acima de 350°C (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Deste modo, a etapa de condensação tem papel importante não só na recuperação do produto líquido, mas também em garantir que este não terá a sua qualidade alterada. Costuma ser uma etapa bastante difícil dada a característica de aerosol desses vapores. Trocadores de calor, *quenching* e precipitadores eletrostáticos são os mais utilizados com essa finalidade.

2.3 Rotas Tecnológicas

Muitos pesquisadores têm desenvolvido e avaliado diferentes configurações de reatores para a pirólise rápida. Em trabalho recente, Bridgwater (2012), apresenta uma revisão sobre os desenvolvimentos tanto no processo quanto nas tecnologias para a pirólise rápida. O autor destaca que as tecnologias mais promissoras são as de pirólise em leito fluidizado e de pirólise ablativa. Na primeira, os reatores de leito fluidizado borbulhante e circulante são os mais utilizados. Já na pirólise ablativa, três diferentes configurações são utilizadas: reator de disco rotativo, reator de cone rotativo e reator de vórtice. A Figura 2.3 apresenta um diagrama comparativo entre as diferentes tecnologias para a pirólise rápida com relação à atratividade e nível de maturidade de cada uma delas. Na Tabela 2.2 são apresentadas as vantagens e desvantagens de cada tecnologia.

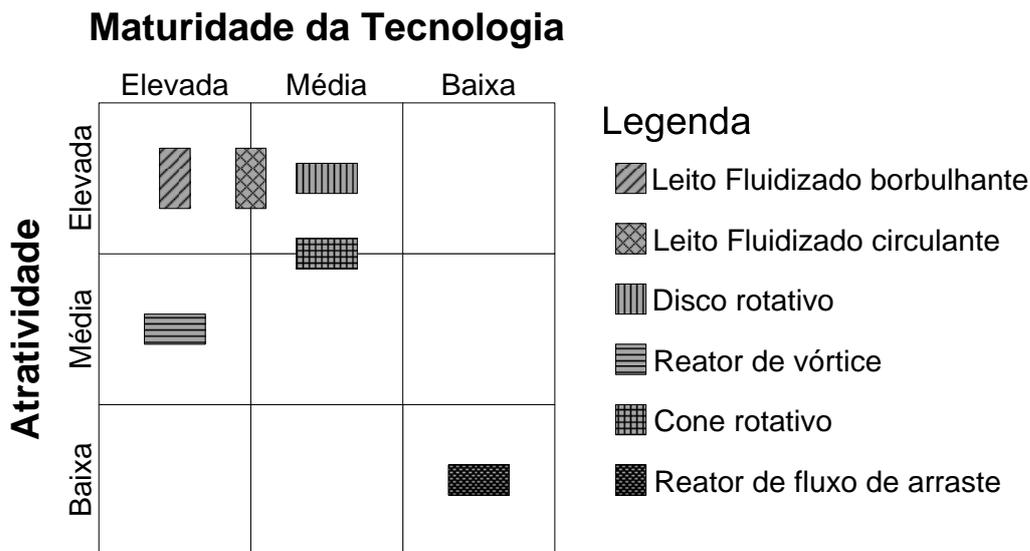


Figura 2.3: Diagrama comparativo entre as diferentes tecnologias para a pirólise rápida. Adaptado de Bridgwater (2012).

2.3.1 Reator de leito fluidizado

Os reatores de leito fluidizado operam com sólidos suspensos pela ação de gases ascendentes que são introduzidos pela parte inferior do reator. A velocidade dos gases

Tabela 2.2: Vantagens e desvantagens das rotas de pirólise rápida. Adaptado de Vamvuka (2011).

Tipo de Reator	Vantagens	Desvantagens
Leito fluidizado	Boa mistura de partículas. Elevadas taxas de transferência de calor. Bom controle de temperatura. Fácil aumento de escala.	Transferência de calor em reatores de grandes escalas é ainda um desafio. Tamanho máximo de partículas de 6 mm. Se operado em modo circulante, aumenta a complexidade do sistema. Desgastes do reator por atrito.
Fluxo de arraste		Baixa taxa de transferência de calor . A mistura entre gás e sólido é limitada. Pequeno tamanho de partículas é requerido.
Cone rotativo/ vórtice	Boa mistura de partículas. Não necessita de gás de arraste. Fácil aumento de escala. Baixo investimento.	Transferência de calor em reatores de grandes escalas é ainda um desafio. Pequeno tamanho de partículas é requerido.
Disco rotativo	Não necessita de gases para o transporte de calor. Temperaturas mais baixas. Permite o processamento de partículas maiores.	Taxa de reação limitada pela transferência de calor entre os sólidos. Abrasão causada pela formação de carvão. Aumento de escala é caro.

ascendentes define o regime de fluidização, que pode ser borbulhante, turbulento, rápido ou com transporte pneumático (LEVENSPIEL, 1999). Este tipo de reator é, convencionalmente, aquecido através da queima dos subprodutos da pirólise, fazendo-se a integração energética do processo. Além disso, um leito de partículas sólidas, geralmente areia, é utilizado para uma transferência mais efetiva do calor. É uma das tecnologias mais empregadas na pirólise devido à sua facilidade e confiabilidade de operação, bom controle de temperatura e transferência de calor eficiente para a biomassa (VAMVUKA, 2011). Além disso, os reatores de leito fluidizado são mais facilmente adaptados para plantas em tamanho comercial.

O aumento de escala para este tipo de reator é, contudo, um desafio no que diz respeito ao suprimento de energia, especialmente para o fornecimento de calor para a biomassa e gás de arraste (BRIDGWATER, 2012). Uma alternativa viável para o suprimento de energia em escalas maiores é o uso de atmosfera parcialmente oxidativa, no processo conhecido por pirólise oxidativa ou auto-térmica (AMUTIO *et al.*, 2012), e uma série de estudos cinéticos (AMUTIO *et al.*, 2012; LAUTENBERGER; FERNANDEZ-PELLO,

2009; SENNECA *et al.*, 2004; SU *et al.*, 2012) e de pirólise oxidativa em reatores de leito fluidizado (WEY *et al.*, 1997; NAPOLITANO *et al.*, 2012) podem ser encontrados na literatura. No processo auto-térmico, parte da matéria-prima e produtos é consumida pela reação de combustão, produzindo a energia necessária para o processo e, consequentemente, facilitando a integração energética e reduzindo custos operacionais (AMUTIO *et al.*, 2012). Contudo, exige controle adequado da razão de alimentação de matéria-prima e oxigênio, de forma a evitar perdas de produtos por combustão.

Em escala laboratorial, geralmente não se faz a integração energética do processo, sendo o aquecimento efetuado através de resistências elétricas atuando no gás de arraste ou localmente, no leito do reator. Mais recentemente, o aquecimento por micro-ondas também tem sido estudado (De La HOZ *et al.*, 2005; LUQUE *et al.*, 2012; BORGES *et al.*, 2014), apresentando algumas vantagens frente aos processos de aquecimento convencionais. Uma revisão sobre o aquecimento por micro-ondas pode ser encontrada no trabalho de Borges (2014), desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, no qual é feita uma avaliação da viabilidade da pirólise de biomassas com aquecimento por micro-ondas. Dentre as principais vantagens do aquecimento por micro-ondas pode-se citar:

- (a) ativação de moléculas específicas através da variação na frequência de micro-ondas (De La HOZ *et al.*, 2005);
- (b) possibilita a obtenção de uma maior variedade e qualidade de produtos (LUQUE *et al.*, 2012);
- (c) processo ocorre em temperaturas menores (aprox. 300°C) (LUQUE *et al.*, 2012);
- (d) requer menos pré-tratamento para a biomassa alimentada, uma vez que maiores níveis de umidade são benéficos para o aquecimento (LUQUE *et al.*, 2012).

O reator de leito fluidizado borbulhante é o mais utilizado para a pirólise rápida de materiais lignocelulósicos (ROCHA *et al.*, 2004). Possui a vantagem de ser uma tecnologia com elevada maturidade, que proporciona altos rendimentos para os produtos líquidos (produção típica de 70 a 80% em base seca), altas taxas de transferência de calor para a biomassa e excelente controle da temperatura (BRIDGWATER, 2012).

O reator de leito fluidizado circulante, que opera preferencialmente no regime de transporte pneumático, opera com reciclo de partículas de biomassa não reagida, que são removidas juntamente com o carvão e a areia pelo topo do reator (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Os particulados passam por uma câmara de combustão e são realimentados no sistema, atuando como transportadores de calor para o sistema. É também, uma opção atrativa para a pirólise rápida catalítica, pela possibilidade de regeneração e realimentação de catalisadores no sistema.

2.3.2 Reatores ablativos

A pirólise ablativa ou pirólise de superfície consiste no contato da biomassa com a parede quente do reator que, pela ação térmica e do atrito favorece a formação dos produtos de pirólise. Esse processo ocorre na faixa entre 550 e 600°C e permite o uso de ampla faixa granulométrica (VAMVUKA, 2011). Segundo Bridgwater e Peacocke (2000) muitas configurações de reatores de pirólise ablativa foram propostas, dentre as quais os reatores de disco rotativo, de vórtice e de cone rotativo são os que apresentam maior atratividade. No reator de disco rotativo o atrito do material com a superfície quente do reator promove a formação de um filme líquido que é removido por atrito (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Nos reatores de cone rotativo e de vortex a biomassa é forçada contra as paredes quentes do reator pela ação da força centrífuga e os produtos formados são removidos pela corrente de gases. Estes últimos diferem basicamente na geometria do reator (VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

2.3.3 Reator de fluxo de arraste

Neste tipo de reator a alimentação de biomassa é feita pelo topo de um reator vertical aquecido na faixa entre 700 e 800°C. A reação ocorre ao longo do percurso das partículas através do reator, o que deve acontecer num intervalo de até 1 segundo (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Problemas na taxa de transferência de calor e rendimentos na ordem de 40% em líquidos, fizeram com que esta tecnologia entrasse em desuso (VAMVUKA, 2011).

2.4 Distribuição de produtos da pirólise rápida

Segundo Bridgwater (1999), ao menos 40 mecanismos de reação já foram propostos para a pirólise rápida de biomassa. Para fins de exemplificação, a Figura 2.4 apresenta um diagrama simplificado de reações desenvolvido por Soltes e Elder (apud ROCHA *et al.*, 2004) para a pirólise de madeira.

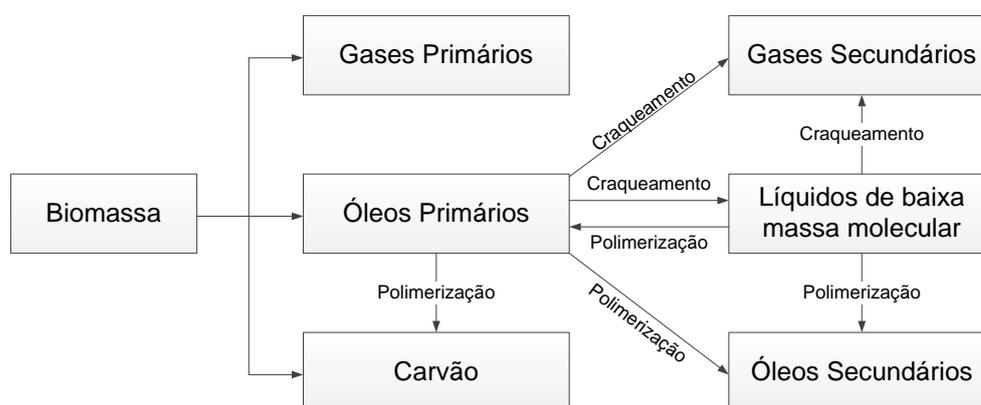


Figura 2.4: Diagrama simplificado das etapas de reação de pirólise da madeira proposto por Soltes e Elder (1983). Figura adaptada de Rocha *et al.* (2004).

Segundo o diagrama de reações de Soltes e Elder (1983), as reações primárias de decomposição da madeira dão origem a uma fração de gases, constituída por dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e hidrogênio; a um destilado líquido, composto por alcoóis, ácidos orgânicos, esterres, cetonas, entre outros; e a um resíduo sólido, o carvão. Conforme conduzido o processo de pirólise, reações secundárias de craqueamento e polimerização podem ocorrer, levando à formação de cadeias mais leves ou pesadas, respectivamente.

A distribuição dos produtos da pirólise é uma função de diversos fatores, tais como (LU *et al.*, 2009):

- (a) tipo de biomassa;
- (b) tipo de pré-tratamento da biomassa (tamanho e forma das partículas, umidade, entre outros.);

- (c) condições de processamento (tipo de reator, temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, pressão, gás de arraste);
- (d) tipo de filtração e condensação dos vapores exaustos.

A manipulação das variáveis listadas acima permite a obtenção de produtos com diferentes características. Para exemplificar este efeito, a Tabela 2.3 apresenta o comportamento típico da distribuição dos produtos da pirólise, com o aumento das variáveis de processo listadas na primeira coluna. A fração volátil é composta pelos gases e vapores condensáveis (bio-óleo).

Tabela 2.3: Influência do aumento das variáveis na distribuição de produtos.

Aumento nas variáveis	Efeito sobre a fração volátil
Temperatura	Aumenta
Taxa de aquecimento	Aumenta
Tempo de residência	Diminui
Pressão	Diminui
Umidade	Diminui
Granulometria	Diminui

As principais aplicações dos produtos da pirólise são apresentadas de forma esquematizada na Figura 2.5. Segundo Venderbosch e Prins (2010), em um processo típico de pirólise rápida, são formados cerca de 10 a 20% de subprodutos (carvão e gases). Esses podem ser utilizados diretamente como combustíveis para geração de calor para o processo, conforme apresentado na Figura 2.5. Além disso, o carvão, também chamado de *biochar*, e as cinzas originadas na queima do carvão, são ricos em minerais e, por esta razão, podem ser utilizados como fertilizante natural. O bio-óleo, por sua vez, pode ser utilizado diretamente como combustível, em substituição ao óleo combustível, em caldeiras para geração de vapor e em motores e turbinas para geração de eletricidade. Também pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de produtos químicos e combustíveis automotivos (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

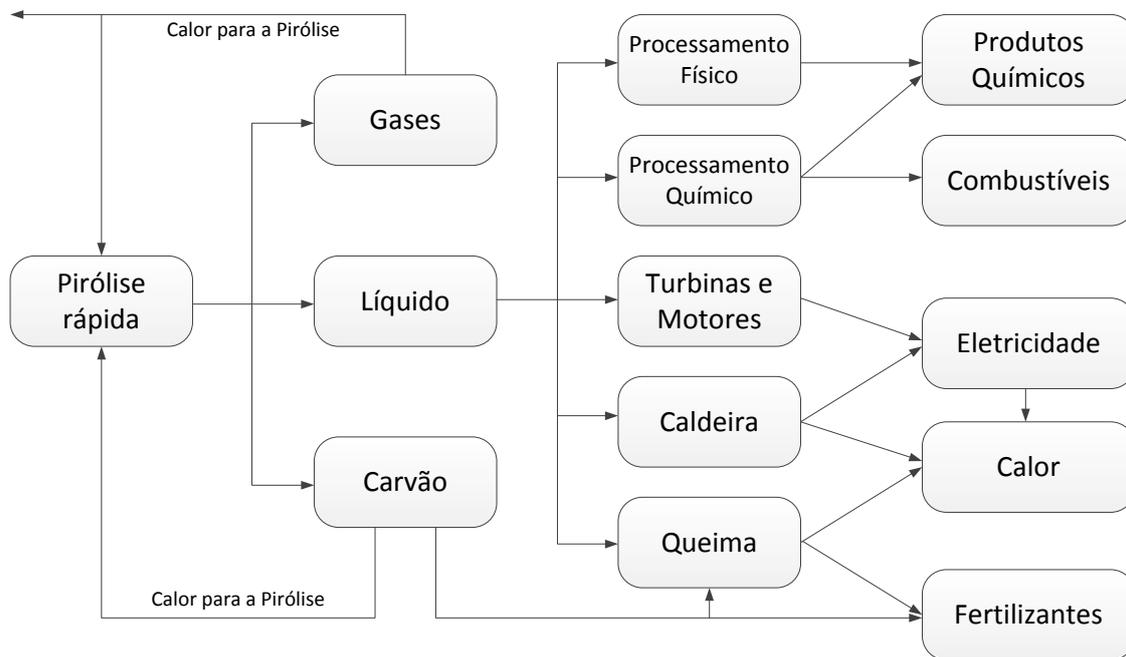


Figura 2.5: Aplicações potenciais dos produtos da pirólise rápida de biomassa. Adaptado de Bridgwater (2012).

2.5 Propriedades do bio-óleo

A composição química do bio-óleo é também uma função dos fatores listados na Seção 2.4. Desta forma, óleos produzidos a partir de diferentes matérias-primas e sob diferentes condições de processamento, serão também diferentes entre si (LU *et al.*, 2009). De um modo geral, o bio-óleo é caracterizado pelo elevado conteúdo de água e compostos oxigenados, o que lhe confere uma natureza polar, dificultando a sua miscibilidade com o petróleo e seus derivados (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Segundo Lu *et al.* (2009), a presença de compostos oxigenados é responsável pelo baixo poder calorífico, corrosividade e instabilidade do bio-óleo. Já o conteúdo de água, que pode variar entre 15 e 30%, além de provocar a redução do poder calorífico do bio-óleo, também favorece a ocorrência de separação de fases. Contudo, a água pode ser benéfica para a redução da viscosidade e sua presença nas etapas de pós-processamento tende a facilitar a obtenção de compostos aromáticos. Acidez, elevada viscosidade e presença de particulados são características comuns ao bio-óleo. Algumas das características do bio-óleo, segundo Bridgwater (2012), são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Características do bio-óleo. Adaptado de Bridgwater (2012).

Característica	Causa	Efeito
Acidez	Presença de ácidos orgânicos	Corrosão de vasos e tubulações
Instabilidade	Progresso de reações secundárias de polimerização	Elevação da viscosidade Separação de fases
Presença de particulados	Separação incompleta do carvão Presença de areia/catalisador Presença de biomassa arrastada	Instabilidade do bio-óleo Elevação da viscosidade Sedimentação Corrosão de tubulações e motores
Elevada viscosidade		Elevação de custos associados ao bombeamento Perda de carga Problemas para atomização
Sensibilidade à temperatura	Reações incompletas	Decomposição irreversível do líquido acima de 100°C Aumento da viscosidade e separação de fases acima de 60°C
Conteúdo de água	Reação de pirólise e/ou Água na alimentação	Efeito na viscosidade Redução da estabilidade
Não homogeneidade	Água na alimentação e/ou Cinzas na alimentação	Separação de fases Separação parcial de fases
Cheiro	Derivados da hemicelulose Aldeídos e orgânicos voláteis	Embora não tóxico, possui odor desagradável
Toxicidade	Produtos da degradação	Toxicidade em humanos é baixa Danos ao meio são negligenciáveis

Para fins de comparação com combustíveis derivados do petróleo, algumas das principais propriedades do bio-óleo são apresentadas na Tabela 2.5. Conforme se pode observar na Tabela 2.5, o bio-óleo possui menos da metade do poder calorífico e até 60% da densidade energética apresentada por combustíveis convencionais. A acidez e teor de água do bio-óleo também são mais elevadas. Cabe salientar que se água for removida, o potencial energético pode aumentar a ponto de se equivaler ao dos combustíveis fósseis.

Tabela 2.5: Propriedades do bio-óleo e combustíveis derivados do petróleo (adaptado de Lu *et al.* (2009), Vamvuka (2011)).

Variáveis	Bio-óleo	Combustíveis derivados do petróleo
Poder calorífico (MJ/kg)	16-20	41-43
Massa Específica (g/ml)	1,2	0,8-1,0
Densidade energ. (%)	50-60	100
Teor de água (vol%)	15-30	0,05
pH	2-4	5

2.6 Técnicas para elevar a qualidade do bio-óleo

Conforme mencionado na Seção 2.5, o bio-óleo é uma mistura de compostos altamente oxigenados, por vezes, dotado de elevada viscosidade, corrosividade e instabilidade. No entanto, as suas características podem ser melhoradas de diversas formas: físicas, químicas ou através da ação de catalisadores (BRIDGWATER, 2012). Segundo Bridgwater (2012), algumas alternativas encontradas para melhoria das qualidades do bio-óleo são:

Tratamento físico

- adição de solventes para homogeneização e redução da viscosidade;
- emulsificação pela adição de óleo diesel, a fim de tornar o bio-óleo miscível com hidrocarbonetos e derivados de petróleo;
- filtração para redução do conteúdo de cinzas, com consequente estabilização;

Tratamento químico e catalítico

- hidrotratamento para a produção de biocombustíveis;
- craqueamento catalítico dos vapores de pirólise;
- esterificação do bio-óleo;
- gaseificação para produção de gás de síntese e síntese de hidrocarbonetos;
- processamento integrado da biomassa com catalisadores.

Dentre as rotas citadas, a rota física é bastante explorada quando o objetivo é a utilização direta do bio-óleo como combustível (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2010; JAVAID A., 2010). Contudo separações físicas como a filtração são de difícil aplicação devido à necessidade de elevada diferença de pressão e limpeza constante dos filtros (BRIDGWATER, 2012). As rotas químicas e catalíticas são as de maior interesse devido à possibilidade de obtenção de químicos com valor agregado e biocombustíveis com propriedades similares aos combustíveis tradicionais. Estas rotas têm apresentado, nos últimos anos, um aumento significativo nas pesquisas e publicações voltadas a alternativas para a viabilização do uso do bio-óleo nos setores energético e de química de base (LU *et al.*, 2010a; LU *et al.*, 2010b; VENDERBOSCH *et al.*, 2010; VISPUTE *et al.*, 2010; WILDSCHUT *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2009b; ZHANG *et al.*, 2011).

2.7 Emprego de Catalisadores

Para que o bio-óleo possa ser empregado como uma alternativa renovável aos combustíveis tradicionais, tais como, gasolina, diesel e querosene, é necessária a completa desoxigenação do bio-óleo, o que pode ser obtido através do emprego de catalisadores. Desta forma, obtém-se um bio-óleo com características compatíveis às do petróleo, podendo, assim, ser incluído na cadeia de refino do petróleo (BRIDGWATER, 2012). As abordagens já estudadas, no que diz respeito ao emprego de catalisadores para a melhoria do bio-óleo, são apresentadas na Figura 2.6.

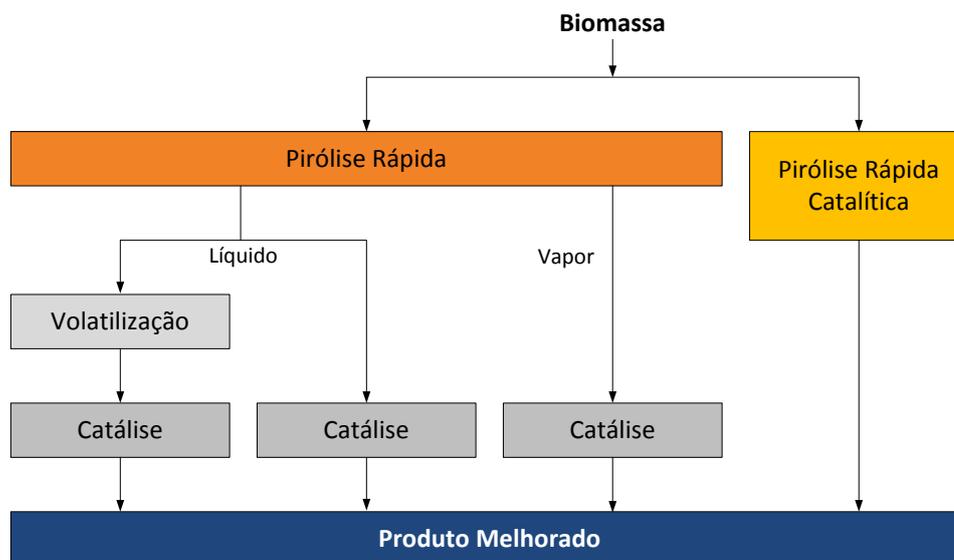


Figura 2.6: Catálise aplicada na melhoria das características do bio-óleo. Adaptado de Bridgwater (2012)

As diferentes abordagens apresentadas na Figura 2.6 podem ser divididas em duas categorias:

- pós-processamento do bio-óleo através do uso de catalisadores; e
- conversão direta da biomassa em um processo que integra os catalisadores à pirólise rápida.

No primeiro caso, a conversão da biomassa ocorre em duas ou até três etapas, podendo ocorrer através do aproveitamento direto dos vapores gerados na pirólise ou condensação para processamento em fase líquida. O produto condensado pode ainda ser processado por etapas de volatilização e processamento catalítico, conforme indicado na Figura 2.6. O pós-processamento implica, portanto, em custos adicionais de condensação e vaporização do bio-óleo além da possível ocorrência de perdas no processamento. No segundo caso, a integração dos processos de pirólise e processamento catalítico em apenas uma etapa, na chamada pirólise rápida catalítica, agrega vantagens energéticas e econômicas ao processo. As vantagens estão na intensificação do processo, que possibilita a obtenção de maiores rendimentos da reação e um produto com maior qualidade, o que resulta em menores esforços para a recuperação e

pós-processamento dos produtos. Além disso, esta rota apresenta a vantagem de o catalisador ser também benéfico para a transferência de calor nos reatores de pirólise.

2.7.1 Pós-processamento do bio-óleo (*Upgrading*)

O uso de catalisadores para pós-processamento do bio-óleo (ADJAYE; BAKHSHI, 1995a) foi a primeira abordagem utilizada para a melhoria das qualidades do óleo pirolítico. As principais rotas para pós-processamento são, segundo Bridgwater (2012), o craqueamento catalítico (ADJAYE; BAKHSHI, 1995a; LU *et al.*, 2010a; LU *et al.*, 2010b), o tratamento hidrotérmico (HUBER *et al.*, 2007; HUBER; CORMA, 2007; VISPUTE *et al.*, 2010) e a gaseificação do bio-óleo.

Nos trabalhos de Adjaye e Bakhshi (1995a) e Adjaye e Bakhshi (1995b) foram investigados diferentes catalisadores para a recuperação de bio-óleo de madeira de bordo. Nestes estudos o bio-óleo foi submetido ao processo de craqueamento catalítico em temperaturas variando entre 290 e 410°C, sendo avaliadas as zeólitas HZSM-5, H-mordenita e H-Y, sílica e sílica-alumina. A zeólita HZSM-5 foi a que proporcionou maiores rendimentos para a produção de hidrocarbonetos, apresentando elevado conteúdo de compostos aromáticos. A zeólita H-Y e a sílica-alumina apresentaram rendimentos similares para a produção de hidrocarbonetos (aproximadamente metade do obtido pela HZSM-5), contudo foram mais seletivas na produção de compostos alifáticos. Adicionalmente, uma larga fração de carvão foi gerada no processo de recuperação do bio-óleo, com perdas variando entre 20 e 30% do total de produtos gerados.

O craqueamento catalítico dos vapores de pirólise é uma rota energeticamente mais favorável quando conduzida de forma contínua. Apesar de envolver duas etapas de processamento (etapas de pirólise rápida e conversão catalítica), estas podem ser combinadas em um único reator ou em reatores em série, não necessitando de etapas intermediárias de condensação e vaporização. Desta forma, as perdas do processo são reduzidas, favorecendo a qualidade do produto final. Nos trabalhos de Lu *et al.* (2010a) e Lu *et al.* (2010b), a reação de pirólise foi conduzida em um micropirólizador dotado de reator de leito fixo. No reator foram dispostos os leitos de catalisador e biomassa de forma a garantir que a pirólise da biomassa ocorresse sem qualquer interferência

do catalisador, sendo apenas os vapores oriundos do processo submetidos à conversão catalítica. Os estudos foram conduzidos com diferentes catalisadores a base de óxidos metálicos e importantes resultados foram obtidos para a redução do conteúdo de açúcares anidros e acidez do produto.

2.7.2 Pirólise Rápida Catalítica (PRC)

Diversos grupos de pesquisa (WANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2009a; ZHANG *et al.*, 2009b; CARLSON *et al.*, 2009a; CARLSON *et al.*, 2011) têm se dedicado ao estudo da pirólise rápida de biomassa na presença de catalisadores, denominada pirólise rápida catalítica (PRC). Além das vantagens já mencionadas, a pirólise catalítica possibilita a obtenção de um bio-óleo com maior estabilidade térmica, menor degradabilidade, menor acidez e maior compatibilidade com os derivados de petróleo. A seletividade pode ser modificada através do emprego de diferentes catalisadores, o que torna esta rota vantajosa para a obtenção de combustíveis líquidos e produtos químicos com maior valor agregado (CARLSON *et al.*, 2009a).

A pirólise catalítica difere ligeiramente da pirólise convencional, pois a conversão dos vapores da pirólise ocorre "*in situ*", minimizando a degradação térmica do produto típica da pirólise convencional e, conseqüentemente, elevando os rendimentos do processo. Contudo, a inclusão de catalisadores na pirólise requer elevado grau de controle de temperatura e catalisadores robustos térmica e mecanicamente. Existe, portanto, menor flexibilidade de operação e sistemas sofisticados de operação e controle são necessários (BRIDGWATER, 2012). Adicionalmente, a formação de coque que ocorre pela desoxigenação dos produtos de pirólise, torna necessário o processo de regeneração do catalisador, de modo a viabilizar o processo.

A pirólise catalítica é, geralmente, conduzida na presença de catalisadores sólidos do tipo zeolítico (CARLSON *et al.*, 2011). Estes catalisadores possuem elevada acidez e, devido a sua geometria de poros bem estruturada, apresentam seletividade de forma, permitindo a passagem de apenas um determinado conjunto de compostos orgânicos (WILLIAMS; NUGRANAD, 2000), atuando, portanto, sobre a seletividade dos produtos da pirólise. O catalisador mais empregado neste processo é a zeólita HZSM-5 (WILLIAMS;

NUGRANAD, 2000; ZHANG *et al.*, 2009b; CARLSON *et al.*, 2009a; CARLSON *et al.*, 2011), mas outras zeólitas, zeólitas modificadas (ZHU *et al.*, 2010; FANCHIANG; LIN, 2012; CHENG *et al.*, 2012a) e óxidos metálicos (AHO *et al.*, 2008) também vêm sendo explorados. Contudo, a maior parte dos trabalhos desenvolvidos na área de pirólise catalítica se concentram no uso de catalisadores comerciais, não havendo ainda na comunidade científica um grande esforço para o desenvolvimento de catalisadores específicos para a pirólise de biomassas ou investigação sistemática das propriedades do catalisador sobre os rendimentos de reação e distribuição de produtos.

2.7.3 Uso da zeólita HZSM-5

Segundo Bridgwater (2012), os óleos derivados de biomassas têm suas propriedades significativamente melhoradas pelo uso de zeólitas HZSM-5, seja através do pós-processamento do óleo ou processamento catalítico da biomassa por pirólise rápida catalítica. Os catalisadores zeolíticos do tipo HZSM-5 são indicados por proporcionarem elevados rendimentos em produtos líquidos e seletividade elevada para a produção de propileno, um composto base na indústria química. Contudo, estes catalisadores são afetados pela deposição de coque e alguns subprodutos como água e dióxido de carbono são produzidos, configurando-se como desafios adicionais (BRIDGWATER, 2012). Em um estudo comparativo entre diferentes formulações de ZSM-5, Stefanidis *et al.* (2011) observaram uma melhor performance e estabilidade para os catalisadores com maior área superficial, que apresentaram maior seletividade para hidrocarbonetos, e bons rendimentos para produção de bio-óleo.

Grande parte dos estudos com zeólita HZSM-5 na PRC tem seu foco principalmente na comparação de rendimentos entre os processos com e sem catalisador (WANG *et al.*, 2012; LAPPAS *et al.*, 2002; AHO *et al.*, 2008; CAMPANELLA; HAROLD, 2012; ZHANG *et al.*, 2009b), estando a investigação da sua atividade em segundo plano. São abordados principalmente os parâmetros de processo, tais como: temperatura, velocidade espacial, taxa de aquecimento, razão entre massa de catalisador e biomassa, granulometria, entre outros. No trabalho recente de Wang *et al.* (2012), por exemplo, uma zeólita ZSM-5 comercial foi utilizada para a investigação do rendimento e distribuição de produtos de pirólise de *pellets* de madeira. Um planejamento de experimentos foi pro-

posto com o objetivo de otimizar o processo catalítico através da avaliação do efeito da temperatura e tempo de reação e da razão entre biomassa e catalisador (B/C). Nesse estudo, que explora o uso de aquecimento por micro-ondas do reator de PRC, foram desenvolvidas correlações matemáticas para o rendimento da reação como função das variáveis de processo estudadas e discutidos os efeitos da temperatura, tempo e razão B/C sobre a distribuição de produtos e composição do bio-óleo. Os resultados comparativos entre os processos com e sem catalisador mostraram que a PRC favorece a produção de compostos fenólicos e aromáticos. Neste estudo, contudo, não foi feita nenhuma tentativa de correlacionar os rendimentos da reação, distribuição de produtos e composição do bio-óleo com as propriedades do catalisador, as quais não são investigadas, sendo apenas apresentada a razão Si/Al = 50 do catalisador comercial utilizado.

2.7.4 Uso de zeólitas HZSM-5 modificadas

Em uma tentativa de elevar a atividade e tempo de campanha das zeólitas HZSM-5, alguns grupos de pesquisa têm investido em modificações da zeólita através de técnicas como a troca iônica (CAMPANELLA; HAROLD, 2012; CHENG *et al.*, 2012a), a impregnação com metais (PARK *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2012a; FANCHIANG; LIN, 2012) e a incorporação de metais na estrutura da zeólita (NEUMANN; HICKS, 2012). Observa-se através destes estudos, um esforço em relacionar a atividade dos catalisadores para a pirólise rápida com as suas propriedades, buscando identificar quais propriedades afetam mais significativamente a distribuição de produtos e a qualidade do bio-óleo e de que forma isso ocorre.

No trabalho de Cheng *et al.* (2012a) são exploradas as técnicas de troca iônica e impregnação, para a incorporação de gálio na zeólita HZSM-5. Os catalisadores são avaliados em ensaios de PRC em diferentes condições de temperatura, mas também é feita a identificação de sítios ácidos nas amostras contendo gálio e amostra de HZSM-5 de referência. Os resultados obtidos neste estudo indicam que o gálio promove uma redução na força ácida da zeólita, com conseqüente redução da formação de coque na PRC, além de favorecer a formação de compostos aromáticos a partir de olefinas.

Além do gálio, o efeito promotor de outros metais tais como platina, níquel, zinco e ferro (PARK *et al.*, 2012; CAMPANELLA; HAROLD, 2012; FRENCH; CZERNIK, 2010; ZHU *et al.*, 2010; FANCHIANG; LIN, 2012) também vem sendo estudado para aplicação em pirólise rápida. Contudo, maiores desenvolvimentos na síntese de catalisadores HZSM-5 modificados por metais foram obtidos com estudos para a conversão de parafinas em aromáticos, muitos deles desenvolvidos na década de 90 (BERNDT *et al.*, 1996a; GUISNET *et al.*, 1992; HOANG *et al.*, 1994; ILIOPOULOU *et al.*, 2012; MERIAUDEAU; NACCACHE, 1995; MERIAUDEAU *et al.*, 1991; VISWANADHAM *et al.*, 1996).

A incorporação do gálio e zinco em zeólitas já vem sendo estudada para o processo de aromatização de alcanos (BISCARDI; IGLESIA, 1999; BISCARDI; IGLESIA, 1996; BISCARDI *et al.*, 1998; MERIAUDEAU; NACCACHE, 1996; VISWANADHAM *et al.*, 2004), apresentando resultados interessantes para a produção de aromáticos, especialmente benzeno, a partir de etano (DOOLEY *et al.*, 1992; HEEMSOTH *et al.*, 2001; ROESSNER *et al.*, 1993), propano (GUISNET; GNEP, 1996; LUBANGO; SCURRELL, 2002), n-hexano (HOANG *et al.*, 1994; MAIA *et al.*, 2010), entre outros. A estes metais é atribuída a propriedade de transporte de hidrogênio, e sua participação ativa em etapas reacionais que envolvem a desidrogenação de compostos saturados e ciclização para a direta produção de aromáticos a partir de parafinas e olefinas.

2.7.5 Estudos de atividade

A natureza das reações de pirólise rápida de biomassas é bastante complexa e grande esforço tem sido feito para a identificação das etapas envolvidas no processo (DUPONT *et al.*, 2009; METTLER *et al.*, 2012). Quando catalisadores são envolvidos no processo, seja na pirólise rápida catalítica ou na recuperação dos produtos da pirólise, o número de rotas reacionais aumenta imensamente, variando também conforme o tipo de catalisador empregado no processo (CHENG; HUBER, 2012; CHENG; HUBER, 2011; CHENG *et al.*, 2012a; CORMA *et al.*, 2007). Uma forma eficiente de avaliar o desempenho de catalisadores para a reação de pirólise, mas também usada para identificação de possíveis rotas reacionais, é o uso de reações modelo de atividade com compostos representativos dos produtos ou intermediários do processo. De um modo geral, os

compostos indesejáveis ao processo são selecionados como compostos modelo, pois a conversão destes em produtos de interesse é avaliada nesses casos.

O uso de açúcares, tais como levoglucosana, glicose e sorbitol é bastante comum (CARLSON *et al.*, 2009b; CARLSON *et al.*, 2010; NEUMANN; HICKS, 2012; ZHANG *et al.*, 2011). Mais recentemente, estudos com reagentes líquidos tais como cetonas, ácidos orgânicos e compostos da família dos furanos têm sido utilizados com esse fim (CHENG; HUBER, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; CARLSON *et al.*, 2011). Os últimos estão presentes em grande quantidade no bio-óleo de materiais celulósicos, caracterizando-se como intermediários de reação para o processo de PRC. Um diagrama de reação de pirólise de material celulósico foi proposto por Carlson *et al.* (2011), e demonstra de que forma os compostos da família dos furanos são convertidos em compostos de maior valor agregado (Figura 2.7).

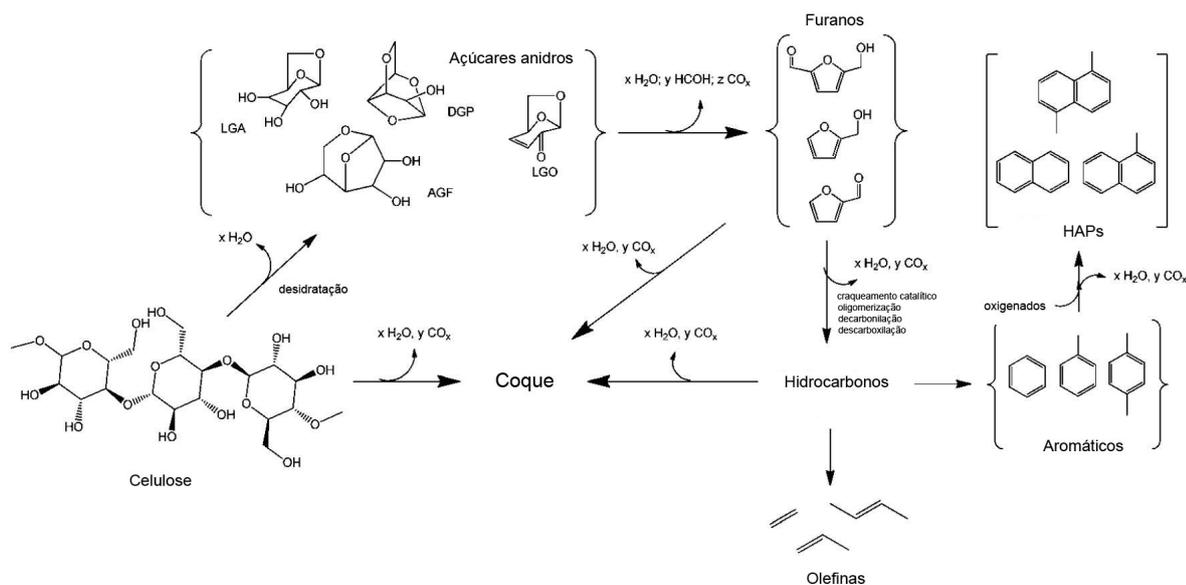


Figura 2.7: Mecanismo da reação de pirólise rápida catalítica de celulose. Figura adaptada de Carlson *et al.* (2011)

Segundo Carlson *et al.* (2011) e Cheng e Huber (2011), estes compostos podem ser transformados no interior dos poros dos catalisadores permitindo a obtenção de aromáticos e olefinas a partir de reações de decarbonilação, descarboxilação, desidratação e oligomerização (HOANG *et al.*, 2010; CORMA *et al.*, 2007).

2.8 Desenvolvimento de Catalisadores

2.8.1 Síntese da HZSM-5

A zeólita ZSM-5 é sintetizada hidrotérmicamente a partir de uma mistura de sílica e alumina com uma base inorgânica e um direcionador de estrutura (*template*). O silício e o alumínio formam as unidades primárias da estrutura de uma zeólita e as pontes do tipo Si-O-Al provocam o surgimento do caráter ácido do material. A base inorgânica tem a finalidade de doar o cátion para o balanço de cargas da estrutura. Também atua no pH do meio que deve ser alcalino para favorecimento da reação. O *template* orgânico funciona como direcionador da estrutura, durante a etapa de nucleação (JANSEN, 1991). A síntese da zeólitas HZSM-5 pode ser descrita a partir das seguintes etapas:

Produção do gel: As fontes de silício e alumínio são misturadas com a fonte de cátion e o direcionador de estrutura, normalmente em temperatura ambiente e pH alcalino. Essa mistura produz um gel.

Aquecimento: o gel é aquecido em autoclave até temperaturas na faixa entre 150 e 200°C. Nessa etapa ocorre a dissolução do gel e dissociação do silicato, resultando na associação das primeiras unidades formadoras da estrutura. Essa etapa pode ou não ser precedida por uma etapa de envelhecimento para homogeneização do gel.

Reação a altas temperaturas: A reação é acelerada pela temperatura, que favorece a formação da zeólita a partir do material amorfo. Nesta etapa ocorre a nucleação e cristalização do material.

Recuperação do material: O material cristalino é recuperado por filtração, lavagem e secagem.

O tipo de reagentes, o modo como é feita a mistura para a produção do gel, o pH e a temperatura de cristalização do material, são variáveis que tipicamente afetam a cinética de cristalização e formação de produtos. Também tem influência sobre a síntese o pré-tratamento (envelhecimento) do gel, a taxa de aquecimento ou etapas

sucessivas de aquecimento do sistema e o uso de cristais para dar início à nucleação do material. Dentre estes parâmetros, os mais explorados na síntese são diferentes fontes de silício e alumina (ZHANG *et al.*, 2012), uso de diferentes direcionadores orgânicos, diferentes razões Si/Al, além do tempo e temperatura de cristalização (ZHANG *et al.*, 2012; GHIACI *et al.*, 2004; JANSEN, 1991).

Estrutura da HZSM-5

A estrutura da HZSM-5 é constituída por dois conjuntos de canais que se entrecruzam: um tipo de canal é retilíneo e o outro é sinusoidal. Esse sistema de canais é interconectado e possui aberturas de $5,1 \times 5,7$ e $5,4 \times 5,6 \text{Å}$. Na Figura 2.8, observa-se a estrutura da HZSM-5 e dos poros que estão apresentados como uma formação de canais tubulares.

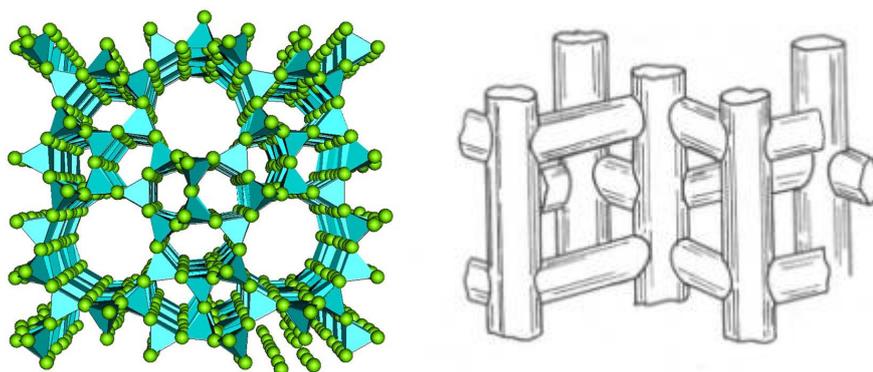


Figura 2.8: Estrutura e rede de canais da zeólita HZSM-5.

Propriedades da HZSM-5

As propriedades catalíticas das zeólitas dependem das condições de preparo e das suas propriedades químicas, físicas e físico-químicas. Contudo algumas operações podem ser realizadas para modificar determinadas características do material.

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem:

- (a) alta área específica e capacidade de adsorção;
- (b) propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas até altamente hidrofílicas, conforme se varia a razão Si/Al;
- (c) estrutura com sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- (d) tamanho de canais e de cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria.

Devido à sua grande área específica e à sua microporosidade as zeólitas podem ser utilizadas como catalisadores e também como adsorventes químicos. O importante fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando assim, reações paralelas indesejadas.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo se destina à descrição dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, apresentando a metodologia e equipamentos utilizados para síntese e caracterização dos catalisadores e identificação dos produtos.

3.1 Síntese dos Catalisadores

3.1.1 Síntese da zeólita ZSM-5

Diferentes metodologias de obtenção de zeólitas estão disponíveis na literatura, havendo grande diversidade de métodos e precursores para a síntese desses materiais. Neste trabalho a zeólita ZSM-5 foi sintetizada através do processo hidrotérmico, utilizando metodologia similar a apresentada por Ghiaci *et al.* (2004) ou Foletto *et al.* (2000). Os detalhes da síntese são apresentados nos Capítulos 4 e 5, sendo nesta seção apresentada a descrição das etapas do processo, equipamentos e reagentes.

Preparação do Hidrogel

Neste trabalho, sulfato de alumínio (Riedel) foi empregado como fonte de alumínio, solução de silicato de sódio (Merck), metasilicato de sódio (Fluka) e sílica aerosil (Degussa, $380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) foram empregados como fonte de silício. N-butilamina (Vetec)

foi empregada como direcionador de estrutura. Hidróxido de sódio (Vetec) e cloreto de sódio (Vetec) empregados como fontes de sódio. Água destilada e deionizada foi utilizada para a preparação das soluções. O hidrogel foi preparado a partir de soluções dos precursores, que foram misturadas e mantidas sob agitação magnética, a temperatura ambiente, para homogeneização.

Cristalização

A etapa de cristalização foi conduzida em autoclaves de 70mL, com revestimento interno de teflon, sem agitação. O hidrogel foi transferido para autoclaves, as quais foram levadas a uma mufla para aquecimento até a temperatura de cristalização, que variou entre 140 e 230°C, conforme procedimento adotado.

A etapa de cristalização foi seguida por rápido resfriamento da autoclave para interrupção da reação. O conteúdo das autoclaves foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada para remoção dos sais. A amostra foi seca em estufa a 80°C por um período de 12 horas.

3.1.2 Obtenção da forma ácida da zeólita

O material sólido obtido está na sua forma sódica (NaZSM-5), sendo necessária a realização de uma etapa de troca iônica seguida de calcinação para a obtenção do material ácido. O procedimento para a obtenção da forma ácida da zeólita é apresentado a seguir.

Calcinação

As amostras secas foram submetidas a uma etapa de calcinação em um reator tubular de quartzo, a 600°C por 6 h e sob vazão de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético, padrão analítico 5.0 (White Martins). Nesta etapa o direcionador orgânico contido nos poros da estrutura é removido.

Troca Iônica

Para a obtenção da forma ácida do catalisador, a amostra foi submetida a uma etapa de troca iônica com solução 1M de nitrato de amônia (Vetec). A solução foi aquecida até 80°C e, após estabilização da temperatura, a zeólita foi adicionada. A troca iônica foi conduzida a 80°C por um período de 2 horas sob agitação magnética. A mistura permaneceu sob agitação até atingir a temperatura ambiente. O material obtido após a troca iônica foi filtrado e lavado para remoção dos sais. A completa remoção dos sais foi monitorada através da condutividade do filtrado. O material resultante foi seco em estufa a 80°C por aproximadamente 12 h. A decomposição térmica dos íons NH_4^+ foi conduzida a 600°C por 2h em um reator tubular de quartzo, com vazão de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético e rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

3.1.3 Impregnação da HZSM-5

Os catalisadores foram impregnados utilizando as metodologias de impregnação a seco ou impregnação a úmido.

Impregnação a úmido

A zeólita sintetizada pelo método de Foletto *et al.* (2000), foi impregnada com soluções aquosas de diferentes precursores metálicos para produção dos catalisadores M/HZSM-5, modificados por metais. Nitrato de níquel (Vetec), nitrato de ferro (Vetec), nitrato de zinco (Synth) e oxalato de nióbio (CBMM) foram utilizados como precursores metálicos. O estudo conduzido com os catalisadores modificados é apresentado no Capítulo 7. O procedimento consistiu na adição da zeólita HZSM-5 à solução do precursor metálico, a qual foi mantida sob agitação por um período de 4 horas sem aquecimento. A amostra foi então transferida para uma estufa a 80°C, permanecendo por 12 h para secagem. O material seco foi calcinado por 2 horas a 600°C sob vazão de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético e rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Impregnação a seco

A impregnação a seco foi empregada para modificação de zeólitas HZSM-5 comerciais (Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) e o estudo conduzido com estes catalisadores modificados é apresentado no Capítulo 8. Soluções de nitrato de gálio (Sigma-Aldrich, 99,9%) e nitrato de zinco (Sigma-Aldrich, 98%) foram empregadas na síntese. Para uma massa de 10g de zeólita calcinada, uma solução de 5,4mL contendo a quantidade apropriada do precursor metálico foi adicionada gota-a-gota e a mistura foi homogeneizada por maceração do material. O material foi transferido para uma estufa para secagem a 100°C por 12 horas. O material seco foi calcinado *in situ* a 600°C por 3 horas antes da reação.

3.2 Caracterização dos Catalisadores

Os princípios de operação dos equipamentos de caracterização e procedimentos experimentais adotados são descritos a seguir.

3.2.1 Área Específica

A área específica de catalisadores determina a adsorção de reagente e dessorção dos produtos formados; já a dimensão e formato dos poros, controlam a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e os fenômenos difusivos. Estes são parâmetros importantes que permitem inferir a respeito da atividade e seletividade de catalisadores sólidos.

A adsorção física de N_2 a 77 K é rotineiramente utilizada na determinação da área específica e volume de poros de catalisadores. A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extraem informações quanto a morfologia do catalisador.

O procedimento utilizado nas medidas de fisissorção de nitrogênio consistiu nas seguintes etapas: pré-tratamento das amostras e a análise propriamente dita. No pré-

tratamento as amostras foram mantidas na temperatura de 150°C, por um período de 14 horas, sob fluxo de nitrogênio. Esse procedimento garante a remoção da umidade e de gases adsorvida na superfície do catalisador, antes da etapa de fisissorção de nitrogênio. A análise foi efetuada na temperatura de -196 °C em equipamento ASAP, modelo 2020 da Micromeritics. A área específica das amostras foi determinada pelo método de BET (Brunauer-Emmett-Teller). A distribuição de tamanho de poros foi determinada pelo método BJH aplicado ao ramo de dessorção. O volume total de poros foi determinado para a pressão relativa P/P_o de 0,97.

3.2.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva de caracterização da microestrutura de materiais cristalinos. Esta técnica consiste no espalhamento elástico dos fótons de raios-X pelos átomos do material analisado, permitindo a identificação de fases cristalinas e tamanho de cristalitos (SKOOG *et al.*, 1998). Quando um feixe de raios-X atinge um sólido cristalino com um ângulo de incidência θ , ocorre o espalhamento do feixe tanto pelos átomos da camada superficial quanto pelos átomos das camadas mais internas. A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo, bem como da distribuição dos átomos nos vários planos da estrutura cristalina. Desta forma, cada plano possui uma intensidade difratada específica, o que permite a sua identificação (AHUJA, 2006).

A análise por difração de raios-X foi realizada para avaliação da natureza da fase cristalina dos catalisadores. Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro de raios-X Bruker D2 Phaser, através da radiação $\text{Cu-K}\alpha$, empregando o método do pó avaliado na faixa de $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ com passo de 0,02 a cada segundo.

A cristalinidade dos catalisadores foi determinada a partir do método ASTM D5758 (*Integrated Peak Area Method, ASTM*), o qual faz a determinação da cristalinidade relativa de amostras de zeólitas HZSM-5 através da integração dos três picos localizados entre $2\theta = 22,5$ e 25° e uma amostra de referência. Nos diferentes estudos, a HZSM-5 de maior cristalinidade em um conjunto de amostras foi utilizada como referência para a determinação da cristalinidade relativa.

3.2.3 Dessorção à Temperatura Programada

A técnica de dessorção à temperatura programada (TPD) é utilizada com a finalidade de avaliar a interação e a força de adsorção de uma molécula adsorvida na superfície de um catalisador. A escolha da molécula depende da superfície e das características que se pretende investigar. A amônia é utilizada para estudar a acidez dos materiais e sua escolha se deve ao fato dela apresentar forte basicidade, reagir tanto com os sítios de Brønsted quanto de Lewis e desorver sem sofrer decomposição. É portanto utilizada para a determinação da quantidade total de sítios ácidos de uma amostra. Outro composto utilizado para a caracterização de sítios ácidos é a isopropilamina, que sofre uma decomposição em amônia e propileno, na faixa de temperaturas entre 300 e 400°C, quando adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (KOFKE *et al.*, 1989). Essa característica permite o seu uso na determinação e quantificação de sítios ácidos de Brønsted. O procedimento para a calibração da amônia, propileno e isopropilamina é apresentado, juntamente com os fatores de resposta, no Apêndice B.

TPD-NH₃

A caracterização dos sítios ácidos totais dos catalisadores foi realizada através da saturação de amostras de 100mg de catalisador com amônia. Antes da análise as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 250°C por 1 hora para remoção da umidade e gases adsorvidos na superfície do catalisador. A adsorção de amônia foi conduzida a 100°C, usando 30mL.min⁻¹ de uma mistura contendo 5 vol% de amônia em hélio por 30 minutos. Após a etapa de adsorção o sistema foi purgado com hélio puro por 30 minutos. O perfil de dessorção da amônia foi coletado ao longo de uma etapa de aquecimento a 10°C.min⁻¹ até 600°C, sob vazão de 30 mL.min⁻¹ de hélio, através de um detector de condutividade térmica (TCD).

A acidez total das amostras foi determinada a partir da integração da área sob a curva de dessorção de amônia, a qual foi corrigida através do fator de resposta para a amônia (FR_A), indicado no Apêndice B. O número de sítios ácidos totais tem uni-

dade de mmol.g^{-1} , e a equação utilizada para a sua determinação é apresentada na Equação 3.1.

$$\text{Sítios ácidos totais} = \frac{A_{NH_3} \cdot FR_A}{m_{cat}} \quad (3.1)$$

TPD-IPA

Os sítios ácidos de Brønsted foram determinados pela adsorção de isopropilamina (IPA), utilizando amostras de 100mg de catalisador. Antes da análise as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para remoção da umidade. A adsorção de IPA (Sigma-Aldrich, 99%) foi conduzida a 50°C através da saturação da amostra com uma série de pulsos de $100\mu\text{L}$ de IPA em uma corrente de 50 mL.min^{-1} de hélio. O sistema foi purgado com hélio por um período de 2 horas antes da análise. Os dados foram coletado ao longo de uma etapa de aquecimento a $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ até 600°C , sob vazão de 50 mL.min^{-1} de hélio, através de um detector TCD.

A área sob o pico correspondente a decomposição de isopropilamina em propileno e amônia foi utilizado para a determinação do número de sítios ácidos de Brønsted, através da Eq. 3.2. Os fatores de resposta do propileno (FR_P) e amônia (FR_A) foram utilizados para a correção da área, utilizando uma composição equimolar de propileno e amônia.

$$\text{Sítios de Brønsted} = \frac{A_{IPA} \cdot FR_A \cdot FR_P / (FR_A + FR_P)}{m_{cat}} \quad (3.2)$$

Os sítios ácidos de Lewis foram determinados por diferença entre os sítios ácidos totais e sítios de Brønsted, conforme indicado na Eq. 3.3, segundo metodologia apresentada por Cheng *et al.* (2012a).

$$\text{Sítios de Lewis} = \text{Sítios ácidos totais} - \text{Sítios de Brønsted} \quad (3.3)$$

3.2.4 Oxidação a Temperatura Programada

A análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a um programa controlado de aquecimento. Quando conduzida em meio oxidante é chamada de oxidação à temperatura programada (TPO). O conteúdo de carbono depositado nos catalisadores após a reação foi determinado através de ensaios de TPO, utilizando uma termobalança (TA Instruments Q600). Uma amostra de 10mg foi aquecida sob vazão de ar sintético de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 800°C . O perfil de perda de massa foi coletado ao longo do aquecimento da amostra e foi utilizado para determinação do conteúdo de carbono.

3.2.5 Redução à Temperatura Programada

Na redução à temperatura programada (TPR) os óxidos metálicos são reduzidos pela reação com o hidrogênio presente em uma corrente de gás inerte, permitindo a identificação do estado do metal presente no catalisador. Os ensaios foram realizados em uma termobalança (TA Instruments Q600). A redução de uma amostra de 10mg de catalisador foi conduzida usando $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura contendo 10 vol% de hidrogênio em nitrogênio. A temperatura foi elevada a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 900°C . O perfil de redução da amostra foi obtido pela curva de variação de massa.

3.3 Ensaios de Atividade dos Catalisadores

Para a determinação da atividade dos catalisadores, foram realizadas reações modelo de pirólise catalítica utilizando tetrahidrofurano (THF Vetec, 99%) ou furano (Sigma-Aldrich, 99%) como composto modelo. Estes compostos pertencentes à família dos furanos foram escolhidos por se tratarem de produtos da pirólise ou intermediários da reação de pirólise rápida catalítica de materiais celulósicos. Segundo Carlson *et al.* (2011) e Cheng e Huber (2011), estes compostos podem ser transformados no interior dos poros dos catalisadores permitindo a obtenção de aromáticos e olefinas a partir de

reações de decarbonilação, descarboxilação, desidratação e oligomerização (HOANG *et al.*, 2010; CORMA *et al.*, 2007).

3.3.1 Conversão catalítica de THF

Os ensaios de conversão catalítica do tetrahidrofurano (THF) foram realizados no Departamento de Engenharia Química da UFRGS, em uma unidade de bancada com reator de quartzo de leito fixo operado em modo contínuo. Nesses ensaios, as zeólitas HZSM-5 e M/HZSM-5, sintetizadas em laboratório foram avaliadas. O aquecimento do reator foi feito por meio de um forno elétrico (Sanchis) e um termopar do tipo K foi utilizado para a medida da temperatura do leito. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 400, 500 ou 600°C com vazão de 100 mL.min⁻¹ de nitrogênio como gás de arraste, ajustada por um controlador de fluxo mássico (Sierra Instruments). O reagente foi injetado no reator através de uma bomba dosadora de líquidos (KD Scientific), sendo a vazão de THF variada entre 0,2 e 0,4 mL.h⁻¹. Uma representação esquemática da unidade de bancada utilizada é apresentada na Figura 3.1.

Procedimento experimental

Nos ensaios, uma amostra de 100mg de catalisador foi acomodada no leito do reator de quartzo e este foi inserido no interior do forno elétrico e conectado à linha de gases. Primeiramente se faz um teste de estanqueidade do sistema, no qual se verificou a vedação do reator através do monitoramento da pressão na linha, utilizando um manômetro de Bourdon. O aquecimento foi feito a uma taxa de 5°C.min⁻¹ com vazão de 100mL.min⁻¹ de nitrogênio como gás de arraste. Após atingida a temperatura de reação (na faixa entre 400 e 600°C) e estabilizada da temperatura do forno, é iniciada a injeção do reagente líquido, dando início a reação. O tempo de residência da mistura reacional no interior do reator é de 3,5 segundos. Os produtos foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás (Varian 3600CX) dotado de coluna Porapak Q e detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD). Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste.

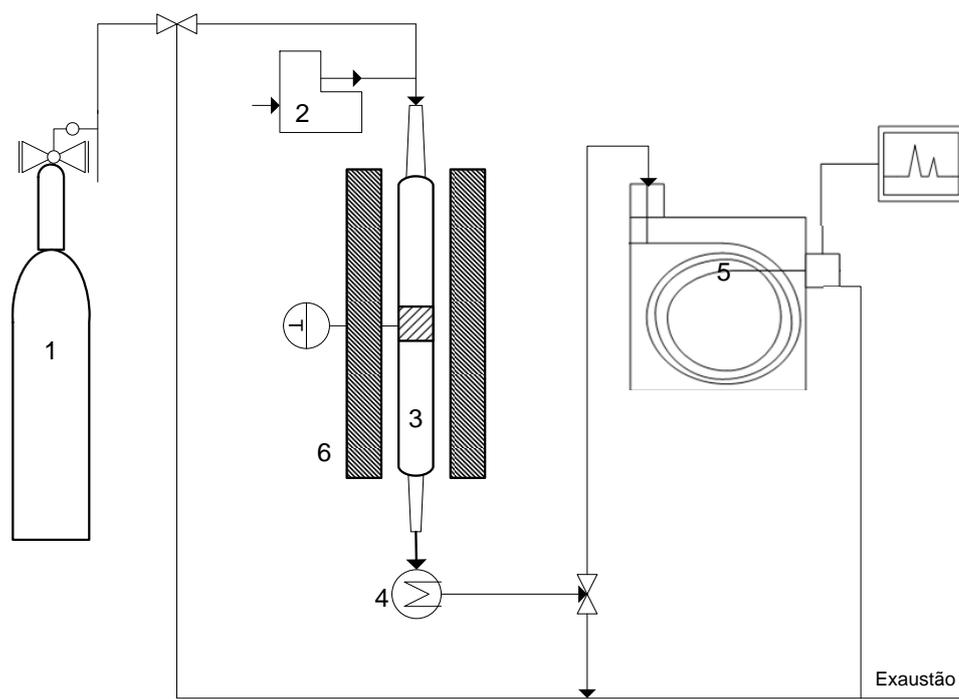


Figura 3.1: Representação do aparato experimental para reações modelo com THF. Na figura: (1) cilindro de nitrogênio; (2) bomba dosadora de THF; (3) reator tubular de quartzo; (4) condensador; (5) cromatógrafo; (6) forno elétrico tubular.

Ao final da reação, que tem duração de 3 horas, o forno elétrico foi ajustado para a temperatura de 200°C, temperatura a partir da qual não se observa a formação de produtos de pirólise. Nessa condição de temperatura foi feita a coleta dos "brancos", utilizados como referência para o cálculo da conversão de THF.

3.3.2 Conversão catalítica de Furano

Os ensaios de conversão catalítica do furano foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade do Wisconsin - Madison (Estados Unidos), utilizando um equipamento similar ao acima descrito, contudo dotado de linhas de alimentação de hélio (Airgas, padrão analítico 5.0) e ar sintético (Airgas, padrão analítico 5.0), bomba dosadora para co-alimentação de água, sistema de coleta de amostras gasosas e sistema de regeneração do catalisador, para quantificação do coque produzido ao longo do experimento. Nesses ensaios foram avaliadas, a zeólitas HZSM-5 comercial (Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) e amostras de M/HZSM-5, sintetizadas em labo-

ratório pela impregnação da amostra comercial. Uma representação esquemática da unidade utilizada é apresentada na Figura 3.2.

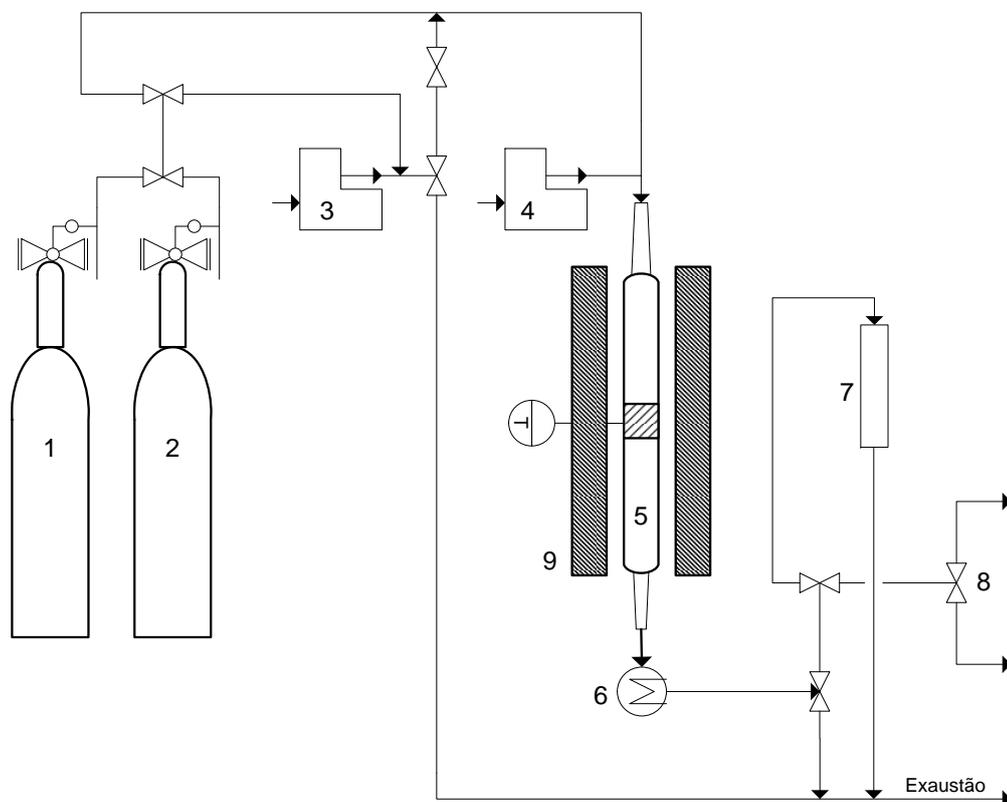


Figura 3.2: Representação do aparato experimental para reações modelo com furano. Na figura: (1) cilindro de hélio; (2) cilindro de ar sintético; (3) bomba dosadora de furano; (4) bomba dosadora de água; (5) reator tubular de quartzo; (6) condensador; (7) conversor de CO para CO₂ e *trap* de CO₂; (8) amostrador de gases; (9) forno elétrico tubular.

Procedimento experimental

As reações foram conduzidas com amostra de 58mg de catalisador em um reator de leito fixo com sistema de injeção de furano (Sigma-Aldrich) e co-alimentação de água (destilada e deionizada). O reagente e a água foram injetados no reator através de bombas dosadoras de líquidos (Fischer Scientific), sendo a vazão de furano fixada em 0,58 mL.h⁻¹ e a de água, quando utilizada, variada na faixa entre 0,5 e 7 mL.h⁻¹. A temperatura de reação foi monitorada por um termopar do tipo K, e mantida a 600°C

para todos os experimentos. Hélio foi empregado como gás de arraste. Uma vazão de 400 mL.min⁻¹ de hélio, foi ajustada por um controlador de fluxo mássico (Brooks).

O catalisador foi calcinado *in situ* com uma taxa de aquecimento de 4°C.min⁻¹ até 600°C por 3 horas. O sistema foi purgado com hélio antes de começar o experimento. Amostras gasosas foram coletadas em *gas bags* e analisadas por cromatografia gasosa utilizando um GC-2014 (Shimadzu) dotado de coluna Rtx-VMS (Restek) conectada a um detector de ionização de chama (FID) e coluna Hayesep (Supelco Analytics) conectada ao TCD. Os produtos foram identificados utilizando um GC-MS (Shimadzu-2010), com coluna Rtx-VMS (Restek). Não houve recuperação de fração líquida para nenhum experimento. O coque foi determinado através da sua combustão com ar sintético na temperatura de reação. Os produtos da combustão foram conduzidos ao sistema de recuperação de CO₂, que consiste em um reator para a conversão do CO em CO₂ (reação a 240°C com catalisador 12% CuO/Al₂O₃, Sigma-Aldrich) e adsorção de CO₂ em um *trap* de NaOH suportado em sílica (Ascarite, Sigma-Aldrich). A quantidade de coque formada durante a reação foi determinada pela diferença de massa no *trap* de Ascarite.

3.3.3 Cálculo da Velocidade Espacial

A velocidade espacial (WHSV) é utilizada para designar a razão entre a vazão mássica de reagente e a massa de catalisador utilizada em uma reação modelo para avaliação dos catalisadores, tendo unidade de h⁻¹. O cálculo da WHSV é indicado na Eq. 3.4.

$$WHSV = \frac{Q_{reagente} \cdot \rho_{reagente}}{m_{cat}} \quad (3.4)$$

3.3.4 Cálculo da Conversão

O cálculo da conversão foi feito a partir do número de mols de furano ou THF no início da reação e para cada ponto de amostragem, obtidos por cromatografia gasosa.

Os dados para a calibração do cromatógrafo são apresentados no Apêndice B. Uma vez que a alimentação de THF ou furano e gás de arraste foram mantidas constantes ao longo de cada experimento, para determinação da conversão o número de mols de reagente tomado como inicial é aquela obtida nos brancos, realizados ao final do experimento. A determinação da conversão foi feita através da aplicação da Eq. 3.5.

$$X_{THF} = 1 - \frac{N(t)}{N_0} \quad (3.5)$$

A conversão média foi calculada a partir da Eq. 3.6.

$$\bar{X}_{THF} = \frac{\int_{t_0}^t X(t)dt}{t} \quad (3.6)$$

3.3.5 Cálculo da seletividade

A seletividade indica a razão entre a quantidade de um determinado produto ou conjunto de produtos e a quantidade total de produtos formados na reação. Pode também ser determinada para um produto de interesse com relação a todos os produtos pertencentes a um determinado grupo funcional, como por exemplo, a seletividade para benzeno dentre os compostos aromáticos. A seletividade dos catalisadores foi determinada a partir da Equação 3.7.

$$Sel_i = \frac{\sum \text{Número de mols no produto } i}{\text{Número total de mols nos produtos}} \quad (3.7)$$

3.3.6 Determinação do coque

O conteúdo de coque depositado na superfície do catalisador foi determinado através da curva de perda de massa obtida por análise de TPO. O carbono é consumido através da reação deste com o oxigênio, formando CO e CO₂, fenômeno observado através da perda de massa da amostra. A massa total de carbono depositada

foi determinada através da diferença entre a massa inicial (m_i) e final (m_f) do evento relacionado à reação do carbono com o oxigênio, evento que pode ocorrer entre 300 e 700°C, conforme o tipo de carbono formado.

O conteúdo de carbono foi determinado através da razão entre a massa de carbono e a massa total de catalisador, conforme indicado na Equação 3.8, onde m_{cat} é a massa inicial da amostra.

$$\text{Coque formado} = \frac{(m_i - m_f)|_{evento}}{m_{cat}} \quad (3.8)$$

3.3.7 Cálculo do balanço de massa

O balanço de massa foi feito a partir dos dados de entrada e saída do reator. A base para cálculo foi o número de mols de carbono. O número total de mols de carbono alimentados no sistema ao longo de toda a reação (alimentação de THF ou furano) foi determinado a partir dos dados de cromatografia para a concentração de reagente nos brancos. O número de mols de carbono na saída foi determinado, por cromatografia, para cada amostra coletada (somatório do número de mols de carbono no reagente não convertido e nos produtos) e por diferença de massa para o coque (através da análise de TPO ou diferença de massa no *trap* de Ascarite. Através de uma integração no tempo total de reação, foi determinado o número de mols de carbono total na entrada e saída do reator. Determina-se assim o balanço de carbono, conforme indicado na Eq. 3.9, onde N_C é o número total de mols de carbono.

$$\text{Balanço de Carbono} = \frac{N_C|_{saída}}{N_C|_{entrada}} \quad (3.9)$$

Capítulo 4

Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando planejamento de experimentos

*Resumo*¹: Neste trabalho foi feita uma análise sistemática da influência do conteúdo de *template*, tempo e temperatura de cristalização sobre a síntese da zeólita ZSM-5. As amostras foram sintetizadas segundo o processo hidrotérmico, utilizando sílica aerosil como fonte de silício. A caracterização do material foi feita através da técnica de Difração de Raios-X. Um planejamento de experimentos fatorial composto central rotacional foi utilizado para análise estatística da influência dos parâmetros de síntese sobre a natureza do material resultante. A cristalinidade da zeólita foi utilizada como variável de resposta para a determinação das condições ótimas de síntese. Os resultados mostram que é possível uma redução de até 50% da quantidade de *template* utilizado na síntese sem que haja redução na cristalinidade do material resultante. A redução do tempo de síntese é possível, seja pela eliminação da etapa de envelhecimento, que não se mostrou significativa para a obtenção de material cristalino, seja pela elevação da temperatura de cristalização. A formação de quartzo cristalino como fase predominante é observada para amostras sintetizadas sem *template* em condição de elevada temperatura de cristalização.

¹Artigo submetido.

4.1 Introdução

A zeólita ZSM-5 é um aluminossilicato cristalino integrante da família pentasil. É constituído por átomos de silício e alumínio conectados entre si através de ligações com o átomo de oxigênio, formando pontes do tipo Si-O-Al. É caracterizada pela presença de redes tridimensionais constituídas por dois conjuntos de canais que se entrecruzam, sendo o primeiro formado por canais retos, ligeiramente elípticos, com dimensão de poros de $5,1 \times 5,7\text{Å}$ e o segundo formado por canais sinuosos com aberturas de $5,4 \times 5,6\text{Å}$ (BRAGA; MORGON, 2007; GIANETTO *et al.*, 1985; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2005). Na intersecção entre os canais se formam cavidades maiores de tamanho uniforme e dimensões moleculares (MAESEN; MARCUS, 2001).

Devido às suas propriedades químicas e morfológicas, as zeólitas encontram aplicações em uma vasta gama de processos. Uma das principais aplicações das zeólitas é na área de tratamento de águas (BABEL; KURNIAWAN, 2003; BELVISO *et al.*, 2014; WANG; PENG, 2010), desde a purificação até o abrandamento da água dura. Outro uso bastante comum é como adsorventes para purificação de gases (ACKLEY *et al.*, 2003; CHOI *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2009; TRAA *et al.*, 1999) e como trocadores iônicos em detergentes (FRUIJTIER-POELLOTH, 2009). Em particular, a zeólita ZSM-5, desenvolvida em 1967 pela Mobile Oil Company, encontra aplicações no refino de óleos na indústria petroquímica e como catalisador para a síntese de produtos orgânicos (CORMA; MARTINEZ, 2005; GUINET; RIBEIRO, 2004). Mais recentemente, tem encontrado larga aplicação como catalisador em processos de recuperação de biomassas para a produção de combustíveis (BRIDGWATER, 2012; HUBER *et al.*, 2006), como na pirólise rápida de biomassas e recuperação de óleos de pirólise (AHO *et al.*, 2008; CAMPANELLA; HAROLD, 2012; CHENG; HUBER, 2011; LAPPAS *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2009b).

A zeólita ZSM-5 pode ser sintetizada hidrotermicamente a partir de uma mistura de sílica e alumina com uma base inorgânica e, geralmente, com o auxílio de um *template* orgânico. A sílica é a unidade primária da estrutura de uma zeólita e a sua ligação com a alumina provoca o surgimento do caráter ácido do material. A base inorgânica tem a finalidade de doar o cátion para a formação da estrutura, promovendo o equilíbrio de cargas do material. Também atua no pH do meio que deve ser alcalino para favorecimento da reação. O *template* orgânico funciona como direcionador

da estrutura, durante a etapa de nucleação e cristalização (JANSEN, 1991). O tipo de reagentes, o modo como é feita a mistura para a produção do gel, o pH e a temperatura de cristalização do material, são variáveis que tipicamente afetam a cinética de cristalização e formação de produtos. Também tem influência sobre a síntese o pré-tratamento (envelhecimento) do gel, a taxa de aquecimento ou etapas sucessivas de aquecimento do sistema e o uso de cristais para dar início à nucleação do material. Dentre estes parâmetros, os mais explorados na síntese são diferentes fontes de silício e alumina (ZHANG *et al.*, 2012), uso de diferentes direcionadores orgânicos (FOLETTO *et al.*, 2000), diferentes razões Si/Al, além do tempo e temperatura de cristalização (GHIACI *et al.*, 2004; JANSEN, 1991; ZHANG *et al.*, 2012).

O objetivo deste estudo é fazer uma avaliação sistemática da influência do conteúdo de *template*, tempo e temperatura de cristalização sobre a síntese da zeólita ZSM-5. Para tanto, um planejamento de experimentos fatorial foi utilizado para análise estatística da influência destes parâmetros sobre a cristalinidade das amostras.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Síntese da zeólita ZSM-5

As amostras foram sintetizadas segundo procedimento apresentado por Foletto *et al.* (2000) para obtenção da forma sódica da zeólita ZSM-5. O procedimento consiste, brevemente, na adição de soluções de sulfato de alumínio e sulfato de sódio a uma solução de hidróxido de sódio sob agitação. Em seguida, é adicionado o direcionador orgânico, n-butilamina, e a fonte de silício, sílica aerosil (Degussa, $380\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Após período de homogeneização, o gel obtido passa por uma etapa de envelhecimento, sendo posteriormente transferido para uma autoclave para a etapa de cristalização da zeólita. O material obtido é por fim lavado, filtrado e secado conforme procedimento de Foletto *et al.* (2000), e calcinado sob fluxo de ar sintético a 600°C por 6 horas. A forma ácida da zeólita foi obtida após troca iônica com solução 1M de nitrato de amônia, conduzida a 80°C por um período de 2 horas sob agitação. Por fim, o material obtido foi lavado, filtrado, secado e calcinado sob fluxo de ar sintético a 600°C por 2 horas.

4.2.2 Difração de Raios-X

A análise de Difração de Raios-X foi realizada para avaliação da natureza da fase cristalina das amostras sintetizadas. Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro de raios-X Bruker D2 Phaser, através da radiação Cu- $k\alpha$, empregando o método do pó avaliado na faixa de $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ com passo de 0,02 a cada segundo. A cristalinidade do material foi determinada a partir do método ASTM D 5758 (*Integrated Peak Area Method*, ASTM), o qual faz a determinação da cristalinidade relativa de amostras de zeólitas HZSM-5 através da integração dos três picos localizados entre $2\theta = 22,5$ e 25° e uma amostra de referência.

4.2.3 Tempo de envelhecimento

No procedimento de Foletto *et al.* (2000), uma etapa de envelhecimento a 40°C por 40 horas foi utilizada. A fim de avaliar a importância desta etapa de síntese, um estudo preliminar foi realizado para três diferentes condições de envelhecimento: i) 48 horas a 40°C , ii) 24 horas a 40°C e iii) sem etapa de envelhecimento.

4.2.4 Conteúdo de *template*

O efeito do conteúdo de *template* sobre a formação da zeólita HZSM-5 foi avaliado para três condições de cristalização a 200°C por períodos de 24, 48 e 72 horas.

4.2.5 Planejamento de Experimentos

Um estudo para a otimização da síntese dos catalisadores foi realizado através de um planejamento composto central rotacional, com 3 fatores avaliados em dois níveis (fatorial 2^3), 6 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 17 experimentos. Os fatores avaliados foram conteúdo de *template* (N), tempo e temperatura de cristalização da zeólita. A Tabela 4.1 apresenta os fatores e níveis adotados para o planejamento. A cristalinidade do material obtido foi utilizada como variável de resposta.

Tabela 4.1: Planejamento de experimentos para a síntese da zeólita ZSM-5.

Fatores	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
N	0	0,2	0,5	0,8	1
Tempo (h)	24	33,7	48	62,3	72
Temperatura (°C)	140	152	170	188	200

A composição molar de cada amostra foi $40\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4000\text{H}_2\text{O}$ e o conteúdo de *template* foi avaliado considerando $N.0,30 = \text{template}/\text{SiO}_2$, com N assumindo os valores entre 0 e 1, conforme apresentado na Tabela 4.1. A temperatura e o tempo de cristalização foram avaliados, respectivamente, na faixa entre 140 a 200°C e 24 a 72 horas.

4.2.6 Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) foi a técnica adotada para a verificação da influência dos fatores selecionados no planejamento de experimentos sobre a variável de resposta. A ferramenta computacional Statistica foi utilizada para este fim. Adotou-se para o teste ANOVA um intervalo de confiança de 95% e p-valor do teste de hipóteses para avaliação da significância dos fatores e suas interações. Sendo assim, para p-valores inferiores a 0,05, a hipótese nula é rejeitada e a variável é considerada estatisticamente significativa. Caso contrário, é considerada não significativa. p-valores entre 0,05 e 0,1 são considerados marginalmente significativos. O coeficiente de determinação (R^2) foi empregado para medir o grau de ajuste do modelo. A significância da regressão frente ao erro puro foi determinada pelo teste F com intervalo de confiança de 95%. A influência dos fatores (conteúdo de *template*, temperatura e tempo) sobre a cristalinidade das amostras foi avaliada através da metodologia de superfície de resposta.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Avaliação do tempo de envelhecimento

Os resultados para a cristalinidade das amostras sintetizadas nas diferentes condições de envelhecimento são apresentados na Figura 4.1. Todas as amostras foram sintetizadas utilizando a composição padrão de hidrogel segundo trabalho de Foletto *et al.* (2000), sendo autoclavadas por um período de 48 horas a 170°C.

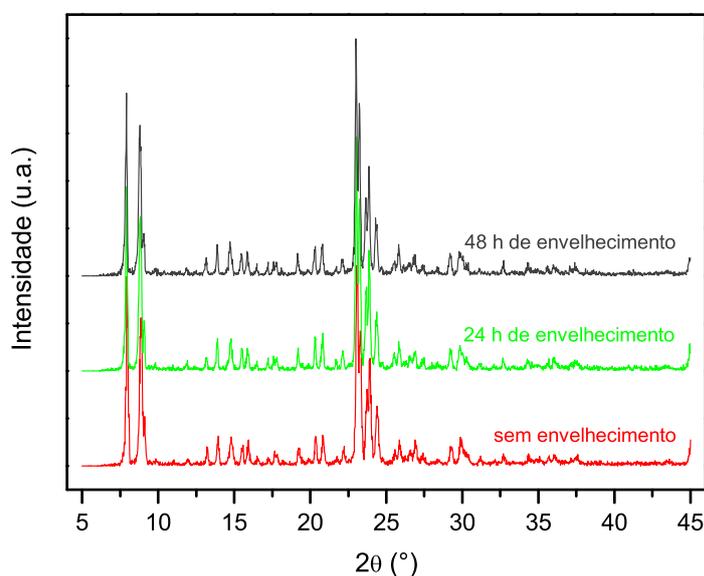


Figura 4.1: Efeito do tempo de envelhecimento do hidrogel sobre a cristalinidade das amostras.

Pode-se observar que a redução no tempo de envelhecimento não interferiu na formação da estrutura cristalina da zeólita. Mesmo a amostra que não passou por esta etapa de síntese apresentou os picos característicos da zeólita HZSM-5, com intensidades similares. Uma análise estatística dos resultados foi efetuada, onde se verificou que as amostras são estatisticamente iguais com um nível de confiança de 95%. A partir deste resultado, se observa a possibilidade de uma redução significativa no tempo integral de síntese pela exclusão da etapa de envelhecimento.

4.3.2 Estudo de otimização da síntese de ZSM-5

Através do planejamento de experimentos apresentado na Tabela 4.1 foi possível a avaliação dos efeitos individuais e combinados do conteúdo de *template*, tempo e temperatura de cristalização sobre a síntese da zeólita ZSM-5. O planejamento completo bem como os resultados obtidos para a cristalinidade das amostras são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Cristalinidade das amostras sintetizadas conforme planejamento experimental.

Exp.	Amostra	N	Tempo (h)	Temp. (°C)	Cristalinidade (%)
1	02N-34-152	0.2	33.7	152	13
2	02N-34-188	0.2	33.7	188	61
3	02N-62-152	0.2	62.3	152	58
4	02N-62-188	0.2	62.3	188	59
5	08N-34-152	0.8	33.7	152	26
6 ^a	08N-34-188	0.8	33.7	188	100
7	08N-62-152	0.8	62.3	152	89
8	08N-62-188	0.8	62.3	188	97
9	0N-48-170	0	48	170	8
10 ^b	1N-48-170	1	48	170	83
11	05N-24-170	0.5	24	170	35
12	05N-72-170	0.5	72	170	77
13	05N-48-140	0.5	48	140	11
14	05N-48-200	0.5	48	200	75
15	05N-48-170R1	0.5	48	170	86
16	05N-48-170R2	0.5	48	170	94
17	05N-48-170R3	0.5	48	170	98
PC	05N-48-170Med	0.5	48	170	92

^a Amostra de referência para a determinação da cristalinidade.

^b Condição similar a adotada por Foletto *et al.* (2000) para síntese da zeólita ZSM-5, diferindo apenas no tempo de cristalização (50 h).

Os experimentos de 1 a 8 compõem o planejamento fatorial de experimentos, com as combinações entre os níveis -1 e +1 para os três fatores selecionados. Os experimentos de 9 a 14 são os pontos axiais do planejamento, os quais testam individualmente as condições mais extremas de síntese para cada um dos fatores estudados (níveis -1,68 e +1,68). Os experimentos de 15 a 17 são as repetições no ponto central (PC), importantes para a verificação do erro puro associado aos experimentos.

Os padrões de difração de raios-X das amostras sintetizadas são apresentados na Figura 4.2. Como pode ser visto, algumas amostras possuem apenas fase amorfa, indicando que não houve a formação da estrutura da zeólita ZSM-5 nestes casos. Esse resultado se verificou para as amostras 1, 9 e 13 do planejamento de experimentos. As amostras 5 e 11 apresentaram pouca fase cristalina, contudo já mostram a formação de picos característicos da zeólita ZSM-5 nos valores de 2θ de $7,9^\circ$ e $8,8^\circ$.

Todas as demais amostras possuem padrão de difração característico da zeólita ZSM-5, com dois picos característicos em $2\theta = 7,9^\circ$ e $8,8^\circ$ e um conjunto de três picos

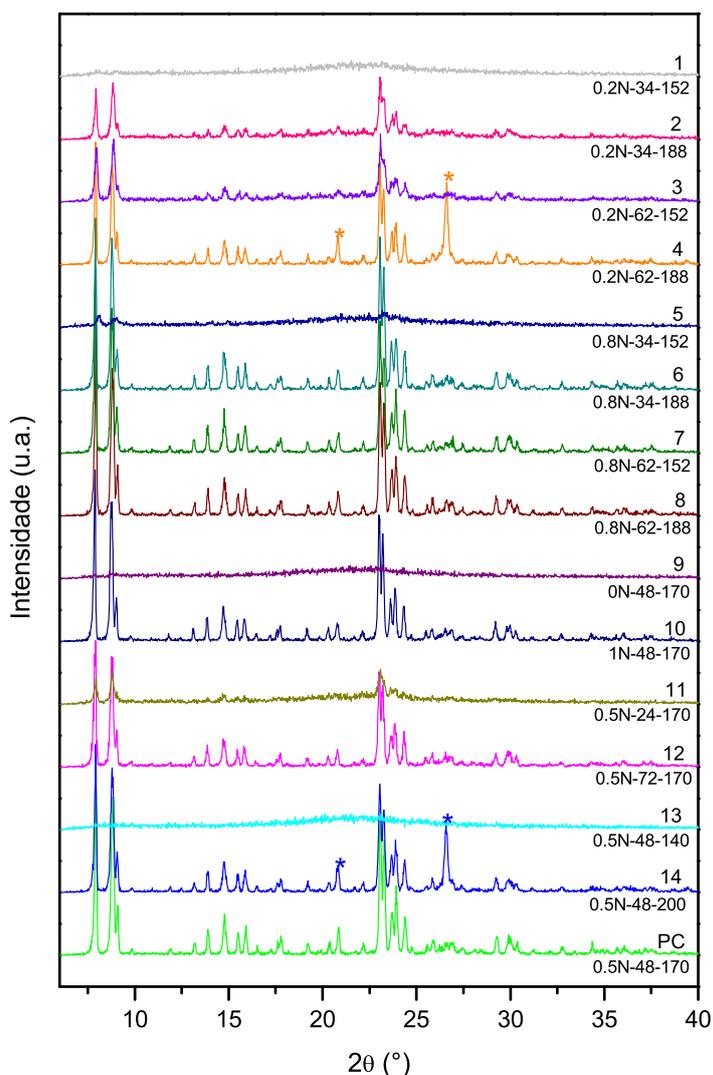


Figura 4.2: Difrátogramas dos catalisadores sintetizados. A fase quartzo é indicada por um * nas amostras 4 e 14.

na região entre $2\theta = 22,5$ e 25° . Conforme a condição em que se realizou a síntese, se observa variações na intensidade destes picos e também na cristalinidade da amostra, conforme pode ser visto na Tabela 4.2. Nas amostras 4 e 14, além do padrão característico da zeólita, se observa também a presença de dois picos pertencentes à fase cristalina do quartzo em $2\theta = 20,9$ e $26,7^\circ$. A presença desta fase na estrutura do material, teve impacto sobre a sua cristalinidade, reduzindo-a.

Para a identificação da influência dos fatores sobre a cristalinidade do material, uma análise de variância (ANOVA) foi realizada. O resultado da ANOVA para a cristalinidade como variável de resposta do planejamento experimental é apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: ANOVA para a cristalinidade das amostras sintetizadas.

Fatores	Soma Quadrática SQ	Graus de Liberdade GL	Média Quadrática MQ	F	p
N (L)	4452,22	1	4452,21	64,12	0,015
N (Q)	1753,73	1	1753,72	25,25	0,037
Temperatura ($^\circ$ C)(L)	3872,64	1	3872,63	55,77	0,017
Temperatura ($^\circ$ C)(Q)	1955,84	1	1955,84	28,16	0,033
Tempo (h)(L)	2353,86	1	2353,85	33,90	0,028
Tempo (h)(Q)	868,92	1	868,91	12,51	0,071
N x Temperatura	192,31	1	192,30	2,76	0,237
N x Tempo	16,76	1	16,76	0,24	0,671
Temperatura x Tempo	1606,56	1	1606,56	23,13	0,040
Falta de ajuste	1222,58	5	244,51	3,52	0,235
Erro Puro	138,87	2	69,43		
Total	16833,15	16			

Ajuste do modelo	SQ	GL	MQ	F	F_{tab}
Regressão	15471,70	9	1719,08	8,84	3,68
Resíduo	1361,45	7	194,50		

Ajuste significativo - $F > F_{tab}$
 Coef. de determinação - $R^2 = 91,9\%$

Os termos linear e quadrático da temperatura e conteúdo de *template* (N), bem como, o termo linear do tempo e o efeito combinado temperatura x tempo se mostraram estatisticamente significativos (p-valor < 0,05). As variâncias associadas aos demais efeitos combinados e à falta de ajuste se mostraram não significativos. O modelo ajustado

tado apresentou coeficiente de determinação de 91,9%. A partir do teste F, se observou que o modelo é representativo uma vez que F calculado para a regressão foi maior que F_{tab} , indicando que o modelo representa bem os dados experimentais. A superfície de resposta e as curvas de nível para o conteúdo de *template* e temperatura sobre a cristalinidade das amostras podem ser visualizadas na Figura 4.3, que apresenta as curvas obtidas para 48 h de cristalização.

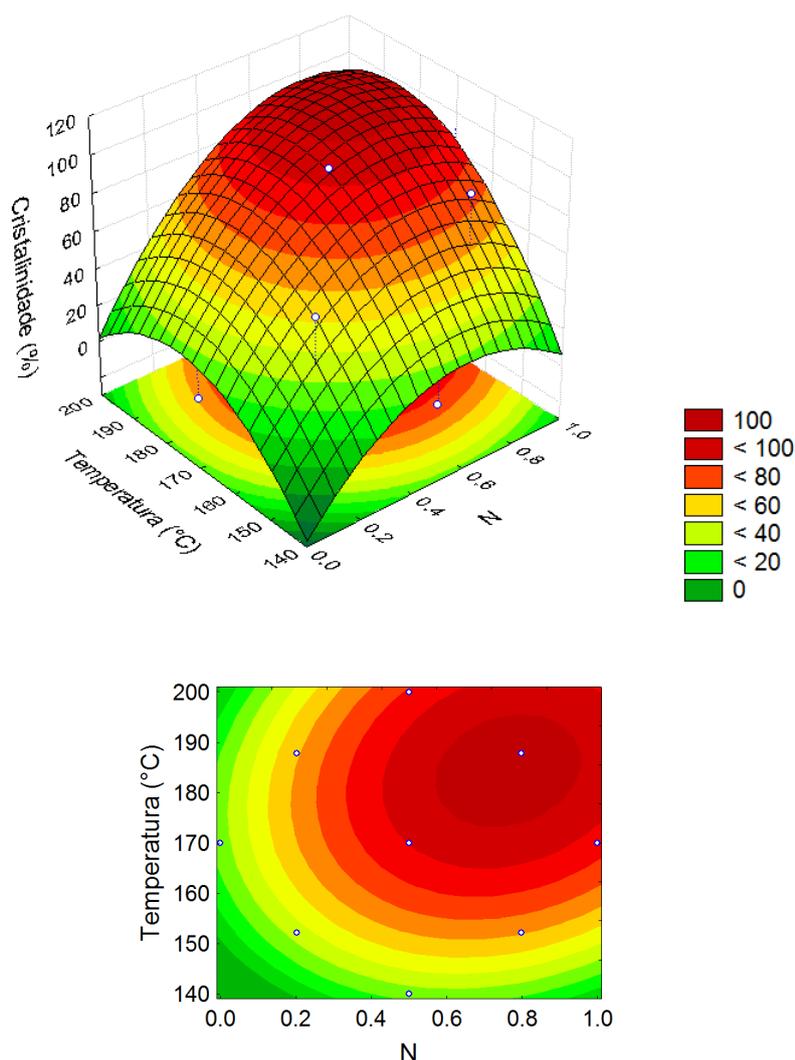


Figura 4.3: Superfície de resposta para a cristalinidade. Efeito da variação em N e na temperatura para 48 h de cristalização das amostras.

Os efeitos linear e quadrático de N e da temperatura sobre a cristalinidade são observados através da superfície de resposta da Figura 4.3. Para um período de cristalização de 48 h, se observa um máximo na região entre 0,6 e 0,9 para N e entre 180

e 190°C para a temperatura, intervalo no qual estatisticamente se produz um material com máxima cristalinidade, sem que haja a formação de fases distintas às da zeólita ZSM-5. A análise das curvas de nível permite identificar que é possível reduzir o conteúdo de *template* no hidrogel de $N = 1$ para 0,5 sem que haja qualquer perda na cristalinidade, para síntese com cristalização de 48h a 170°C.

O efeito do conteúdo de *template* pode ser analisado tomando como referência as amostras 2 e 6, onde é possível observar que o aumento no conteúdo de *template* de $N = 0,2$ para 0,8, favorece a cristalização da zeólita. Até mesmo para as amostras 1 e 5, sintetizadas nos níveis inferiores de tempo e temperatura de cristalização do planejamento fatorial, é possível observar a contribuição deste parâmetro através do surgimento de picos característicos na amostra 5. O efeito quadrático de N pode ser observado a partir das amostras 9, 10 e PC (média das repetições no ponto central - Exp. 15, 16 e 17). Para a amostra sem *template* (Exp. 9) se obteve material completamente amorfo. Já para as amostras 10 e PC, se observa que o aumento de 0,5 para 1 em N não provoca alteração significativa na cristalinidade do material, como constatado anteriormente através da análise das curvas de nível.

A comparação entre as amostras 4 e 8, sintetizadas no limite superior de temperatura e tempo de cristalização para o planejamento fatorial, permite observar que condições extremas de temperatura e tempo associadas a um reduzido conteúdo de *template* favorecem a formação da fase quartzo (amostra 4). Na amostra 8, que possui elevado conteúdo de *template*, apenas se observa a presença de picos característicos da ZSM-5.

O efeito da temperatura sobre a cristalinidade pode ser observado ao comparar as amostras 1 e 2 ou 5 e 6, que diferem apenas na temperatura de cristalização. Em ambos os casos, o aumento da temperatura favoreceu a formação da estrutura da zeólita, elevando de forma bastante significativa a cristalinidade das amostras 2 e 6. Quando são comparadas as amostras 7 e 8, que possuem um elevado conteúdo de *template* combinado a um tempo de cristalização também elevado, não se observa diferença significativa na cristalinidade das amostras sintetizadas, indicando que o efeito da temperatura é atenuado quando se trabalha nos limites superiores do planejamento fatorial para as demais variáveis.

O efeito quadrático da temperatura pode ser observado através das amostras 13, 14 e PC, as quais foram sintetizadas nas temperaturas de 140, 170 e 200°C. A amostra 13 foi sintetizada no limite inferior de temperatura de cristalização e o resultado foi a obtenção de um material totalmente amorfo. A elevação da temperatura para 170°C favoreceu a formação da estrutura da zeólita permitindo a obtenção de um material com elevada cristalinidade, i.e. 92% para PC. Com a elevação da temperatura para 200°C ocorreu a formação de quartzo como uma das fases cristalinas do material. Com isso houve redução na fração cristalina de zeólita, remetendo a uma cristalinidade de 75% para a amostra 14, sintetizada no limite superior de temperatura.

A superfície de resposta e as curvas de nível para o conteúdo de *template* e tempo de cristalização sobre a cristalinidade das amostras podem ser visualizadas na Figura 4.4. As curvas apresentam os resultados para a temperatura de cristalização de 170°C.

Os efeitos linear e quadrático de N e do tempo sobre a cristalinidade são observados através da superfície de resposta da Figura 4.4. Para uma temperatura de cristalização de 170°C, se observa um máximo na região entre 0,6 e 0,9 para N e entre 52 e 65 h para o período de cristalização, intervalo no qual estatisticamente se produz um material com máxima cristalinidade, sem que haja a formação de fases distintas à da zeólita HZSM-5.

O efeito do tempo de cristalização sobre a cristalinidade das amostras pode ser analisado através das amostras 1 e 3 ou 5 e 7, sintetizadas nas mesmas condições de temperatura e conteúdo de *template*, diferindo apenas no tempo de cristalização. Em ambos os casos, o aumento no tempo de cristalização favoreceu a formação da estrutura cristalina da zeólita. Os resultados também parecem indicar que o aumento no conteúdo de *template*, favorece a formação da estrutura do material através da elevação da taxa de cristalização, o que permite a obtenção de um material mais cristalino para a amostra 7 quando comparada a amostra 3. Quando são comparadas as amostras 6 e 8, que possuem um elevado conteúdo de *template* combinado a uma temperatura de cristalização também elevada, não se observa diferença significativa na cristalinidade das amostras sintetizadas, indicando que o efeito do tempo de cristalização, as-

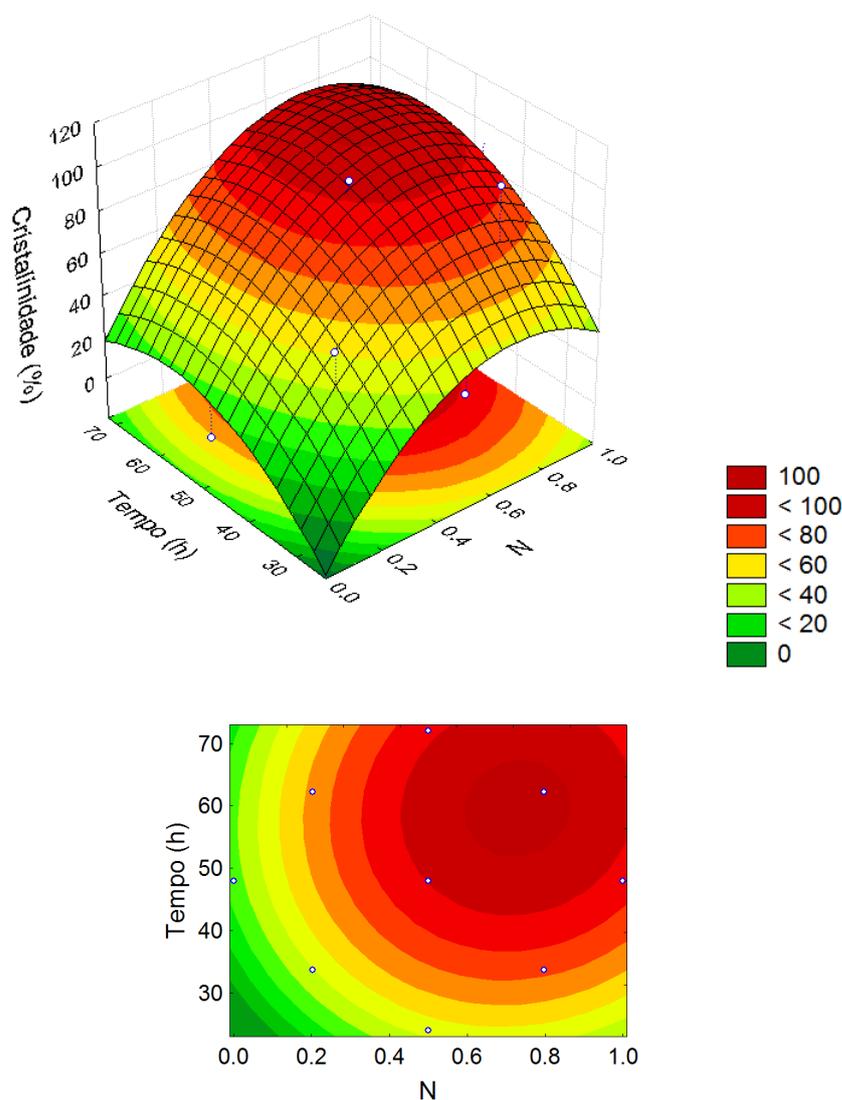


Figura 4.4: Superfície de resposta para a cristalinidade. Efeito da variação em N e no tempo para cristalização conduzida na temperatura de 170°C.

sim como o da temperatura, é atenuado quando se trabalha nos limites superiores do planejamento fatorial para as demais variáveis.

O efeito quadrático do tempo de cristalização pode ser observado através das amostras 11, 12 e PC, as quais foram sintetizadas, respectivamente, por 24, 72 e 48 horas. Na condição intermediária (PC) se obteve uma maior cristalinidade para o material. A amostra sintetizada no limite inferior de tempo de cristalização (Exp. 11) resultou em um material com fase amorfa significativa, porém com a presença dos principais picos característicos da zeólita HZSM-5. No outro extremo (Exp. 12), se produziu uma zeólita com 77% de cristalinidade, sem a presença da fase quartzo. Esta

amostra, quando comparada à amostra 14, permite concluir que a temperatura, muito mais que o tempo de cristalização, é responsável pela formação da fase quartzo no material.

A superfície de resposta e as curvas de nível para o par temperatura e tempo de cristalização sobre a cristalinidade das amostras podem ser visualizadas na Figura 4.5. As curvas apresentam os resultados para $N = 0,5$. Um perfil mais alongado é observado para estas variáveis, onde se observa uma relação inversamente proporcional

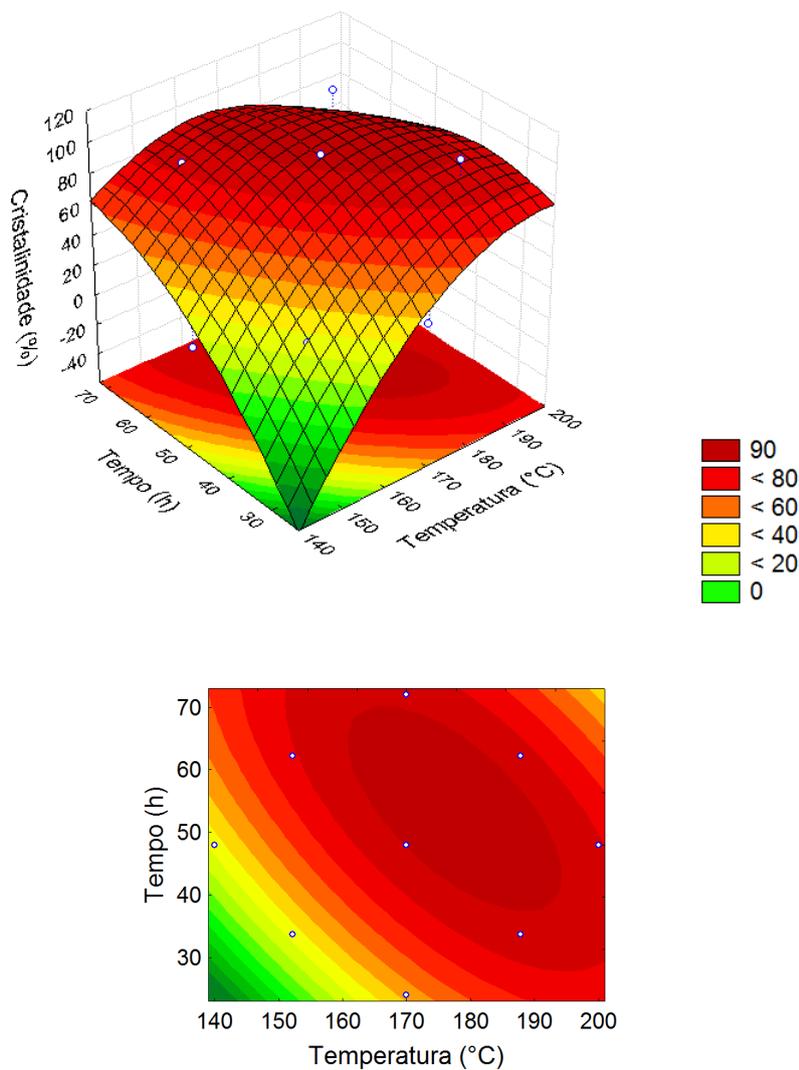


Figura 4.5: Superfície de resposta para a cristalinidade. Efeito da variação no tempo e na temperatura de cristalização para um conteúdo de templete $N = 0,5$.

entre temperatura e tempo. Na região de mais baixas temperaturas esta relação é linear e, à medida que se aumenta a temperatura, um leve efeito quadrático é observado. As curvas de nível para $N = 0,5$ mostram uma região de máximo bastante ampla, com possibilidade de obtenção de material com elevada cristalinidade (acima de 80%) para temperaturas acima de 152°C e tempo de cristalização acima de 30 horas.

Para uma melhor visualização das condições ótimas de síntese, a Figura 4.6 apresenta as regiões ótimas para a etapa de cristalização. As regiões apresentadas na figura correspondem a um material com cristalinidade superior a 80% obtido para os diferentes teores de *template* aplicados neste estudo.

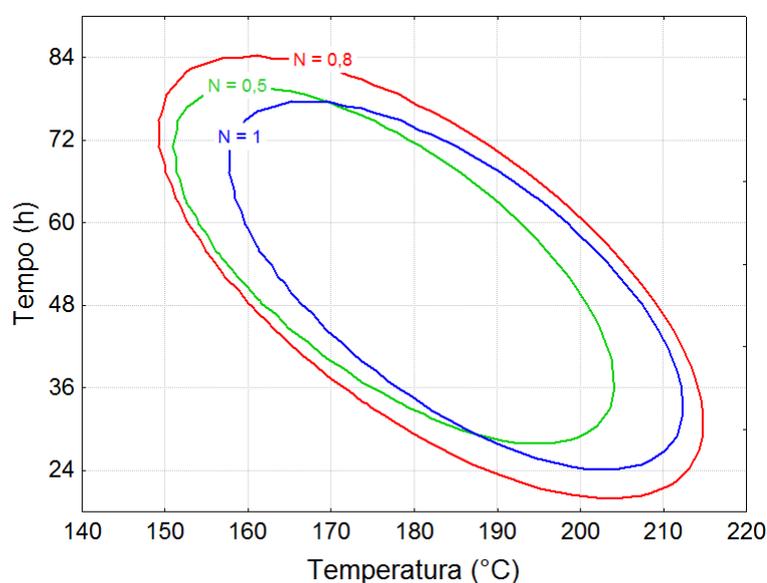


Figura 4.6: Região ótima de temperatura e tempo de cristalização para a síntese.

Conforme se pode observar na Figura 4.6, o uso de $N = 0,8$ amplia a região ótima para a síntese da zeólita ZSM-5 de forma a englobar as regiões ótimas das demais condições. Se o objetivo é reduzir o tempo de síntese, a melhor abordagem seria o uso de temperaturas na faixa entre 200 e 210°C e $N = 0,8$. Já quando o objetivo é a redução do conteúdo de *template*, a melhor condição de cristalização seria na faixa entre 180 e 200°C com tempo variando entre 30 e 48 horas.

4.3.3 Avaliação do conteúdo de *template*

Os resultados de difração de raios-X para os materiais obtidos sem o uso de *template* é apresentado na Figura 4.7, na qual também é apresentado o padrão de difração da amostra 14 do planejamento de experimentos (Figura 4.7b), a qual foi sintetizada com $N = 0,5$, nas mesmas condições de temperatura e tempo.

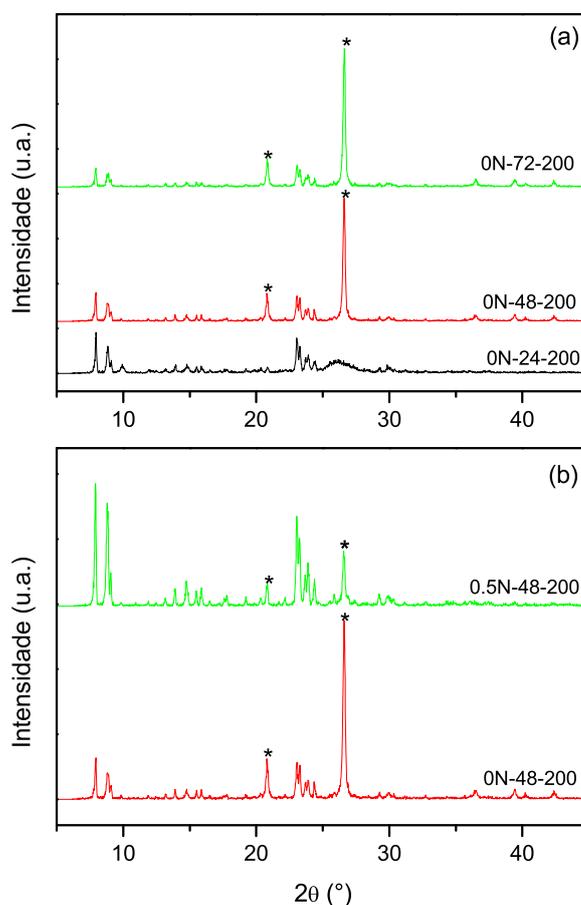


Figura 4.7: Padrão de difração das amostras sintetizadas sem *template*. A fase quartzo é indicada por um * na figura.

Conforme se observa na Figura 4.7a, com 24 horas de síntese, se observa a formação de um pico alargado na região entre $2\theta = 25$ até 28. Este pico evolui nas próximas 24 horas, de forma a suprimir completamente a formação da estrutura da zeólita HZSM-5 na amostra autoclavada por 48 horas. As fases cristalinas características da zeólita permanecem praticamente inalteradas, contudo, se observa intensos picos em

$2\theta = 20,9$ e $26,7^\circ$, característicos do quartzo. Após 72 horas de cristalização, se observa uma pequena redução na intensidade das fases pertencentes a zeólita e consequente elevação da intensidade dos picos referentes ao quartzo. Este resultado é um indicativo de que nesta condição, um período de cristalização ainda mais longo, levaria ao consumo total da sílica para a formação de quartzo.

A adição de $N = 0,5$ de *template* na síntese permite a obtenção de um material mais cristalino, com menor quantidade da fase quartzo na sua estrutura. Esses resultados indicam que a presença do *template* como direcionador de estrutura da zeólita é de grande importância quando a síntese é conduzida em condições de temperatura mais elevadas e, nestes casos, o uso de uma maior quantidade de *template* é desejável.

4.4 Conclusões

Neste trabalho foi feita uma análise sistemática da influência do conteúdo de *template*, tempo e temperatura de cristalização sobre a síntese da zeólita ZSM-5. Os resultados para o planejamento de experimentos permitiram identificar, para diferentes conteúdos de *template*, as melhores condições de temperatura e tempo de cristalização para a obtenção de material cristalino. A redução na quantidade de *template* utilizada em até 50% (redução de $N = 1$ para 0,5) é possível, sem que haja redução na cristalinidade da zeólita. Abaixo deste valor, são observadas perdas significativas na cristalinidade e a formação de quartzo como fase predominante nos casos em que o baixo conteúdo de *template* é combinado a uma etapa de cristalização em temperatura elevada. Os resultados ainda mostram que uma redução significativa no tempo integral de síntese pode ser obtida pela exclusão da etapa de envelhecimento. Adicionalmente, se observou que o tempo de cristalização da zeólita pode ser reduzido à metade (de 48 para 24 horas), sem que haja diminuição na cristalinidade, se a cristalização for conduzida na faixa de temperaturas entre 200 e 210°C, com elevado conteúdo de *template* ($N = 8$).

Capítulo 5

Effect of Silicon Source and Crystallization Time on the Properties of ZSM-5 for Catalytic Pyrolysis of Tetrahydrofuran

*Abstract*¹: Samples of ZSM-5 catalyst were synthesized using different silicon sources and crystallization times. The samples were characterized by surface area measurements, XRD, and NH₃-TPD. The catalysts were evaluated for their activity in catalytic fast pyrolysis experiments using tetrahydrofuran (THF) as a model compound of cellulosic biomass. The spent catalysts were characterized by TPO analysis. The results show that the crystallization time and silicon source affect the crystallinity and acidity of the catalyst, indicating the existence of an optimal synthesis condition for each silicon source to obtain ZSM-5 with suitable properties for THF pyrolysis. A high content of acid sites with moderate strength was observed to promote the production of aromatic products, leading to a smaller decrease in the activity and selectivity of the catalyst. In contrast, greater number of strong acid sites promotes fast deactivation of the catalyst and a sharp decrease in selectivity due to hard coke deposition on the catalyst surface.

¹Submitted for publication.

5.1 Introduction

Catalytic fast pyrolysis (CFP) is a thermochemical process in which solid biomass is directly converted into liquid fuels and chemicals. This process involves the fast heating of biomass under inert atmosphere, up to 700°C, in the presence of a catalyst (BRIDGWATER, 2012; CARLSON *et al.*, 2008). The catalyst is responsible for the elimination and modification of unwanted compounds, reducing the oxygen content and increasing the hydrogen to carbon ratio of final products (DICKERSON; SORIA, 2013; PEREGO C., 2011; RINALDI; SCHUTH, 2009). Due to the convenience of its use, commercial catalysts have been used for biomass pyrolysis and product upgrading (ADJAYE; BAKHSHI, 1995a; ADJAYE; BAKHSHI, 1995b; BRIDGWATER, 2012; CARLSON *et al.*, 2009a). However, as it is now known, the use of commercial catalysts is far from solving the problem of biomass conversion to liquid fuels, and improvements in catalyst activity, selectivity and stability are essential for surpassing the technological challenge of biomass utilization (PEREGO C., 2011). The development of solid catalysts for this process has been addressed in recent studies (DICKERSON; SORIA, 2013; PEREGO C., 2011) concerned with the main challenges facing the biomass conversion to fuels.

Most of the current work in CFP is focused on the improvement of the pyrolysis conditions (e.g. temperature, heating rate and catalyst to biomass ratio) (LAPPAS *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2009a), investigation of CFP viability using different sources of biomass (CAMPANELLA; HAROLD, 2012; CARLSON *et al.*, 2010; MURATA *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2009b) and comparison of product yields using different catalysts (CARLSON *et al.*, 2009a; LAPPAS *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2009a; AHO *et al.*, 2008; CAMPANELLA; HAROLD, 2012; FABBRI *et al.*, 2007; NEUMANN; HICKS, 2012). In this regard, recent studies showed that several zeolite catalysts are capable of increasing biomass conversion and product quality, being the commercial ZSM-5 zeolite the most effective in the production of aromatic compounds (CARLSON *et al.*, 2008; CARLSON *et al.*, 2009a; JAE *et al.*, 2011; PEREGO C., 2011; ZHANG *et al.*, 2011). However, due to the ZSM-5 high acidity, the biomass conversion typically produces large amount of coke as by-product, which results in catalyst deactivation (CARLSON *et al.*, 2011; SAHOO *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2011). In an attempt to improve the ZSM-5 activity, some catalyst modifications have been proposed. The introduction of metals

by ion exchange (BISCARDI; IGLESIA, 1999; BISCARDI *et al.*, 1998; CAMPANELLA; HAROLD, 2012; CHENG *et al.*, 2012a) and impregnation (CHENG *et al.*, 2012a; CHOUDHARY *et al.*, 2000; FANCHIANG; LIN, 2012; PARK *et al.*, 2012) of commercial ZSM-5 have been explored to improve the ZSM-5 performance. In these studies, it was observed that the improvement in catalytic performance of modified ZSM-5 is mostly related to the reduction in acidity as a result of a decrease in the number of Brønsted acid sites. Other possibility for obtaining a catalyst with reduced acidity is by synthesis of ZSM-5 zeolite, where several parameters can be used to control important properties that affect activity and shape selectivity of the final zeolite. The more extensively studied variables for the synthesis of zeolites include the i) Si/Al ratio; ii) silicon source; iii) solvent and template for structure directing; and iv) crystallization time and temperature (GHIACI *et al.*, 2004; JANSEN, 1991; ZHANG *et al.*, 2012).

Although CFP has been widely studied in the past few years, little research has been done to identify how the properties of the catalyst, such as acidity, crystallinity and the shape-selective transport and adsorption, affect the biomass fast pyrolysis reaction and its product distribution (NEUMANN; HICKS, 2012). In an attempt to address this gap in CFP research, model compounds reactions have been studied for better understanding the chemistry of CFP and several biomass-derived feedstock have been tested (CHENG; HUBER, 2012; CHENG; HUBER, 2011; GRANDMAISON *et al.*, 1990; ZHU *et al.*, 2010; FANCHIANG; LIN, 2012; ZHANG *et al.*, 2011; HOANG *et al.*, 2010). For cellulosic materials, furanic compounds were found to act as reaction intermediate compounds (CARLSON *et al.*, 2011; CHENG; HUBER, 2011), and have been used as model compounds for biomass. According to Huber and co-workers (JAE *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2012b; FOSTER *et al.*, 2012), these oxygenated intermediates can be converted on the catalyst surface, producing aromatics and olefins through a series of decarbonylation, decarboxylation, dehydration, and oligomerization reactions, resulting in a decrease in the oxygen content of the products.

The purpose of this work is to understand how different synthesis conditions affect the final ZSM-5 properties and establish a correlation between these properties and catalyst activity and selectivity for the production of gasoline-range aromatics by CFP. In this work, ZSM-5 samples were synthesized using different silicon sources and crystallization times. The influence of these parameters over the surface area, crys-

tallinity and acidity of the resulting catalysts was evaluated. CFP experiments were performed using tetrahydrofuran (THF) as a model compound of cellulosic biomass.

5.2 Experimental

5.2.1 Catalyst Synthesis

The catalysts were synthesized under hydrothermal conditions by adapting the methodology described by Ghiaci *et al.* (2004), using n-butylamine (Vetec) instead of TPABr as structure-directing template. The molar ratio of the batch composition was $30\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2200\text{H}_2\text{O}$, and the template to SiO_2 ratio was 0.10. Samples were synthesized using sodium silicate solution (Merck) or sodium metasilicate (Fluka) as silicon source and different crystallization time was also evaluated. Table 5.1 summarizes the samples studied in this work.

The hydrogel was obtained by dissolving hydrated aluminum sulfate (Riedel) and sodium chloride (Vetec) in water and slowly mixing the organic template and silicon source. The mixture pH was adjusted to 3 by adding sulfuric acid (Vetec), and then it was stirred for 1h to obtain a homogeneous gel. After that, the pH was adjusted to 9 by addition of sodium hydroxide (Vetec) and the hydrogel was transferred into a 70mL autoclave. The autoclave was kept at 110°C for 2h for aging and, subsequently, the temperature was increased to 230°C and kept for 6 or 20h for crystallization. The solid sample was vacuum filtered and washed, dried overnight in an oven at 80°C and calcined in a flow reactor at 600°C for 6 h under air flow. To obtain the acidic form of the catalyst, the sample was ion-exchanged with ammonium nitrate solution at 80°C

Table 5.1: Crystallinity, surface area and pore volume of the synthesized samples.

Sample	Silicon source	Crystallization time (h)	Crystallinity ^a (%)	Pore Volume (cm^3g^{-1})	Surface Area (m^2g^{-1})		
					Micropore	External	BET
S-6	Sodium silicate	6	38	0.05	71	25	96
S-20	Sodium silicate	20	100	0.17	254	85	339
M-6	Sodium metasilicate	6	68	0.10	155	48	203
M-20	Sodium metasilicate	20	92	0.14	213	77	290

^aSample S-20 was used as the reference for relative crystallinity.

under constant stirring for 2h. The sample was then filtered, washed with distilled water and dried at 80°C. The sample was then calcined under air flow at 600°C for 2h.

5.2.2 Characterization

The surface area and pore volume of the catalysts were measured using nitrogen adsorption at liquid nitrogen temperature using a Micromeritics surface area analyzer (ASAP model 2020). The samples were submitted to a thermal treatment at 150°C under vacuum for 14h prior to analysis. The specific surface area was determined by the Brunauer-Emmett-Teller method (BET), and the total pore volume was determined from the single point adsorption and desorption isotherms at a partial pressure of $P/P_0 = 0.97$.

X-ray powder diffraction patterns were recorded on a Philips X'Pert MPD diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation and a graphite filter over a 2θ range from 5 to 45°. The D 5758 test method (*Integrated Peak Area Method*, ASTM) was used to determine the relative crystallinity of the zeolite samples.

The distribution of acid sites was measured using ammonia temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD). Prior to the analysis, the calcined samples were subjected to thermal treatment at 250°C under helium flow for 30min and then cooled to 100°C. The ammonia adsorption was carried out at 100°C using a mixture containing 5 vol% of ammonia in helium for 30min at a flow rate of $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. After adsorption, the system was purged for 30 min using $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of pure helium. The desorption profiles were recorded using a thermal conductivity detector (TCD) from the adsorption temperature to 600°C, using a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and a helium flow rate of $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

The spent catalysts were characterized by temperature-programmed oxidation analysis (TPO). The TPO with differential thermal analysis (DTA) was performed using a thermobalance (TA Instruments SDT-Q600) under air flow with a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to a final temperature of 800°C.

5.2.3 Pyrolysis of Tetrahydrofuran

Catalytic pyrolysis experiments were performed in a continuous flow fixed bed quartz reactor at 500°C. The tetrahydrofuran (THF) was fed by a syringe pump (KD Scientific) and then mixed with the carrier gas (nitrogen). The flow of nitrogen was adjusted by a mass flow controller (Sierra Instruments). The feed weight hourly space velocity was maintained constant at 2.5 h⁻¹. The products were analyzed using an on-line gas chromatograph equipped with FID and TCD detectors (Varian 3600CX) and using a Porapak Q column and nitrogen as the carrier gas.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Characterization of the catalysts

The surface area and pore volume of the samples are presented in Table 5.1. The surface area increases with increasing synthesis time for both silicon sources. When comparing samples S-6 and S-20, both synthesized using sodium silicate, it is seen that the increase in crystallization time promotes the formation of micropores, which significantly increases the surface area and pore volume of the sample. A less noticeable increase in the surface area was observed for samples M-6 and M-20, which were both synthesized using sodium metasilicate as silicon source.

The X-ray diffraction patterns of the zeolite samples are shown in Figure 5.1. All samples presented reflections at 8.0, 8.9, 23.1, 23.4, 24.0 and 24.5° corresponding to the diffraction pattern of ZSM-5. The presence of a shoulder at 2 θ from 15 to 30° in sample S-6 indicates the presence of an amorphous phase of silica. The additional peaks at 2 θ = 20.9 and 26.7° in sample M-20 indicate the formation of quartz. Relative crystallinity increases with increasing autoclavation time using either source of silicon (Table 5.1). Considering samples synthesized from sodium silicate, S-6 and S-20, it is seen from Figure 5.1 that the increase in autoclavation time from 6 to 20h favors the formation of the zeolite framework, producing a very crystalline sample after 20h of synthesis. Furthermore, the presence of an amorphous fraction in sample S-6 indicates that 6h

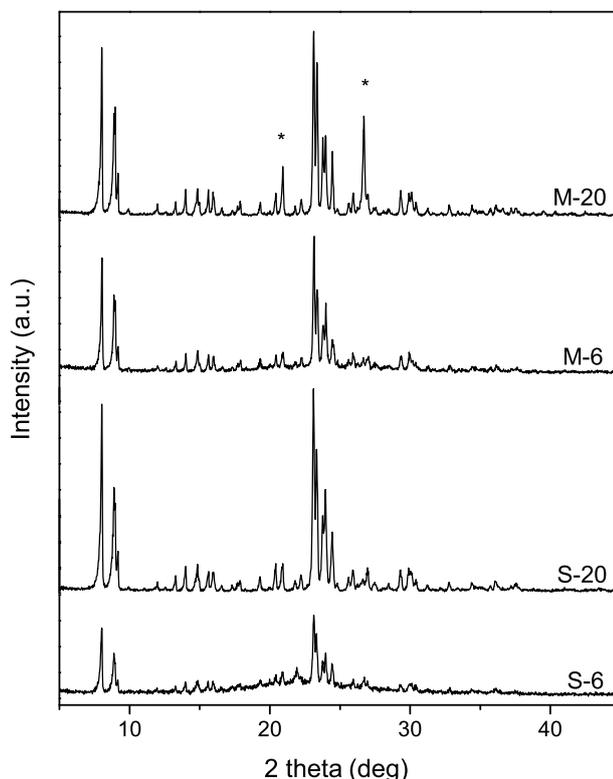


Figure 5.1: X-ray diffraction patterns for synthesized catalysts. Quartz phase is indicated by * for sample M-20.

was not enough for the synthesis to go to completion, resulting in a sample with very low crystallinity. The increase in autoclavation time also increased the crystallinity of the samples synthesized using sodium metasilicate, M-6 and M-20. These results are in agreement with the samples surface area.

Sample M-6, synthesized with sodium metasilicate, shows higher crystallinity and nearly double the intensity at $2\theta = 23.1^\circ$ than the sample S-6. Moreover, sample M-6 shows no peaks from other crystalline phase or the presence of amorphous material. This result indicates that there is an increase in the crystallization rate when using sodium metasilicate as silicon source and explains the higher crystallinity of sample M-6 when compared to sample S-6. This faster crystallization rate can possibly lead to the formation of another phase (quartz) during autoclavation times greater than 6h, explaining the results obtained for sample M-20, that presents lower crystallinity than sample S-20, as a result of quartz formation (evidenced by peaks at 20.9 and 26.7, indicated by * in Figure 5.1).

The ammonia desorption profiles are shown in Figure 5.2, in which is possible to observe the distribution of acid sites strength of the samples. The peak centered at approximately 240°C corresponds to weakly adsorbed ammonia, characteristic of Lewis acid sites. The peak centered at approximately 470°C indicates the presence of more strongly adsorbed ammonia, characteristic of Brønsted acid sites. Sample M-20 exhibits the greatest amount of both weak and strong acid sites, followed by samples S-20 and M-6. Sample S-6 showed no acid sites. Considering samples M-6 and M-20, it can be seen that the increase in autoclavation time contributes to the formation of acid sites. These results demonstrate that samples with well-defined zeolite framework also present acid sites, which is well established in the literature (KATADA *et al.*, 2010; MAKOWSKI *et al.*, 2013; NICOLAIDES *et al.*, 2002).

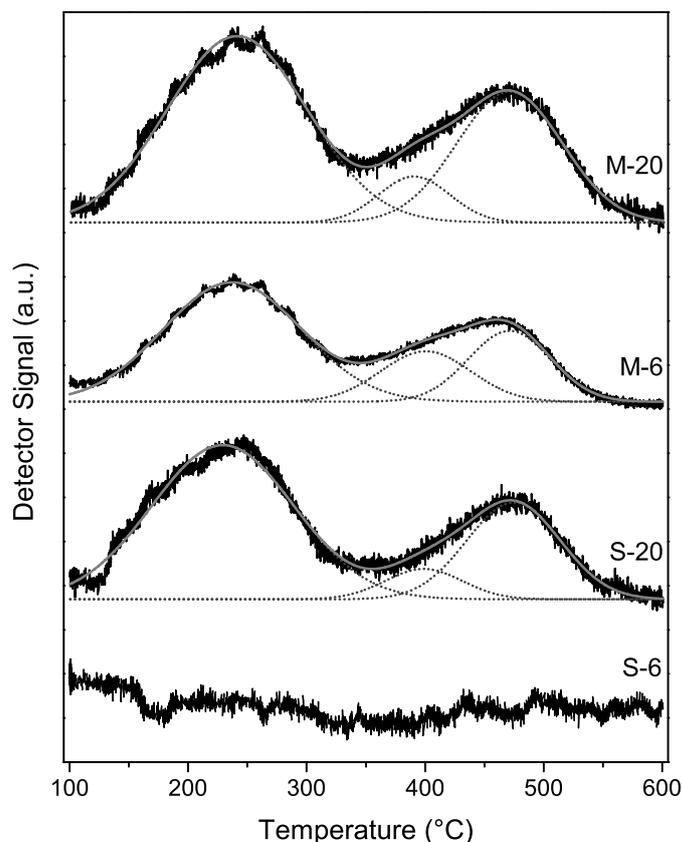


Figure 5.2: NH₃-TPD for the synthesized catalysts and deconvolution of the desorption profiles.

Deconvolution of the desorption profiles shows that they are composed of three peaks, as seen in Figure 5.2. The additional peak occurs at intermediate temperatures (approximately 400°C) and can be related to acid sites of medium strength (MASIERO *et al.*, 2009). Regardless of the sample, the maximum temperature (T_{max}) for each peak is approximately the same, indicating that the acid strength of each type of acid site is similar for all samples. As shown in Table 5.2, the first peak presents a maximum between 229 and 241°C and is attributed to the weak acid sites. The second peak has maximum between 391 and 400°C and represents sites of moderate acid strength. The third peak occurs between 471 and 475°C and is related to strong acid sites.

Table 5.2: Deconvolution data for the acidity of the samples.

Sample	T_{max}^a (°C)			Relative Peak fraction (%)			Total Acid Sites (a.u.)
	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd	
S-6	-	-	-	-	-	-	-
S-20	229	399	475	65.7	7.0	27.3	799
M-6	237	400	471	61.4	16.9	21.7	644
M-20	241	391	471	60.4	7.6	32.0	1034

^aTemperature of peak maximum.

The main difference observed between the samples is in the total amount and proportion of each type of acid site. As shown in Table 5.2, sample M-20 presents the largest quantity of acid sites among the samples as well as a greater proportion and absolute quantity of strong acid sites. The amount of acid sites decreased in the following order: M-20 > S-20 > M-6. Despite the lower acidity of sample M-6, a higher proportion and absolute amount of medium acid sites was observed for this sample. When comparing samples M-6 and M-20, it is seen that sample M-20 presents more strong acid sites (3rd peak) while sample M-6 shows more medium acid sites (2nd peak), thus indicating that sample M-20 has a higher acid strength than sample M-6. The comparison between samples S-20 and M-20 shows that S-20 has fewer strong and medium acid sites than M-20, thus presenting a lower acid strength. Furthermore, the proportion of weak acid sites appears to be similar for all samples.

5.3.2 Evaluation of catalytic activity for CFP

The activity of the synthesized catalysts was evaluated in CFP experiments performed at 500°C using THF as the reagent. The results for THF conversion are presented in Figure 5.3. To verify the influence of thermal conversion, the results for the conversion of THF without using catalyst were also included.

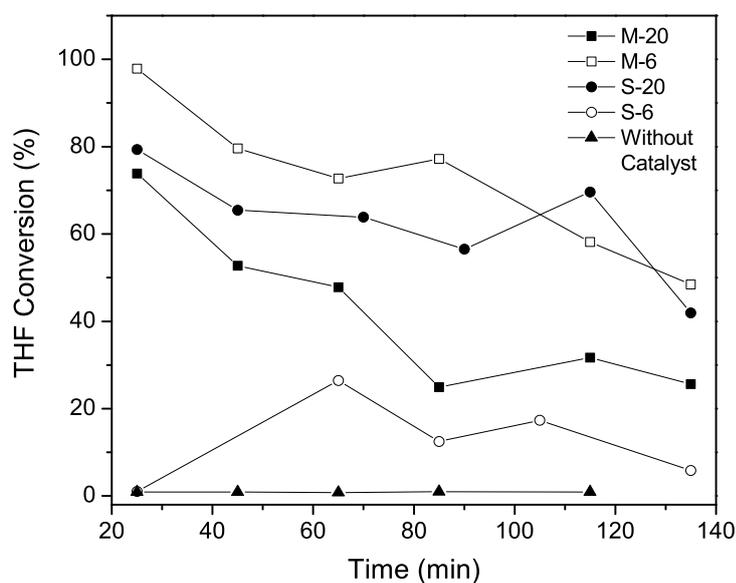


Figure 5.3: THF Conversion over time on stream.

The experiment carried out without catalyst resulted in a conversion of barely 1%, which is attributed to the high stability of the THF molecule and can be considered negligible. Sample M-6 showed the highest conversion among the samples. At the beginning of the reaction, this catalyst almost completely converts the THF. However, shortly after, an appreciable decrease in THF conversion rate was noticed and the conversion decreased to 50% at the end of the reaction due to catalyst deactivation. Similar results were obtained for samples S-20 and M-20, which also exhibit a significant decrease in activity, presenting conversions below 40% and 30% at the end of reaction, respectively. Sample S-6 led to a conversion of about 12%.

The products obtained in the reaction were classified as light (LC), intermediate (IC) and heavy compounds (HC). The LC and IC are derived from the cracking of the

THF molecule, whereas the LC are aliphatics in the range of C1 to C4 and the IC are oxygenated compounds. The HC are aromatics, obtained from the rearrangement of molecules to form compounds with a higher molecular weight than THF. Table 5.3 shows the average THF conversion and selectivity for usable carbon (HC + LC). As seen, sample S-6 shows greater selectivity for usable carbons, however due to its low conversion, the degree of oxygen removal from THF is very low for this sample. The best results were obtained for sample M-6 that presents high conversion (72.3%) and selectivity for usable carbon (76.1%), resulting in a significant reduction in oxygenated compounds. Samples S-20 and M-20 were also effective in removing oxygen from THF, although the degree of removal was inferior mainly due to the lower THF conversion.

Table 5.3: THF conversion, product selectivity and coke amount after CFP experiments.

Sample	THF Conversion (average %)	Usable Carbon Selectivity ^a (average %)	Coke amount (mg.g _{cat} ⁻¹)
S-6	12.6	95.4	24
S-20	62.8	73.9	70
M-6	72.3	76.1	36
M-20	42.8	74.4	70

^aSelectivity for heavy and light compounds.

The selectivity for heavy compounds (HC) is presented in Figure 5.4. At the beginning of the reaction, greater selectivity for HC was observed for samples M-20 and S-20, being this result related to their high density of strong acid sites (Table 5.2). Despite the good conversion, these samples lose their selectivity for HC shortly after the beginning of the reaction. Towards the end, the average HC selectivity for samples M-20 and S-20 was approximately 2% as a result of catalyst deactivation by coke deposition. The decrease in selectivity during the reaction for sample M-6 (Figure 5.4) was observed to be significantly smaller than that of samples M-20 and S-20, showing a loss of only 5% in HC selectivity when compared to 25% and 10% for samples M-20 and S-20, respectively. This sample also showed slightly higher selectivity than M-20 and S-20 towards the end of reaction. Sample S-6 did not show selectivity for the production of heavy compounds. This sample was able to crack THF to produce light compounds, but only a small amount of THF was converted.

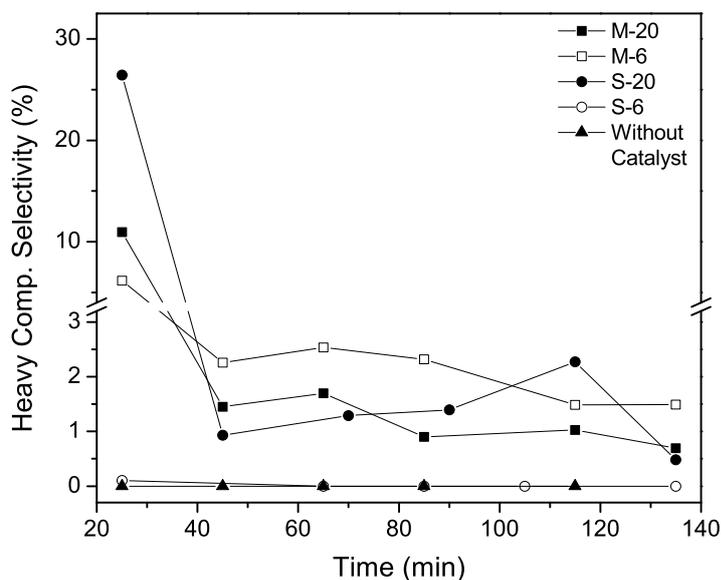


Figure 5.4: Selectivity for heavy compounds over time on stream.

The results of TPO as profiles of TG/DTG for the spent catalysts are shown in Figure 5.5, where three weight losses are observed. The first loss, observed for all samples below 150°C, is related to the loss of water and possibly to the oxidation of some adsorbed volatile compounds. The second event, at approximately 320°C, is only observed for sample S-6 and is related to the oxidation of soft coke (KARGE, 1991; MASIERO *et al.*, 2009). The third weight loss, at 600°C, is ascribed to the oxidation of hard coke formed at the strong acid sites in samples M-6, M-20 and S-20 (KARGE, 1991; LEE *et al.*, 2012; MAKOWSKI *et al.*, 2013; MASIERO *et al.*, 2009). As shown in Table 5.3, the coke content decreased in the following order: S-20 \cong M-20 > M-6 > S-6.

Sample M-6 showed higher THF conversion and lower coke deposition, with only 36 mg of carbon per gram of catalyst (Table 5.3). This result is ascribed to the lower amount of strong acid sites in this sample, resulting in a reduced formation of coke and consequently improving catalyst stability. The reduced activity of sample M-20 can be related to the presence of quartz or, more likely, to the high rate of coke deposition at the beginning of reaction, causing fast deactivation. Furthermore, M-20 has more than twice the amount of strong acid sites than M-6 (see Table 5.2), presenting higher coke deposition, in agreement with the higher rate of deactivation soon after the start of the reaction. The selectivity for HC is also affected by the sample acidity. The

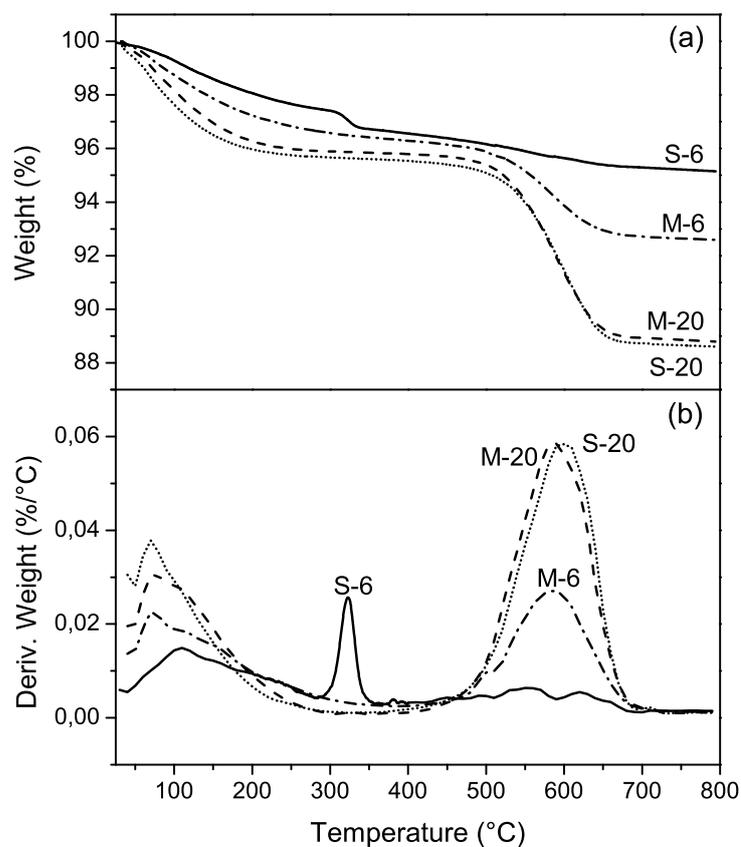


Figure 5.5: TPO profiles for the spent catalysts: a) weight losses and b) derivative weight.

results indicate that higher the amount of strong acid sites better the ability to produce aromatic compounds. Although, this also increases the rate of hard coke formation, thus decreasing the selectivity with time on stream. When comparing samples M-6 and M-20, it seems likely that the activity and HC selectivity are directly related to the moderate acidity of the samples since sample M-6 presented higher stability and average selectivity towards heavy compounds than sample M-20. This result suggests that the medium acid sites promote the production of heavy compounds with reduced coke formation, which increases the catalyst stability.

5.4 Conclusion

Characterization of the catalysts indicates that the crystallinity and acidity of the material depends on the crystallization time and silicon source. Sodium metasilicate

seems to increase the crystallization rate, producing a crystalline material after only 6h of autoclavation (sample M-6), while sodium silicate requires 20h to obtain a crystalline sample. With a longer crystallization time, the formation of quartz was observed for metasilicate, indicating that the optimum time to obtain highly crystalline ZSM-5 is in the range of 6 - 20h for this silicon source. Regardless of the silicon source, the increase in the autoclavation time was found to increase the sample crystallinity and acidity, leading to the formation of strong acid sites. Furthermore, the presence of acid sites with moderate strength was observed by deconvolution of the NH_3 -TPD desorption profiles.

The CFP results show good THF conversion for the samples, with the exception of sample S-6. The activity for CFP was found to be related to the acidity, and therefore to the crystallinity of the ZSM-5 samples. It does not appear to be affected by the surface area. The sample deactivation and sharp decrease in HC selectivity observed for samples S-20 and M-20 is ascribed to the deposition of hard coke on the catalyst surface due to the high content of strong acid sites in these samples. Sample M-6 showed the highest stability, selectivity and oxygen removal. This result is attributed to the moderate acidity of the sample, allowing the production of heavy compounds with lower coke formation.

Capítulo 6

The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5

*Abstract*¹: Catalytic fast pyrolysis (CFP) is a method for converting lignocellulosic biomass into renewable aromatics and olefins. Water is a byproduct of this reaction and is also present in the biomass feed. As the water partial pressure is increased from 0 Torr to 212 Torr, there is an increase in furan conversion from 43.8 to 84.8% over ZSM-5. The CO₂ and propylene yields also increase from 0.7 to 16.4 %C and 2.9 to 44.9 %C, respectively, as the water partial pressure increases. Water partial pressures in an industrial CFP reactor should be within the range of water partial pressures used in this study. These results demonstrate that the presence of water promotes hydrolysis reactions in the gas phase conversion of furanic pyrolysis vapors over zeolite catalysts.

¹Accepted for publication at *ChemCatChem*.

6.1 Introduction

Lignocellulosic biomass is an inexpensive and renewable feedstock that can be used to produce renewable fuels and chemicals (HUBER *et al.*, 2006; THILAKARATNE *et al.*, 2014). Several processes for biomass conversion are currently under development (HUBER *et al.*, 2006). One approach is catalytic fast pyrolysis (CFP) which converts lignocellulosic biomass into aromatics in a single-step reaction that uses zeolite catalysts (CARLSON *et al.*, 2011; CARLSON *et al.*, 2010; CARLSON *et al.*, 2009a; FRENCH; CZERNIK, 2010; PARK *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012) and a fluidized bed reactor (CARLSON *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012; KARANJKAR *et al.*, 2014). Previously, it has been reported (CARLSON *et al.*, 2010; CARLSON *et al.*, 2009a; CARLSON *et al.*, 2009b) that CFP of biomass first undergoes dehydration to produce anhydrosugars (such as levoglucosan), followed by dehydration, decarbonylation, and decarboxylation reactions, producing furanic intermediate species that are further converted into aromatic species through acid catalyzed reactions. Conversion of furans over HZSM-5 have been used as a model reaction for CFP of real biomass (CARLSON *et al.*, 2011; CHENG; HUBER, 2012; CHENG *et al.*, 2012b; CHENG; HUBER, 2011; CHENG *et al.*, 2012a; FANCHIANG; LIN, 2012; GRANDMAISON *et al.*, 1990; VAITHEESWARAN *et al.*, 2013) to attempt to elucidate the reaction chemistry. Water is a byproduct of the CFP process produced in the dehydration reactions. In addition water is present with the biomass and therefore fed into the process with the biomass. The objective of this paper is to study the effect of water on the CFP chemistry.

There are a few studies in the literature that have reported on the role of water in conversion of pyrolysis vapors over zeolite catalysts. Horne *et al.* (1997) examined the effect of co-feeding water (at a partial pressure of 74 Torr) with biomass during pyrolysis, and then upgrading the pyrolytic vapors over a bed of ZSM-5. The water was found to double the yields of all gaseous product species (CO, CO₂, H₂, methane and C₂-C₃ alkanes & olefins) at all temperatures investigated (400-550°C). The addition of steam to the catalytic pyrolysis of lipids produced by the algae *Chlorella pyrenoidosa* (the main fatty acids contained in this algae are oleic acid, linoleic acid, and palmitic acid) over ZSM-5 has been shown to shift product selectivity towards CO, CO₂, and C₂-C₄ olefins while decreasing selectivity towards alkanes and coke (DONG *et al.*, 2013).

6.2 Experimental Section

Reactions were performed in a continuous flow fixed bed reactor system capable of feeding a volatile reaction stream, as well as dripping a second reaction stream into the furnace over the catalyst bed. The catalyst was supported by a quartz frit inside a tubular quartz reactor. Reaction temperature was monitored by a thermocouple inserted inside the furnace into a well located in the quartz reactor immediate above and to the side of the catalyst bed. Both streams were fed using syringe pumps (Fisher, KDS100). Helium (Airgas, UHP 5.0 grade) was used as a carrier gas, controlled by mass flow controller (Brooks) set at $400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The catalyst used in all experiments was ZSM-5 (molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$; NH_4 form, obtained from Zeolyst International), calcined in situ with a heating rate of $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to 600°C for at least 3 hours before use under air (Airgas, industrial grade) at a nominal flow rate of $60\text{mL}/\text{min}$ (controlled by needle valve), purified by passing through a desiccant trap. The feed for the reactions was furan (99% purity, obtained from Sigma Aldrich; used without any modification). In-house deionized water was used as the aqueous feed. All reactions were performed at 600°C ; reaction time was 6 minutes.

Gaseous products were collected by gas bags and quantified by GC-FID/TCD (FID column: Restek, Rtx-VMS $40\text{m} \times 0.25\text{mmID} \times 1.4\mu\text{m}$; TCD column: Supelco Analyticals, 80/100 Hayesep D $30\text{ft} \times 1/8\text{in} \times 2.1\text{mm}$). Coke content was determined by combusting residual carbon and passing combustion products over a 13% CuO on Al_2O_3 (Sigma-Aldrich) converter to convert any CO to CO_2 . The CO_2 was captured by the Ascarite (NaOH supported on silica, obtained from Sigma Aldrich) trap. Coke content was calculated from the mass difference of the Ascarite trap. No liquid products were recovered.

Conversion was calculated based on the moles of furan present in the feed minus the moles of furan detected at the reactor effluent. Yield was calculated based on the amount of carbon present in the product species divided by the amount of carbon present in the furan feed. Selectivity was calculated based on the amount of carbon present in a product species divided by the amount of carbon present in all product species of that type.

6.3 Results and Discussion

Table 6.1 and Figure 6.1a-c show the effect of increasing the water partial pressure for furan conversion over ZSM-5 at 600°C. These experiments were done by co-feeding water and furan over a ZSM-5 catalyst (H-form, obtained from Zeolyst, Inc.; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). As shown in Figure 6.1a the furan conversion increased with increasing water partial pressure. The CO_2 and propylene yields also increased with increasing water partial pressure as shown in Figure 6.1b and c. These results show that increasing the water partial pressure increases the overall furan conversion and that water promotes the hydrolysis of furan to CO_2 and propylene. Water therefore has a very important role in CFP.

The product yields and selectivities for individual species are shown in Table 6.1. The results obtained in the absence of a water co-feed are comparable to those that have been reported previously under similar reaction conditions (CHENG; HUBER, 2012; CHENG; HUBER, 2011). The overall aromatic yield decreased with increasing water partial pressure. The yield of CO and coke did not change with increasing water partial pressure. The increase in olefin yield is almost entirely due to the increase in propylene. The toluene and xylene selectivity increases with water partial pressure. Cheng and Huber (2012) have previously shown that toluene can be produced from a reaction of furan with propylene by Diels-Alder condensation in the vapor phase over ZSM-5 (CHENG; HUBER, 2012). These authors also showed a decrease in the selectivity towards heavier aromatics (e.g. styrene, ethylbenzene, indene, naphthalene) when propylene was co-fed with furan at a propylene to furan molar ratio of 2.4:1. The increase in the toluene and xylene selectivity is probably related to an increase in the propylene concentration that is produced by the hydrolysis of furan with water. The yield of the polycyclic aromatics decreased with increasing water content, which again, is probably related to the increase in propylene yield. The yield of oxygenates did not show a major change with water content. However, among oxygenates, there is a shift in selectivity towards acetone and acetaldehyde and a decrease in benzofuran as the partial pressure of water co-feed increases.

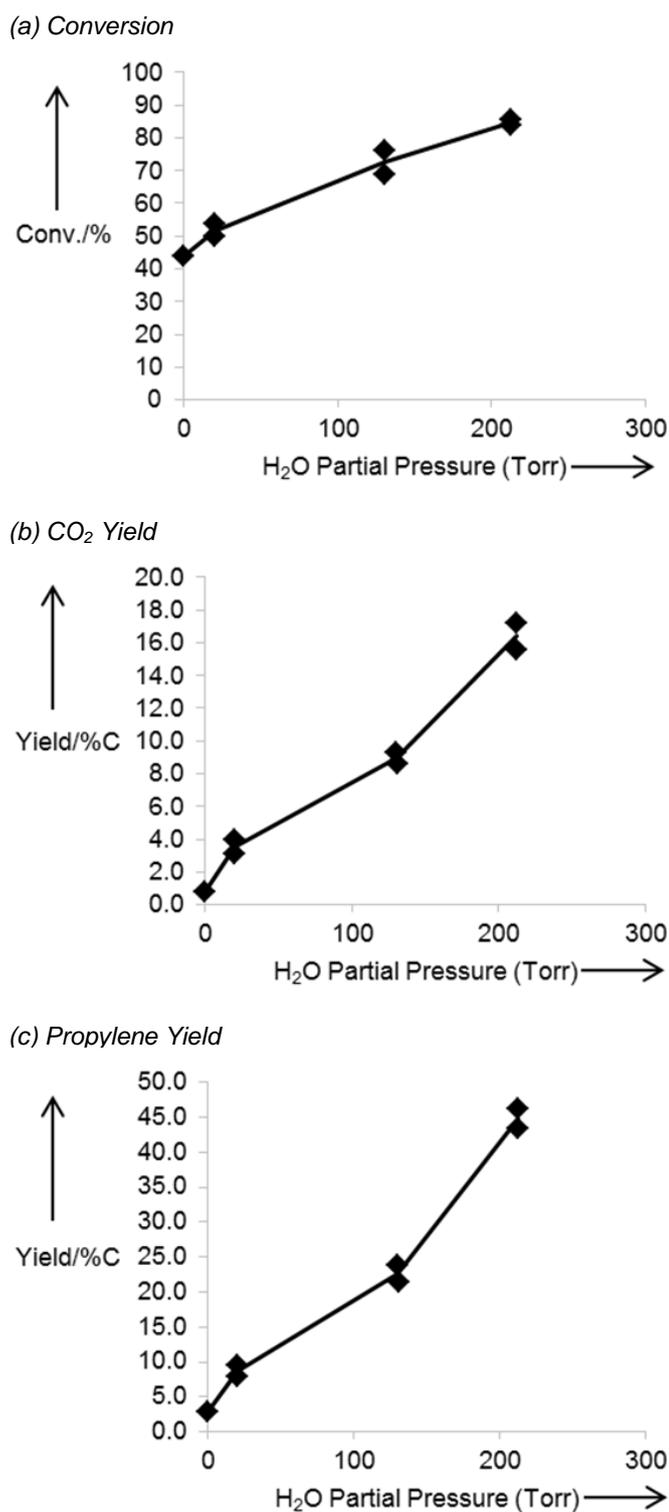


Figure 6.1: The effect of water partial pressure on (a) conversion of furan, (b) CO₂ yield, (c) propylene yield. Reaction conditions: Temperature = 600°C, Furan WHSV = 9.3hr⁻¹, Furan Partial Pressure = 6 Torr, Reaction time = 6 minutes, Total system pressure = 760 Torr.

Table 6.1: The effect of co-feeding water on the overall product yields, and individual product selectivities. Reaction conditions: Temperature = 600°C, Furan WHSV = 9.3hr⁻¹, Furan Partial Pressure = 6 torr, Reaction time 6 minutes, Total system pressure = 760 torr. One standard deviation is given in small text next to the main entry in the table, when available. All values for yields/selectivities are in % carbon.

<i>H₂O Partial Pressure (Torr)</i>	0	21	130	212
<i>Molar Water:Furan</i>	0	3.5	24.4	47.7
<i>Furan Conversion (%)</i>	43.8	51.8±2.6	72.5±6.7	84.8±1.2
<i>Yields</i>				
Aromatics	8.1	6.3±0.3	6.9±0.8	5.2±0.5
Olefins	8.2	14.5±1.2	30.6±3.4	53.9±1.6
Oxygenates ^[1]	1.3	1.3±0.0	1.7±0.4	1.9±0.0
CO	5.8	5.4±0.6	6.1±1.1	5.2±0.1
CO ₂	0.7	3.6±0.6	8.9±1.5	16.4±1.2
Methane	0.0	0.1±0.0	0.2±0.0	0.2±0.0
Coke	11.9	10.2±0.3	12.4±2.2	5.6±0.6
<i>Aromatic Selectivity</i>				
Benzene	32.4	37.9±1.4	33.6±0.7	27.6±0.2
Toluene	27.0	36.1±1.7	42.3±2.6	51.2±2.0
Ethylbenzene	0.1	1.2±0.1	1.1±0.0	1.2±0.3
Xylenes ^[2]	3.4	4.3±0.5	6.6±0.5	9.0±0.6
Styrene	6.8	5.9±1.2	4.9±1.0	4.0±0.4
Indene	15.5	6.8±0.5	4.5±0.9	3.2±0.7
Naphthalene	9.7	5.2±2.6	4.5±1.8	2.7±0.9
2-methylnaphthalene	3.8	2.4±1.7	2.2±1.1	1.1±0.1
1-methylnaphthalene	0.0	0.3±0.2	0.3±0.1	0.2±0.0
<i>Olefin Selectivity</i>				
Ethylene	40.1	18.7±3.9	13.4±3.4	8.0±1.0
Propylene	35.0	60.3±2.9	74.1±2.9	83.2±1.3
Butenes ^[3]	4.2	8.4±1.1	8.2±0.2	8.1±0.2
Allene	6.0	4.8±0.8	1.1±0.4	0.4±0.1
Cyclopentadiene ^[4]	14.7	7.8±0.9	3.2±0.1	0.3±0.1
<i>Oxygenate Selectivity</i>				
Benzofuran	37.6	36.3±7.7	9.4±6.3	3.3±2.0
Acetaldehyde	28.6	27.1±1.3	47.4±1.1	48.0±2.3
Acetone	N/A ^[5]	11.5±0.6	28.0±1.9	42.7±4.2
2-methylfuran	24.7	16.2±5.8	6.8±1.2	1.3±0.0
Phenol	9.2	8.9±1.1	8.4±2.1	4.7±0.0
<i>Coke on catalyst (wt%)</i>	7.8	6.7±0.2	8.1±1.5	3.7±0.4

^[1]Defined as any oxygen containing molecule other than CO or CO₂.

^[2]Includes all three xylene isomers.

^[3]Includes 1-butene, 2-butene, isobutene, & butadiene.

^[4]Only C5 olefin detected in significant quantities.

^[5]Not analyzed for these conditions.

We have previously reported that furan undergoes three initial reactions over ZSM-5 (CHENG; HUBER, 2012): (1) decarbonylation to produce allene and CO, (2) Diels-Alder reaction with another furan to produce benzofuran and water, and (3) Diels-Alder condensation with an olefin to produce aromatics and water. The results in this communication demonstrate that there is another pathway for furan conversion that involves the hydrolysis of furan with water to produce propylene and CO₂. Thus there are four reactions for the initial conversion of furan as illustrated in Figure 6.2. This illustrates that the products in CFP will be influenced by (1) the concentration of furan and other oxygenated pyrolysis vapors, (2) the concentration of olefins, and (3) the concentration of water. The data in Table 6.1 indicate that increasing the water partial pressure will increase the rate of furan hydrolysis into propylene and CO₂. However, water did not change the CO yield suggesting that water has little impact on the rate of decarbonylation.

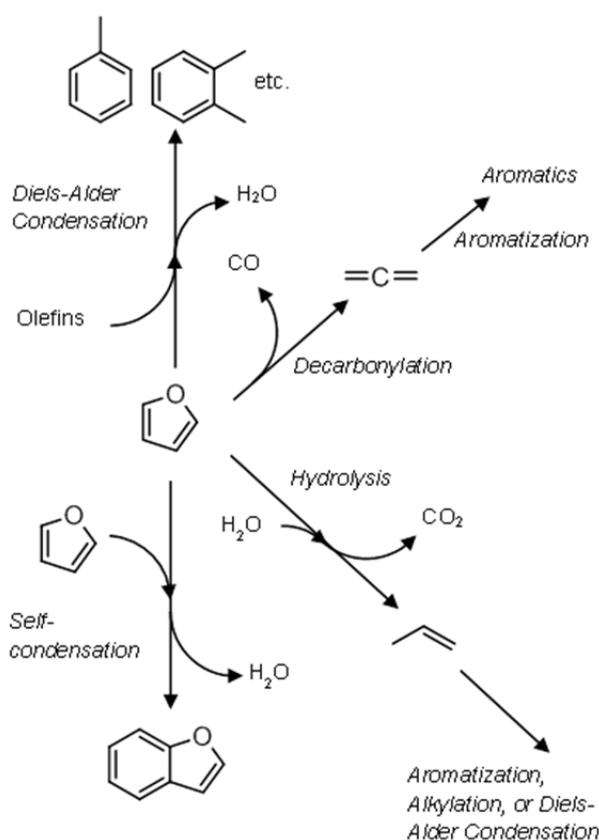
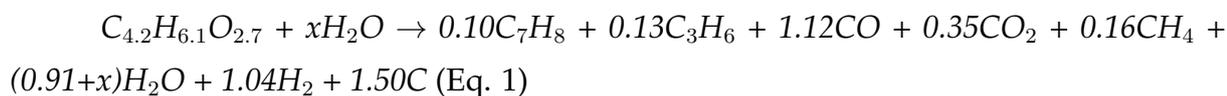


Figure 6.2: The effect of water partial pressure on (a) conversion of furan, (b) CO₂ yield, (c) propylene yield. Reaction conditions: Temperature = 600°C, Furan WHSV = 9.3hr⁻¹, Furan Partial Pressure = 6 Torr, Reaction time = 6 minutes, Total system pressure = 760 Torr.

It is useful to consider the effect of water in an industrial CFP reactor. The actual water concentration in the reactor will depend on several factors including the moisture content of the initial biomass, the overall stoichiometric reaction, the reactor pressure and the amount of moisture that is present in the fluidization recycle gas stream. Jae *et al.* (2014) estimated that water yield to be 19.3 wt% using a gallium promoted ZSM-5 catalyst for the CFP of pine wood (JAE *et al.*, 2014). Equation 1 has been developed to calculate the amount of water that may be produced during the CFP of biomass (where x is the moles of water present in the biomass). Equation 1 was adapted from the stoichiometry proposed by Carlson *et al.* (2010) and the coefficients were calculated by fitting experimental yields obtained from Jae *et al.* (2014) for the conditions with highest aromatic yield (600°C, WHSV=0.3h⁻¹). Equation 1 uses toluene (C₇H₈) as a proxy for all aromatics, propylene (C₃H₆) as a proxy for all olefins, and pure carbon (C) as a proxy for coke. We estimate that the water partial pressure is 84 Torr for a CFP reactor that operates at 760 Torr, with a feed that has 8.5 wt% moisture content and a water yield of 23.4 wt %. The water partial pressure could vary between 60 Torr to 117 Torr (bone dry biomass to 20 wt% moisture content, respectively; total pressure 760 Torr). If the reactor pressure increased to 1520 or 2180 Torr, then the water partial pressure would increase to 119 or 171 Torr, respectively, for an anhydrous feed.



As shown in this communication this partial pressure of water value does cause a 45.4% increase in the conversion of furan (based on interpolation between the 21 Torr and 130 Torr water partial pressure experiments) and an increase in the propylene and CO₂ yields. While the CFP of real biomass does not selectively produce propylene and CO₂ in as high of quantities as in this communication, it is plausible that water does indeed have an effect on the reaction chemistry. This difference is likely due to the more complex nature of real biomass. It is also possible that water may preferentially react with these other species rather than with furan.

Water can cause dealumination and may also influence the catalyst stability (CORMA *et al.*, 2012b; ONG *et al.*, 2012). Dealumination can result in a decrease in the number of Brønsted sites present on the catalyst, which can result in catalyst deac-

tivation (CORMA *et al.*, 2012b; ONG *et al.*, 2012). Zeolites can be stabilized to prevent dealumination by the addition of phosphorus (CORMA *et al.*, 2012a). However, during the course of our experiments, we did not observe any effects of dealumination. A catalyst sample examined after 4 experiments showed almost no change in the amount of Brønsted sites (determined by isopropylamine temperature programmed desorption (KOFKE *et al.*, 1989); 0.366mmol/g before, 0.354mmol/g after experiments) or surface area (measured by N₂ adsorption).

6.4 Conclusion

Water has a dramatic influence on the CFP chemistry with furan model compounds. As shown in this paper water hydrolyzes furans to producing propylene and CO₂. This reaction is of importance in the design of realistic processes from biomass and suggests that the water partial pressure will be very important in designing a realistic CFP process. More work is necessary to determine if changing the water partial pressure will have an effect on the product distribution of CFP of real biomass.

Capítulo 7

Catalytic Conversion of Tetrahydrofuran over Metal-promoted HZSM-5 Catalysts

*Abstract*¹: Nickel, niobium, iron and zinc-promoted HZSM-5 catalysts were synthesized and their activity for catalytic pyrolysis was evaluated using tetrahydrofuran as a model compound for biomass pyrolysis-derived products. The experiments were performed in a fixed bed reactor at 400, 500 or 600°C and weight hourly space velocity (WHSV) range of 1.5 to 3.5h⁻¹. The Nb and Zn-promoted catalysts showed better activity and stability than unmodified HZSM-5, presenting also higher selectivity for aromatic products. The zinc sample also showed a lower rate of deactivation by coke deposition and higher efficiency in converting tetrahydrofuran into non-oxygenated compounds. High yield for aromatic compounds was obtained at 500°C and low WHSV.

¹Submitted for publication.

7.1 Introduction

Environmental concerns over fossil fuels usage have recently boosted research into clean renewable energies and several processes for biomass utilization to produce clean energy, liquid chemicals and fuels are currently under development (GOYAL *et al.*, 2008; HUBER *et al.*, 2006). Among them, fast pyrolysis has been experiencing rapid development as it offers an alternative way to produce substitutes for petroleum based fuels and chemicals (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; HUBER *et al.*, 2006; THILAKARATNE *et al.*, 2014).

Fast pyrolysis is a thermochemical process that involves a fast heating of biomass in the absence of oxygen at up to 700°C, resulting in a thermal decomposition of biomass components mainly into liquid products, but also into solid char and non-condensable gases. The liquid product, known as bio-oil, retains most of the oxygen present in the feedstock, which results in a highly polar oil, immiscible with petroleum fuels (BRIDGWATER, 2012; ZHANG *et al.*, 2007). Furthermore, its typically high oxygen content is responsible for lowering the oil heating value (BRIDGWATER, 2012; ZHANG *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2009), increasing its corrosiveness and instability (BRIDGWATER, 2012; ZHANG *et al.*, 2007; VAMVUKA, 2011), hindering its direct application as a biofuel. To reach the requirements for biofuel application, increasingly attention has been paid to the pyrolysis oil upgrading (BRIDGWATER, 2012; CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; ZHANG *et al.*, 2007). The use of catalysts to improve the bio-oil composition by elimination and modification of unwanted compounds (DICKERSON; SORIA, 2013; PEREGO C., 2011) is one of the several approaches for bio-oil upgrading. With this purpose, two different routes for catalytic upgrading can be applied: the catalytic vapor cracking (LI *et al.*, 2014; MORTENSEN *et al.*, 2011; SHARMA; BAKHSHI, 1993) and integrated catalytic pyrolysis (AHO *et al.*, 2008; CARLSON *et al.*, 2011; CARLSON *et al.*, 2010; LIANG *et al.*, 2012). The first one involves catalytic processing of entrained vapors from a conventional pyrolysis reactor, while the second approach, also known as catalytic fast pyrolysis (CFP), combines pyrolysis with catalysis in a single step process. Independently of the catalytic upgrading route, the development of suitable catalysts for bio-oil upgrading is very important to meet the requirements for its application as biofuel.

Recent studies showed that several zeolite catalysts are capable of increasing product quality, being the ZSM-5 zeolite the most effective in the production of aromatic compounds (CARLSON *et al.*, 2008; CARLSON *et al.*, 2009a; JAE *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2013). The major problem observed in these studies was the drastic decrease in catalyst activity attributed to significant coke formation, as a result of the catalyst high acidity (SAHOO *et al.*, 2001). In an attempt to minimize this effect, studies with modified catalysts have been proposed. The introduction of metals by ion exchange (BISCARDI *et al.*, 1998; CAMPANELLA; HAROLD, 2012; CHENG *et al.*, 2012a) and impregnation (CHENG *et al.*, 2012a; CHOUDHARY *et al.*, 2000; FANCHIANG; LIN, 2012; HOANG *et al.*, 1994) of the HZSM-5 catalyst have been explored to improve the catalyst stability and performance.

Furthermore, catalytic reactions using model compounds have been used as a useful tool for testing catalysts activity and for studying the chemistry of catalytic upgrading (FANCHIANG; LIN, 2012; GRANDMAISON *et al.*, 1990; ZHANG *et al.*, 2011; CHENG; HUBER, 2011; HOANG *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2010). For cellulosic materials, furanic compounds were found to act as reaction intermediate compounds in CFP experiments (CARLSON *et al.*, 2011; CHENG; HUBER, 2011) and as biomass pyrolysis-derived products in conventional pyrolysis processes (POLLARD *et al.*, 2012), and have been used as model compounds for biomass pyrolysis. According to Huber and co-workers (JAE *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2012b; FOSTER *et al.*, 2012), these oxygenated compounds can be converted on the catalyst surface, producing aromatics and olefins through a series of decarbonylation, decarboxylation, dehydration, and oligomerization reactions, resulting in a decrease in the oxygen content of the products.

In this work, metal-promoted HZSM-5 samples were synthesized by wet-impregnation using zinc, nickel, iron, and niobium precursor salts as metal sources. The catalysts activity was evaluated by catalytic pyrolysis experiments performed using tetrahydrofuran (THF) as a representative biomass-derived compound. The effect of metal and metal loading, reactor temperature and space velocity over catalyst activity and distribution of products was evaluated.

7.2 Experimental

7.2.1 Catalyst Synthesis

The HZSM-5 zeolite was synthesized under hydrothermal conditions using methodology described by Foletto *et al.* (2000). The hydrogel was prepared using silica Aerosil 380 (Degussa), hydrated aluminum sulfate (Riedel), n-butylamine (Vetec), sodium hydroxide (Vetec), sodium sulfate (Vetec) and deionized water. The batch composition was $40\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4000\text{H}_2\text{O}$ in molar bases and the n-butylamine to SiO_2 ratio was 0.3. The hydrogel was kept at 40°C for 48h for aging. Subsequently, it was transferred to an autoclave and kept at 170°C for 48h. The resulting solid material was vacuum filtered and washed, dried overnight in an oven at 80°C and calcined under air flow at 600°C for 6h. To obtain the acidic form of the ZSM-5, the sample was ion-exchanged with ammonium nitrate solution at 80°C under constant stirring for 2h. The sample was then filtered and washed, dried and calcined under air flow at 600°C for 2h. The HZSM-5 framework was confirmed by powder X-ray diffraction.

Metal-promoted M/HZSM-5 catalysts were prepared by wet-impregnation using nickel nitrate (Vetec), iron nitrate (Vetec), niobium oxalate (CBMM) or zinc nitrate (Synth) as precursor salts. The impregnation was carried out at room temperature for 4h under constant stirring. The solution concentration was adjusted to a final metal loading of 5wt%. Zinc-promoted catalysts were also synthesized at lower zinc loadings. The samples were dried at 80°C overnight and calcined under air flow at 600°C for 2 hours.

7.2.2 Characterization

The distribution of acid sites for HZSM-5-based catalysts was measured using ammonia temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD). Prior to the analysis, the calcined samples were subjected to thermal treatment at 250°C under a helium flow for 60min and then cooled to 100°C . The ammonia adsorption was carried out at 100°C using a mixture containing 5 vol% of ammonia in helium for 30min at a flow rate of $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. After adsorption, the system was purged for 30min using $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

of pure helium. The desorption profiles were recorded using a thermal conductivity detector (TCD) from the adsorption temperature to 750°C, using a heating rate of 10°C.min⁻¹ and a helium flow rate of 30mL.min⁻¹.

The spent catalysts were characterized by temperature-programmed oxidation analysis (TPO). The TPO with differential thermal analysis was carried out on a thermogravimetric analyzer (TA Instruments SDT-Q600) under air flow and heating rate of 10°C.min⁻¹ up to 800°C.

7.2.3 Catalytic conversion of tetrahydrofuran

The experiments were performed in a quartz fixed bed flow reactor. Tetrahydrofuran (THF) was injected in the reactor by a syringe pump (KD Scientific) and the flow of nitrogen was adjusted by a mass flow controller (Sierra Instruments). The products were analyzed by on-line gas chromatography using FID and TCD detectors (Varian 3600CX). Nitrogen was used as carrier gas. In order to evaluate the effect of different metal and metal loadings over the catalyst activity, tests were carried out at 500°C and the weight hourly space velocity (WHSV), defined as the feed mass flow rate divided by the mass of catalyst, was kept constant at 2.5 h⁻¹. For operational parameters evaluation, tests were performed at 400, 500 and 600°C and at 1.5, 2.5 and 3.5h⁻¹ WHSV.

The products obtained by catalytic fast pyrolysis reaction were classified into light (LC), intermediate (IC), and heavy compounds (HC). The LC and IC are derived from the cracking of the THF molecule, whereas LC are aliphatics from C1 to C4. The HCs are aromatics obtained by rearrangement of the molecules to form compounds with higher molecular weight than THF.

7.3 Results

7.3.1 Evaluation of metal-promoted catalysts

The samples impregnated with 5wt% of nickel, niobium, iron or zinc and the unmodified HZSM-5 were evaluated for catalytic pyrolysis of THF at 500°C. The results for THF conversion are shown in Figure 7.1.

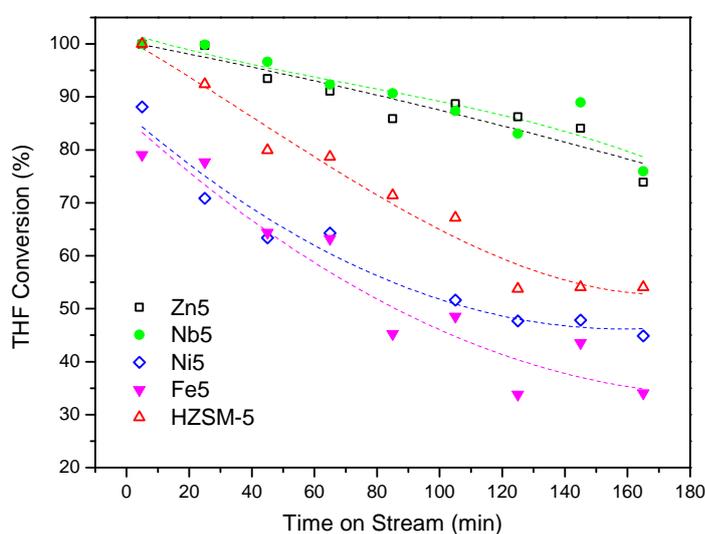


Figure 7.1: THF Conversion for metal-promoted HZSM-5 containing 5 wt% of Zn, Nb, Ni or Fe. Experimental conditions: 500°C and 2.5h^{-1} space velocity (WHSV).

The experiment carried out with no catalyst (not shown) resulted in a negligible conversion of approximately 1%. Niobium and zinc-promoted catalysts, Nb5 and Zn5, showed improved results for THF conversion. Both samples presented total conversion at the beginning of the reaction and similar average deactivation rate, with a loss of only 25% in activity. Despite the high initial activity of the unmodified HZSM-5 catalyst, its faster deactivation rate resulted in a loss of about 46% in activity. Table 7.1 shows the initial and final conversion for all samples. The samples impregnated with iron and nickel were less active than unmodified HZSM-5. Their initial THF conversion was significantly lower and they also presented high deactivation rate, resulting in a loss of about 50 and 57% in the activity of the catalysts Ni5 and Fe5, respectively.

Table 7.1: Initial and final THF conversion, HC selectivity and coke amount in spent catalysts.

Catalyst	$X_{THF,i}$ (%)	$S_{HC,i}$ (%)	$X_{THF,f}$ (%)	$S_{HC,f}$ (%)	Coke amount ^a ($\text{g g}_{cat}^{-1} \text{mol}_{THF}^{-1}$)
Ni5	88	2	45	1.2	21.6
Fe5	79	4	34	0.5	9.8
Nb5	100	29	76	0.6	7.6
Zn5	100	33	74	1.8	6.6
HZSM-5	100	9	54	0.0	7.5

^aCoke amount measured by TPO analysis of spent catalysts. The coke mass is weighted by total moles of THF converted.

The selectivity for heavy compounds (S_{HC}), shown in Table 7.1, reveals that samples Zn5 and Nb5 produce more than three times the amount of aromatic compounds than the unmodified HZSM-5 at the beginning of the reaction. In spite of presenting initially high conversion and selectivity, these samples show a strong decrease in the HC selectivity and towards the end, the average HC selectivity falls below 2%. Samples Fe5 and Ni5 were poorly selective to heavy compounds. Furthermore, as seen in Table 7.1, all samples presented a decrease in conversion and HC selectivity, which is related to catalyst deactivation by coke deposition, since greater amount of coke is observed for samples with high decrease in THF conversion. Sample Zn5, for example, showed higher activity and stability, as well as lower amount of carbon deposition ($6.6 \text{ g} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \text{ mol}_{THF}^{-1}$). On the other hand, sample Ni5 presented higher content of coke ($21.6 \text{ g} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \text{ mol}_{THF}^{-1}$) and significant decrease in THF conversion, from 88 to 45%.

Figure 7.2 shows the products selectivity with time on stream. Only samples Zn5 and Ni5 are shown, for being representatives of distinct qualitative behaviors, the first one being more active and the second one less active than HZSM-5. The product distribution for the catalyst Zn5 shows that initially all the THF was consumed and a large amount of light and heavy compounds were produced. Almost no intermediary compounds (IC) were produced at this point. Shortly after, a decrease in both HC and LC production, with significant increase of intermediate compounds, can be noticed. The nickel-promoted catalyst, on the other hand, presents almost no selectivity to HC during the entire reaction, showing high initial selectivity for LC and IC. In the first 45min it is observed a decrease in LC selectivity and an increase in IC selectivity. After about 90 minutes, both catalysts are already partially deactivated by coke deposition and the product distribution seems to stabilize. At this point, both catalysts present

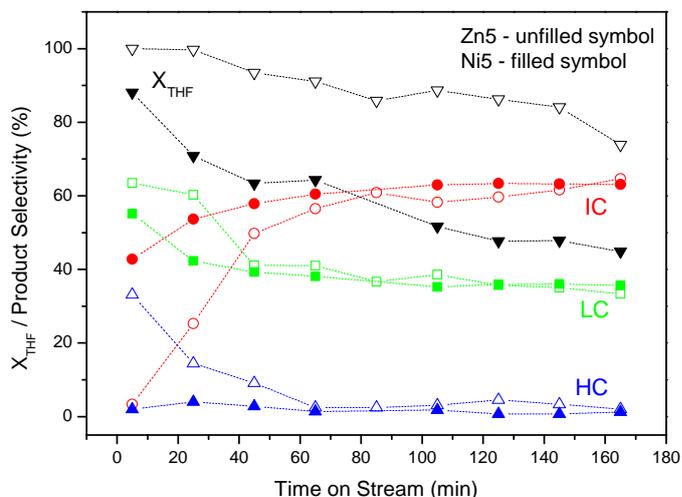


Figure 7.2: Products selectivity with time on stream. HC are aromatic compounds, LC are light aliphatic compound and IC are oxygenated compounds. Experimental conditions: 500°C and 2.5h⁻¹ space velocity (WHSV).

almost no selectivity for heavy compounds and similar selectivity for IC and LC. Since no significant variation is observed after 45min except for THF conversion, which still decreases with time on stream, all further results were collected and analyzed in the first 45min interval, in which better catalyst activity was observed.

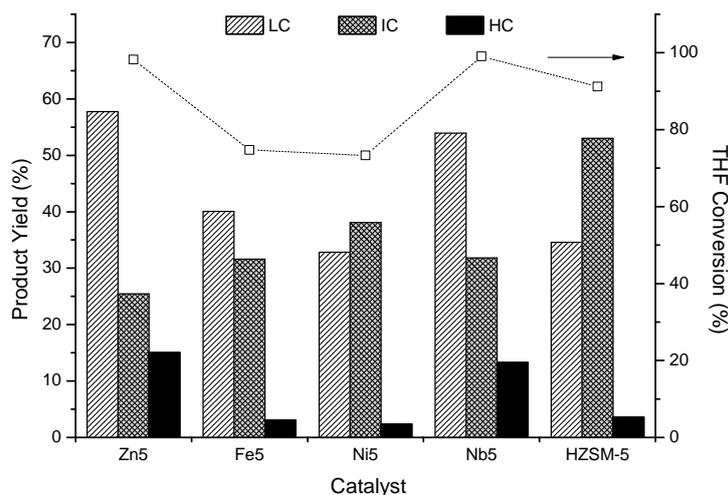


Figure 7.3: Product yields and THF conversion for metal-promoted catalysts and HZSM-5. Experimental conditions: 500°C and 2.5h⁻¹ space velocity (WHSV). The results are average yield and conversion for 45min time on stream.

The products yield is presented in Figure 7.3. As previously discussed, among the metal-promoted samples, Zn5 and Nb5 showed better results for heavy compounds production. They also presented higher production of aliphatic compounds (LC). Zn5 also produced lower amount of intermediate compounds, due to its higher selectivity for aliphatic and aromatic products (LC + HC). Samples Fe5 and Ni5 provided reduced yields of intermediary compounds when compared to the unmodified catalyst, but the overall production of aliphatic and aromatic was inferior for sample Ni5, due to its low conversion. This result is best seen in Table 7.2, which summarizes all the average results for the initial 45min reaction. Pure HZSM-5 produced about 5% of heavy compounds and showed the highest IC yield among samples.

Table 7.2: THF average conversion and LC + HC yield and selectivity.

Catalysts	Zn5	Fe5	Ni5	Nb5	HZSM-5
$X_{THF, t < 45 \text{min}}$ (%)	98.2	74.7	73.3	99.1	91.2
LC + HC Selectivity* (%)	74.1	57.7	48.0	67.9	41.9
LC + HC Yield* (%)	72.8	43.1	35.2	67.3	38.2

*Represents the total yield of aliphatics and aromatics.

7.3.2 Catalysts acidity

The samples acidity measured by ammonia TPD is shown in Figure 7.4.

From ammonia desorption profiles it is possible to observe the presence of two main peaks for all samples, and that the incorporation of metals resulted in some changes in the peaks shape. The peak centered at about 250°C correspond to the weakly adsorbed ammonia, characteristic of Lewis acid sites. The peak centered at about 460°C indicates the presence of more strongly bounded ammonia, characteristic of Brønsted acid sites. Nickel incorporation produced a very distinct third peak at about 470°C, indicating the formation of very strong acid sites. Table 7.3 shows the quantification of acid sites and relative percentage of strong and weak acid sites for each sample.

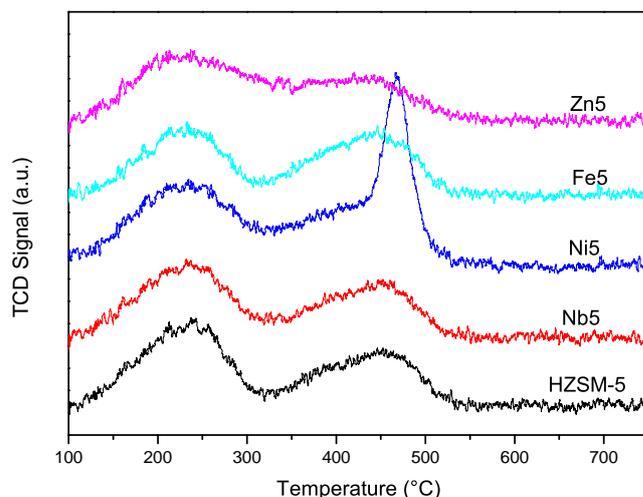


Figure 7.4: NH_3 -TPD profiles for metal-promoted samples containing 5wt% metal loading and unmodified HZSM-5 catalyst. Ammonia was adsorbed at 100°C and the profiles were recorded from adsorption temperature to 750°C with a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As seen on Table 7.3, all samples showed a decrease in total acid sites, except for the nickel-promoted catalyst (Ni5). This sample also presented higher percentage of strong acid sites, totalizing 57.5% of the total acid sites. The iron-promoted catalyst also presents high proportion and absolute quantity of strong acid sites. Zinc and niobium-promoted catalysts presented a decrease in total acid sites as well as absolute strong acid sites. The zinc sample also presented a decrease in the strong acid sites proportion and an increase in the absolute quantity and proportion of weak acid sites.

7.3.3 Evaluation of Zn loading

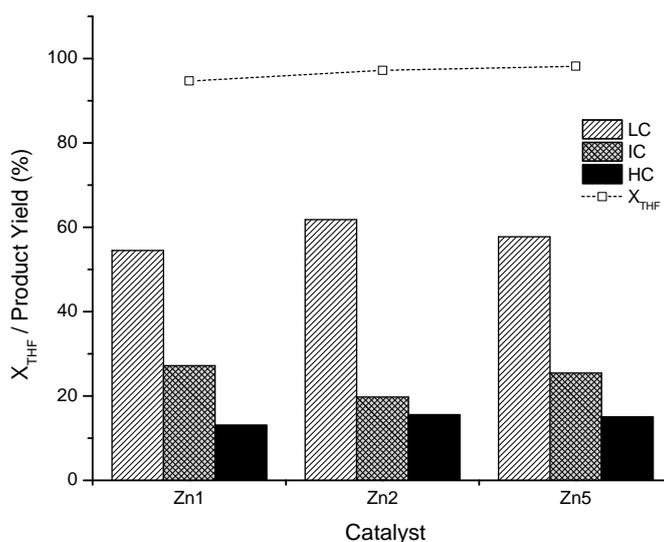
Due to the promoting effect of zinc incorporation, the Zn-promoted material was chosen for metal loading evaluation. Samples with different zinc loadings (5, 2.5 and 1.25wt%) were synthesized and evaluated by catalytic pyrolysis experiments carried out at 500°C . The results for THF conversion (X_{THF}) and product yields are shown in Figure 7.5.

Samples Zn1 and Zn2 had comparable catalytic activity to Zn5, indicating the decrease in zinc amount from 5wt% to 1.25wt% has not significantly affected the THF

Table 7.3: Total acid sites and relative acid strength for metal-promoted catalysts and parent HZSM-5 catalyst.

Catalysts	Relative Acid Strength (%)		Total Acid Sites Amount (a.u.)
	Weak	Strong	
HZSM-5	59.3	40.7	184.4
Fe5	48.9	51.1	182.3
Nb5	58.0	42.0	177.1
Ni5	42.5	57.5	315.1
Zn5	67.7	32.3	178.5

conversion or catalyst activity. It was found that even the sample with only 1.25wt% of impregnated zinc significantly increased the catalyst stability and selectivity for heavy compounds, when compared with unmodified HZSM-5 (Figure 7.3). The yield for heavy compounds shows a small decrease to 13% for Zn1.

**Figure 7.5:** THF conversion and product yields for Zn-promoted catalysts with 1.25, 2.5 and 5wt% zinc loadings. Experimental conditions: 500°C and 2.5h⁻¹ space velocity (WHSV).

7.3.4 Evaluation of operational parameters

The reactor temperature was evaluated in the range of 400 to 600°C. Figure 7.6 shows the THF conversion and product yield for experiments performed at WHSV of

2.5h^{-1} using catalyst Zn1. As seen in Figure 7.6 the THF conversion increases with the temperature. Total conversion is achieved at 600°C whereas only 70% of THF is converted at 400°C . At 500°C the THF conversion is 95%.

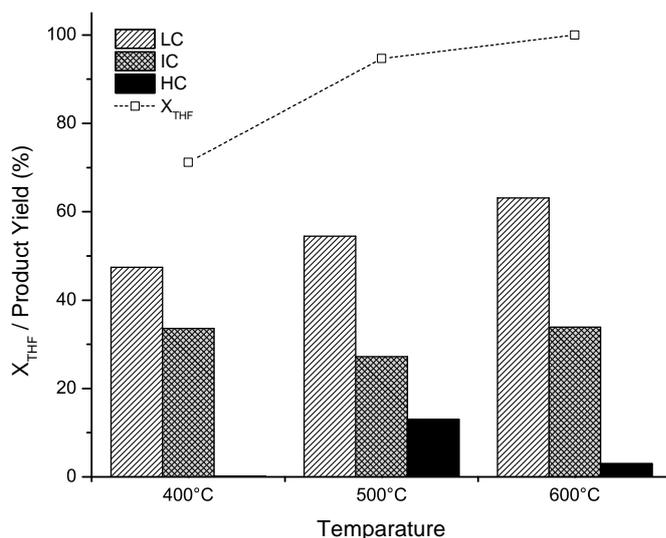


Figure 7.6: THF Conversion and product yields for catalytic fast pyrolysis reactions performed at different temperatures. Experimental conditions: 2.5h^{-1} space velocity (WHSV) using 1.25wt% zinc-promoted catalyst (Zn1).

For all temperatures, higher yield of light products was observed. The LC yield increased with increasing temperature, resulting in a maximum yield of 63% at 600°C . As shown, the HC yield first increases from 400 to 500°C and then decreases again at 600°C . The maximum heavy compound yield of 13% was achieved at 500°C , being significantly higher than the obtained at 400 and 600°C , below 3% in both cases. The IC yield decreased with the increase in temperature from 400 to 500°C and then increased again at 600°C . This opposite result for heavy and intermediary compounds suggests that IC are consumed to produce HC.

The effect of THF weight hourly space velocity (WHSV) was evaluated in experiments with space velocity in the range of 1.5 to 3.5h^{-1} . Figure 7.7 shows the THF conversion and product yield for catalytic pyrolysis reactions performed at 500°C using the catalyst Zn1. As expected, the THF conversion decreases with the increase in WHSV as a result of the increase in the feed to catalyst ratio. The increase in res-

idence time increases the THF conversion from 90% to 100% (at the lowest WHSV). The product distribution was also affected. The increase in residence time promotes the increase in both light and heavy compounds yields. It also decreases the intermediate compounds yield. A maximum HC yield of 15.3% and a minimum IC yield of about 10% is obtained at this condition ($\text{WHSV} = 1.5 \text{ h}^{-1}$). This result, as well as the results for temperature evaluation, suggests the IC compounds are converted into HCs. Moreover, due to the increased contact time at lower WHSV, the IC and possibly HC are likely consumed to form LCs.

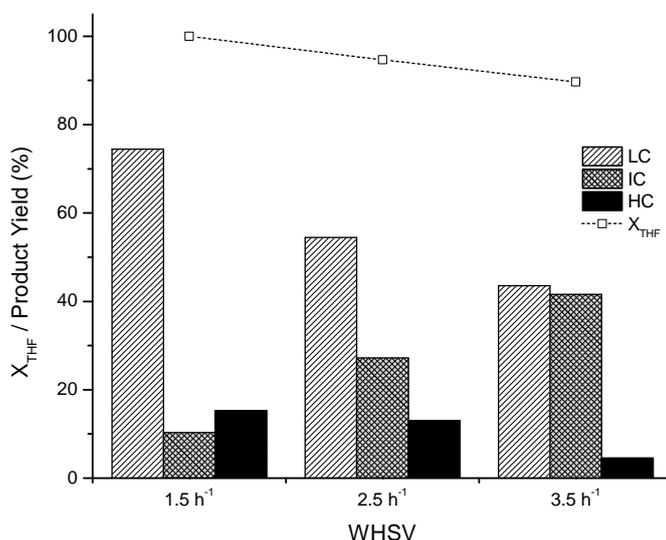


Figure 7.7: THF conversion and product yields for catalytic pyrolysis reactions performed at different feed/catalyst ratios (WHSV). Experimental conditions: 500°C using 1.25wt% zinc-promoted catalyst (Zn1).

7.4 Discussion

In the first part of the results section the effect of metal incorporation in the HZSM-5 zeolite was evaluated. The zinc incorporation decreases the catalyst total acidity, reducing the proportion and absolute quantity of strong acid sites in sample Zn5. This is possibly a result of the formation of exchanged zinc species during the calcination step (BERNDT *et al.*, 1996a; BISCARDI *et al.*, 1998), resulting in a reduction in the

total amount and strength of acid sites (Table 7.3). The lower acidity of zinc-promoted catalysts is responsible for the decrease in coke formation (Table 7.1), which reduces the deactivation rate and improves catalysts stability. This also contributes to the high selectivity to HC presented by sample Zn5, because the exchanged sites are reported to be good dehydrogenating agents (BISCARDI; IGLESIA, 1999; BISCARDI; IGLESIA, 1996; BISCARDI *et al.*, 1998), which possibly promotes the aromatics formation. The niobium-modified catalyst presented similar behavior, which can be attributed to the reduction in the proportion and absolute quantity of strong acid sites, as observed for sample Zn5.

On the other hand, the nickel-promoted catalyst presented a very high acidity, resulting in the greatest amount of coke formation (Table 7.1). This catalyst also showed fast initial deactivation followed by a gradual decrease in the rate of deactivation at the end of the reaction (Figure 7.1), suggesting the impregnation with nickel possibly resulted in poorly dispersed materials, increasing the catalyst acidity and causing high deactivation rate by coke deposition at the beginning of the reaction. Their very low HC production can be attributed to its fast initial deactivation, possibly due to polyaromatics formation inside the catalyst channels. The iron-promoted catalyst presented similar behavior, which can be attributed to its high acidity. This sample presented the second highest absolute quantity and proportion of strong acid sites.

The temperature of reaction affects the THF conversion and products yield. It is possible to observe a maximum for HC as well as a minimum for IC yield at 500°C, indicating the first is produced from intermediary compounds. Higher reaction temperatures increase the rate of cracking reaction on the zeolite surface, favoring the light compounds production, whereas lower temperatures are insufficient for HC production. The increase in contact time at lower WHSV leads to an increase in both LC and HC yields, while the IC yield decreases, suggesting intermediary compounds are the precursors for aromatics (HC). The increased residence time possibly increases the cracking and oligomerization reactions rate, which results in light compounds production from both IC and HC.

7.5 Conclusions

Improved results for catalyst activity were obtained with zinc and niobium-promoted catalysts, which showed small amount of coke deposition and lower deactivation rate. These samples presented a reduction of only 25% in their initial activity after about 2.5 hours, whereas pure HZSM-5 activity decreased to half its initial value. Furthermore, zinc and niobium samples were more selective to heavy compounds production and presented a better overall yield of aliphatic and aromatic compounds, presenting almost double the yield of unmodified HZSM-5. Iron and nickel-promoted catalysts presented a negative effect on the catalysts activity for THF conversion. The results for zinc loading on metal-promoted catalysts indicate the reduction in zinc amount from 5wt% to 1.25wt% did not affect significantly the THF conversion or catalyst activity.

In relation to the process parameters, the optimal reaction temperature for obtaining heavy products was 500°C. Higher temperatures favor the formation of light compounds. The increase in the residence time increases the production of heavy compounds but at the same time also increases the formation of light compounds.

Capítulo 8

Catalytic Conversion of Furan over Gallium and Zinc-promoted HZSM-5 Catalysts

*Abstract*¹: Catalytic fast pyrolysis (CFP) is a method for converting lignocellulosic biomass into renewable aromatics and olefins. Gallium and zinc-promoted HZSM-5 catalysts were synthesized by incipient wetness and their activity for catalytic pyrolysis was evaluated using furan as model biomass feedstock. The experiments were performed in a fixed bed reactor at 600°C, with and without water co-feeding. It was found that both metals enhance the aromatics production, being the zinc-promoted catalysts the most active at equivalent metal loadings. The exchanged metal sites appears to be the active metal form of gallium and zinc-promoted HZSM-5. The hydrolysis reaction in presence of water is hindered by zinc incorporation, while decarbonylation and aromatization reactions are enhanced even in presence of water.

¹For submission.

8.1 Introduction

Catalytic fast pyrolysis (CFP) of lignocellulosic biomass is a promising process to directly produce substitutes for petroleum based fuels and chemicals (BRIDGWATER, 2012; CARLSON *et al.*, 2008; CARLSON *et al.*, 2011). This process involves fast heating of biomass under inert atmosphere and in the presence of a catalyst producing, in a single-step reaction, a bio-oil with high content of gasoline-range aromatics (CARLSON *et al.*, 2011; CHENG; HUBER, 2011). According to previous studies (CARLSON *et al.*, 2010; CARLSON *et al.*, 2009a; CARLSON *et al.*, 2009b), cellulosic biomass is thermally decomposed into anhydrosugars, that are further converted by dehydration, decarbonylation, and decarboxylation reactions to produce furanic compounds. These compounds were found to act as reaction intermediate in CFP experiments, being converted into aromatics through acid catalyzed reactions. For this reason, the conversion of furans have been used as model reaction for catalyst evaluation and to elucidate the reaction chemistry of CFP (CARLSON *et al.*, 2011; CHENG; HUBER, 2012; CHENG *et al.*, 2012b; CHENG; HUBER, 2011; CHENG *et al.*, 2012a; FANCHIANG; LIN, 2012; GRANDMAISON *et al.*, 1990; VAITHEESWARAN *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2011).

Recent studies showed that several zeolite catalysts are capable of increasing biomass conversion and improve the oil properties. The HZSM-5 zeolite is the most effective for aromatic production (CARLSON *et al.*, 2008; CARLSON *et al.*, 2009a; JAE *et al.*, 2011; PEREGO C., 2011; ZHANG *et al.*, 2011). Furthermore, the introduction of metals by ion exchange (CAMPANELLA; HAROLD, 2012; CHENG *et al.*, 2012a; FRENCH; CZERNIK, 2010) and impregnation (CHENG *et al.*, 2012a; FANCHIANG; LIN, 2012; ZHU *et al.*, 2010) of the HZSM-5 catalyst results in improved catalyst stability and performance for CFP. According to Cheng *et al.* (2012a), the addition of gallium increases the aromatic selectivity for catalytic conversion of furan in a fixed bed reactor and CFP of pinewood sawdust in a bubbling fluidized bed. In both cases, similar products selectivity was observed. Fanchiang and Lin (2012) studied the furfural conversion over HZSM-5 impregnated with zinc, and a promoting effect on aromatics selectivity was also observed. Moreover, the introduction of gallium or zinc was found to decrease the Brønsted and total acid site density in both studies (CHENG *et al.*, 2012a; FANCHIANG; LIN, 2012).

The role of gallium and zinc-promoted ZSM-5 catalysts have been investigated by catalytic conversion of alkanes into aromatics (HEEMSOTH *et al.*, 2001; ROESSNER *et al.*, 1993; VISWANADHAM *et al.*, 1996; GUINET *et al.*, 1992; MERIAUDEAU; NACCACHE, 1995; BISCARDI *et al.*, 1998; BERNDT *et al.*, 1996a; BERNDT *et al.*, 1996b; BISCARDI; IGLESIA, 1996). The generally accepted role of gallium or zinc promoted ZSM-5 is in hydrogen atom transfer, promoting reactions of dehydrogenation and dehydrocyclization of light alkanes into aromatics. Both catalysts were found to effectively convert C6 - C8 oligomers into the corresponding aromatics, while hindering further oligomerization or cracking reactions. Changes in acid properties of gallium and zinc-promoted HZSM-5 catalysts were extensively investigated by these authors. Meriaudeau e Naccache (1990) investigated the gallium promoting effect on NaZSM-5 and HZSM-5 zeolites by using propane as a model reactant. The sodium form of gallium promoted zeolite was inactive for propane conversion, suggesting gallium does not create new Brønsted acid sites. On the other hand, the protonated zeolite showed an increase in dehydrogenation rate of propane to propylene, suggesting the existence of a dual site mechanism involving gallium oxide and H⁺ in Brønsted sites. Biscardi and Iglesia (1996) showed evidences of in situ ion exchange of non framework gallium oxide species by solid state phase exchange in the presence of propane at high temperatures. According to these researchers, the active form of gallium is in ion exchange positions. Zinc modified ZSM-5 were found to decrease the Brønsted and total acid site density due to solid state ion exchange of catalysts prepared by impregnation (BERNDT *et al.*, 1996b; BERNDT *et al.*, 1996a; BISCARDI *et al.*, 1998). The new sites formed by exchange of protons on Brønsted sites are believed to be the active form of zinc to propane aromatization.

In this work, gallium and zinc-promoted HZSM-5 catalysts were synthesized by incipient wetness and their activity for catalytic pyrolysis was evaluated using furan as model biomass feedstock. The effect of water co-feeding on the activity of zinc-promoted catalysts was also investigated, because water is fed into the process in real biomass CFP. The objective of this paper is to investigate the role of metal promoted ZSM5 based catalysts in changing the distribution of products and reaction pathways for CFP.

8.2 Experimental

8.2.1 Catalyst Preparation

NH_4^+ ions in $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (Zeolyst, CBV 3024E, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$) were decomposed to H^+ by thermal treatment in a muffle furnace at 600°C for 6h to form the acidic form of the zeolite (HZSM-5). The metal promoted HZSM-5 catalysts were prepared by incipient wetness using gallium nitrate (Sigma-Aldrich, 99.9%) or zinc nitrate (Sigma-Aldrich, 98%) as precursor salts. Table 8.1 shows the M/HZSM-5 samples and their composition. The impregnated samples were dried at 100°C overnight and calcined under air flow at 600°C for 3 hours. Samples were sieved to $354\text{-}710\mu\text{m}$ prior analysis.

8.2.2 Catalyst Characterization

The surface area and pore volume of the catalysts were measured by nitrogen adsorption at liquid nitrogen temperature using a Micromeritics surface area analyzer (ASAP model 2020). The samples were submitted to thermal treatment at 350°C under vacuum for 8h prior to the analysis. The specific surface area was determined by Langmuir isotherm method and the total pore volume was determined from a single point adsorption and desorption isotherms at partial pressure $P/P_0 = 0.95$.

The acid sites were measured by NH_3 -TPD and isopropylamine-TPD using an Micromeritics analyzer (AutoChem model 2920). Prior to the analysis, calcined samples were subjected to thermal treatment at 600°C under helium flow for 60min and cooled to 150°C . The ammonia adsorption was carried out at 150°C , using $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of a mixture containing 15 vol% ammonia in helium for 30min. After adsorption the system was purged using $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of pure helium for 60 min. The desorption profiles were recorded by a thermal conductivity detector (TCD) during a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating step from adsorption temperature to 600°C . The Brønsted acid sites were measured by Isopropylamine-TPD (IPA-TPD). After thermal treatment of samples, isopropylamine was dosed at 50°C until saturation. The sample cell was purged using $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of helium for 120min prior starting the analysis. The desorption profile

was recorded at $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating step from adsorption temperature to 600°C by a thermal conductivity detector.

Temperature-programed reduction of gallium-promoted samples were carried out using a Micromeritics analyzer (AutoChem model 2920). The samples were subjected to thermal treatment at 600°C under helium flow for 60min prior analysis. The reduction was done by flowing $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of a mixture containing 10 vol% of hydrogen in helium. The reduction profile was recorded by a thermal conductivity detector from room temperature to 600°C at $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating rate. For zinc-promoted samples the analysis was conducted in a thermogravimetric analyzer (TA Instruments SDT-Q600) under $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of a mixture containing 10 vol% of hydrogen in nitrogen from room temperature to 900°C and heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

8.2.3 Catalytic Conversion of Furan

Fixed bed reactor system

Reactions were performed in a continuous flow fixed bed reactor system capable of feeding a volatile reaction stream, as well dripping a second reaction stream into the furnace over the catalyst bed. Both streams were fed using syringe pumps (Fisher, KDS100). Helium (Airgas, UHP 5.0 grade) was used as a carrier gas for reactions and was controlled by a mass flow controller (Brooks). Air (Airgas, industrial grade) was used for calcination and for combustion of the coke produced during reaction. It was purified by passing through a desiccant trap and the flow was adjusted by a needle valve and using a bubble flow meter. The catalyst was supported by a quartz frit inside a tubular quartz reactor. Reaction temperature was monitored by a thermocouple inserted inside the reactor immediate above of the catalyst bed. During reaction, the reactor effluent passes through a condenser and goes to gas sampling lines for collection into gas bags. For coke analysis the effluent goes to the CO to CO_2 converter and CO_2 is collected in the Ascarite trap. Figure 8.1 shows the fixed bed reactor system used in the experiments.

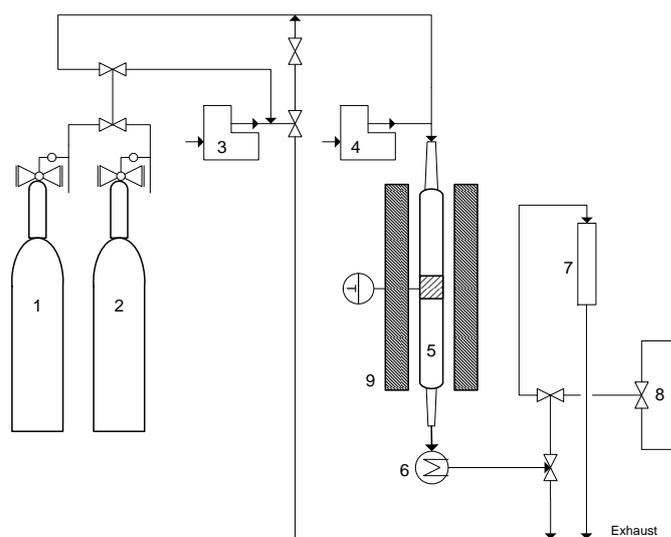


Figure 8.1: Diagram of fixed bed reactor used for the catalytic fast pyrolysis of furan and furan/water co-feed. Indicated on the diagram are the (1) air tank, (2) helium tank, (3) furan syringe pump, (4) water syringe pump, (5) tubular quartz reactor, (6) condenser, (7) CO converter and ascarite trap, (8) gas sampling lines, and (9) furnace.

Operation and analysis of products

The catalyst were calcined in situ with a heating rate of $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to 600°C for 3 hours before being used under air at a nominal flow rate of $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. After calcination the system was flushed with $400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of helium for 10min and the flow was then switched to exhaust. Furan (Sigma-Aldrich, 99%) was pumped into the helium stream at a flow rate of $0.58\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ and bypassed the reactor for 30min. All reactions were performed at 600°C ; reaction time was 4.5 or 6min. In-house deionized water was used as the aqueous feed in experiments with water co-feeding.

Gaseous products were collected by gas bags, identified by GC-MS (Shimadzu-2010) and quantified by GC-FID/TCD (FID column: Restek, Rtx-VMS $40\text{m} \times 0.25\text{mmID} \times 1.4\mu\text{m}$; TCD column: Supelco Analytics, 80/100 Hayesep D $30\text{ft} \times 1/8\text{in} \times 2.1\text{mm}$). No liquid products were recovered.

Conversion was calculated by difference between the moles of furan present in the feed detected at the reactor effluent. Yield is defined as the amount of carbon present in the product species divided by the amount of carbon present in the furan feed. Overall selectivity was calculated based on the amount of carbon present in a

product species divided by the total amount of carbon present in products. Selectivity was calculated based on the amount of carbon present in a product species divided by the amount of carbon present in all product species of that type. Unless indicated, the carbon balance for all experiments was higher than 90%.

After reaction, the flow was switched to air for coke quantification. The coke content was determined by combusting residual carbon and passing combustion products over a 13% CuO on Al₂O₃ (Sigma-Aldrich) converter to convert any CO to CO₂. The CO₂ was captured by the Ascarite (NaOH supported on silica, obtained from Sigma Aldrich) trap. Coke content was calculated from the mass difference of the Ascarite trap.

8.3 Results and Discussion

8.3.1 Catalysts Characterization

Table 8.1 shows the effect of metal incorporation on the catalysts surface area, pore volume and micropore volume. The increase in zinc content slightly increases the surface area and pore volume until 1wt% zinc loading. For higher metal loadings a decrease in surface area is observed for both metals. The micropore volume slightly decreased for all samples except for the sample with 2wt% gallium.

Table 8.1: Catalysts composition and surface morphology determined by N₂ adsorption at 77K.

Catalyst	Metal	M (wt%)	M/Al Molar Ratio	Surface Area ^[1] (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Micropore Volume ^[2] (cm ³ /g)
ZSM-5	-	0.0	0.00	478	0.19	0.122
0.5Zn/ZSM-5	Zinc	0.5	0.07	487	0.20	0.115
1Zn/ZSM-5	Zinc	1.0	0.15	494	0.20	0.116
2Zn/ZSM-5	Zinc	2.0	0.30	408	0.25	0.108
5Zn/ZSM-5	Zinc	5.0	0.77	448	0.24	0.107
2Ga/ZSM-5	Gallium	2.0	0.28	451	0.18	0.127
5Ga/ZSM-5	Gallium	5.0	0.72	357	0.15	0.087

^[1]Surface area calculated by assuming a pseudo-Langmuir isotherm. ^[2]Determined by t-plot.

The incorporation of metals changes the nature of acid sites. For zinc incorporation, several zinc species could coexist. According with Biscardi *et al.* (1998), zinc

hydroxyl species (ZnOH^+) are formed prior calcination. After calcination some of the zinc produces extracrystalline ZnO species, while others are present as cation exchanged sites. Two exchanged species are possible: Species I may be formed at high metal loadings by coupling of two (ZnOH^+); and Species II can be formed by coupling of (ZnOH^+) with the zeolite acidic site. The incorporation of gallium leads preferentially to gallium deposition on the external surface of the zeolite, producing extracrystalline gallium oxide (Ga_2O_3) (BISCARDI; IGLESIA, 1996). The migration of gallium to cation exchange sites is possible after calcination, producing Species III on the outer surface of the zeolite, and an activation under reducing conditions increases diffusion of gallium into the zeolite channels. The exchanged species possible generated after calcination of metal-promoted samples are shown in Figure 8.2.

Figure 8.3 shows the ammonia TPD profiles of calcined catalysts. Two distinct peaks are observed for sample ZSM-5. The peak centered at 225°C corresponds to weakly adsorbed ammonia, associated to Lewis acid sites. The peak centered at 385°C corresponds to strongly adsorbed ammonia, characteristic of Brønsted acid sites. The incorporation of zinc resulted in a widening of low temperature peak, suggesting the formation of zinc species of weak acidity with increasing Zn loadings. Furthermore, low temperature peak shifts toward higher temperatures, indicating an increase in acid strength. The high temperature peak shows a decrease in intensity for all zinc-promoted samples and a shoulder toward higher temperatures for 2 and 5wt% zinc loading. These results indicate a decrease in amount of strong acid sites, possible due to the formation of zinc exchanged species (BISCARDI *et al.*, 1998; BERNDT *et al.*, 1996a).

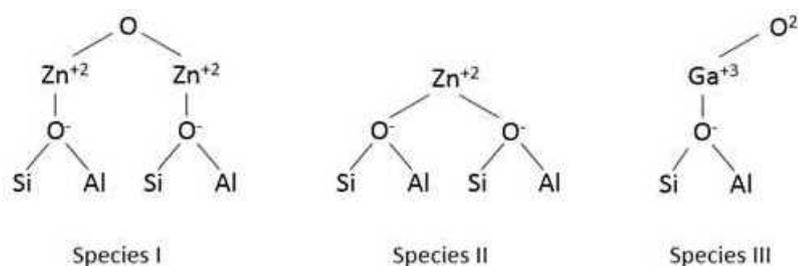


Figure 8.2: Possible active species generated after calcination of samples. Exchanged zinc assumes two different forms: Species I with one Zn^{2+} per exchange site, bridged by one oxygen; or Species II where a single Zn^{2+} interacts with two exchange sites. On Species III, the exchanged gallium is bounded with one oxygen resulting in $[\text{GaO}]^{+1}$ species. Adapted from Biscardi and Iglesia (1996) and Biscardi *et al.* (1998).

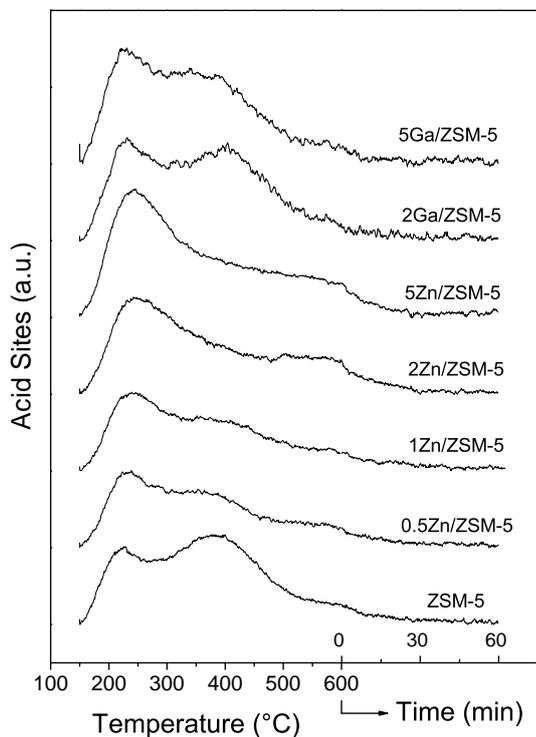


Figure 8.3: Ammonia TPD profiles for the catalyst samples. The ammonia was dosed at 150°C and then the sample was purged for 90 minutes prior analysis. The TPD profile was recorded during the heating step, at 10°C/min from adsorption temperature to 600°C. The temperature was held at 600° for 60 minutes.

Gallium-promoted samples showed smaller changes in the ammonia TPD profile. The low temperature peak became wider for both samples and the increase in Ga loading widened the high temperature peak toward lower temperatures (5Ga/ZSM-5).

Figure 8.4 shows the isopropylamine TPD of calcined samples. The low temperature wide peak is related to desorption of weakly adsorbed isopropylamine. The narrow peak at approximately 340°C, shown between the dotted lines, corresponds to Brønsted acid site catalyzed decomposition of IPA into propylene and ammonia (KOFKE *et al.*, 1989), and allows the quantification of strong Brønsted acid sites. The gallium incorporation produces a slight decrease in Brønsted peak and small shift toward higher temperatures. Moreover, a third peak at about 500°C appears for both samples as a result of interactions with metal species in gallium-promoted samples. These small changes indicate most of gallium is incorporated as isolated Ga₂O₃ clusters, not

significantly affecting the total amount of Brønsted acid sites (AUSAVASUKHI *et al.*, 2009). These results are in accordance with ammonia TPD results. On the other hand, the zinc incorporation significantly changes the IPA-TPD profile. The increase in zinc loading leads to a decrease in Brønsted peak intensity, indicating Zn^{2+} exchanges with hydrogen in Brønsted sites, producing new zinc exchanged species. This result agrees with ammonia profile that shows a significant reduction in intensity of high temperature peak for these samples. The appearance of some extra peaks for temperatures higher than 350°C is related to interactions with the metallic sites. These peaks are probably related to different species of zinc formed during calcination (species I and II), showing slight difference in the acid strength.

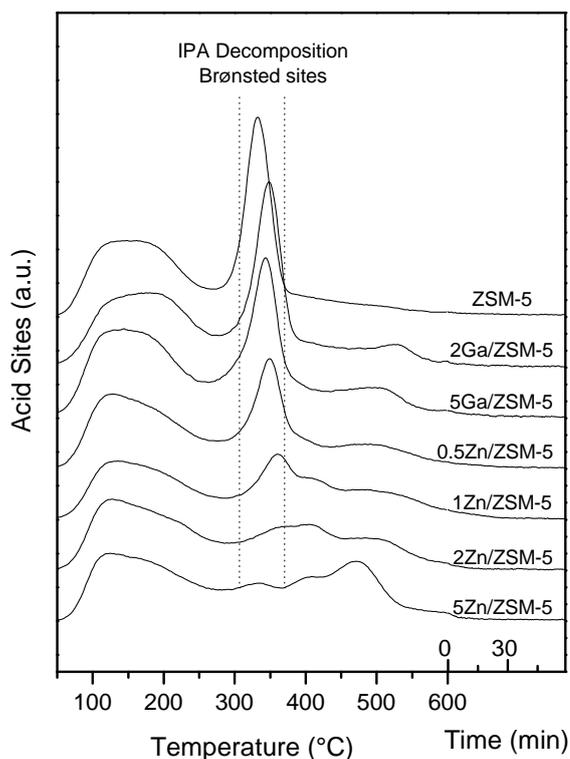


Figure 8.4: IPA-TPD profiles for the catalyst samples. The IPA was dosed at 50°C and then the sample was purged for 120 minutes. Following the purge, the sample was heated at 10°C/min to 600°C, and then held for 60 minutes at that temperature. The peak at approximately 340°C corresponds to Brønsted acid site catalyzed decomposition of IPA into propylene and ammonia. The higher temperature peaks result from the interaction with metal species presents in the metal-promoted samples.

Table 8.2 summarizes the TPD results. Total acid sites were determined by ammonia TPD, Brønsted sites were determined by the IPA-TPD method developed by Kofke *et al.* (1989) and Lewis sites were determined by difference between total acid sites and Brønsted acid sites. The exchanged metal species were estimated by deconvolution of IPA-TPD peaks, assuming the high temperature peaks are related to exchanged metal species. The more likely species to be formed at lower zinc loadings is Species II, with a single Zn^{2+} interacting with two exchange sites. For this reason, the peak centered at approximately 500°C was assumed to be related to Species II for zinc-promoted samples (it is the only extra peak observed for sample 0.5Zn/ZSM-5). The peak centered at about 425°C was associated to Species I. For gallium samples the peak centered at approximately 500°C was assumed to be related to Species III.

Table 8.2: Summary of TPD results. Total sites were determined by ammonia TPD; Brønsted sites were determined by the IPA-TPD method developed by Kofke *et al.* (1989); Lewis sites were determined by difference between total acid sites and Brønsted acid sites.

Catalyst	M/Al Molar Ratio	Acid Sites (mmol/g)			Exchanged Metal Species ^[1] (mmol/g)			Extra-framework Species ^[2] (mmol/g)
		Total	Brønsted	Lewis	I	II	III	
ZSM-5	0.00	0.697	0.420	0.277	-	-	-	-
0.5Zn/ZSM-5	0.07	0.542	0.216	0.327	0.000	0.130	-	0.000
1Zn/ZSM-5	0.15	0.546	0.111	0.435	0.032	0.224	-	0.000
2Zn/ZSM-5	0.30	0.661	0.097	0.565	0.055	0.178	-	0.129
5Zn/ZSM-5	0.77	0.803	0.064	0.739	0.092	0.233	-	0.521
2Ga/ZSM-5	0.28	0.761	0.401	0.360	-	-	0.088	0.286
5Ga/ZSM-5	0.72	0.778	0.322	0.456	-	-	0.124	0.618

^[1]Determined by IPA-TPD deconvolution of peaks. Species I is 1:1 ratio of Zn to Al; species II is 1:2 ratio of Zn to Al; species III is 1:1 ratio of Ga to Al.

^[2]ZnO content determined by TPR of zinc promoted samples. Ga₂O₃ amount determined by difference between total gallium content in gallium-promoted samples and exchanged gallium species.

The increase in Zn loading significantly decreases the amount of Brønsted sites while increases the total Lewis. Species II are the main species of exchanged zinc formed after calcination of samples. At high zinc concentration, a small amount of Species II are produced. Except for sample 5Zn/ZSM-5, all other zinc samples presented lower total acidity than the parent zeolite. Gallium-promoted samples presented small decrease in Brønsted sites and a significant increase in Lewis with increasing Ga loadings. The total acidity of these samples is greater than the acidity of unmodified HZSM-5. Figure 8.5 shows the distribution of acid sites as a function of metal to aluminum molar ratio.

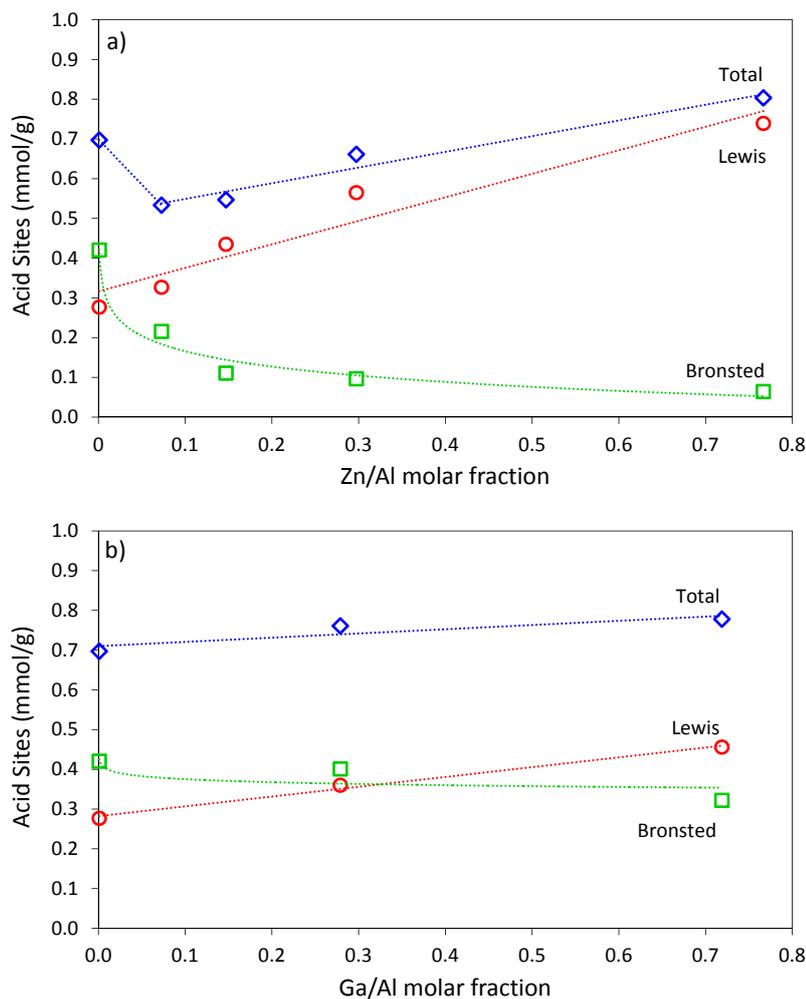


Figure 8.5: Distribution of acid sites for a) Zn/Al and b) Ga/Al molar fractions on catalysts. Total sites were determined by ammonia TPD; Brønsted sites were determined by the IPA-TPD method developed by Kofke *et al.* (1989); Lewis sites were determined by difference between total acid sites and Brønsted acid sites.

The extra-framework species were determined by TPR of zinc-promoted samples and ZnO (Merk, 99%), used as a reference. The amount of ZnO in samples was calculated by the reaction of ZnO reduction: $ZnO + H_2 \rightarrow Zn^0 + H_2O$. The water produced during reduction vaporizes and the weight loss was used to determine the ZnO amount by difference between the mass of samples before and after the ZnO reduction event. The extra-framework gallium species were determined by difference between total gallium content and exchanged gallium species.

8.3.2 Conversion of furan over Ga and Zn-promoted HZSM-5

Figure 8.6 shows the products distribution for furan conversion at 600°C over the different metal-promoted catalysts. The increase in gallium or zinc loading increases the aromatics and CO overall selectivity while decreases olefin and coke selectivity. The promoting effect of gallium and zinc over aromatics production is attributed to their capability to hydrogen transfer, increasing the rate of dehydrogenation reactions and promoting benzene production from alkanes and alkenes (CHENG *et al.*, 2012a; BISCARDI; IGLESIA, 1999; LUBANGO; SCURRELL, 2002; BISCARDI; IGLESIA, 1996). Furthermore, both metals have been found to inhibit cracking side reactions that lead to undesirable products (BISCARDI; IGLESIA, 1996; BISCARDI; IGLESIA, 1999), increasing the selectivity of aromatization reactions.

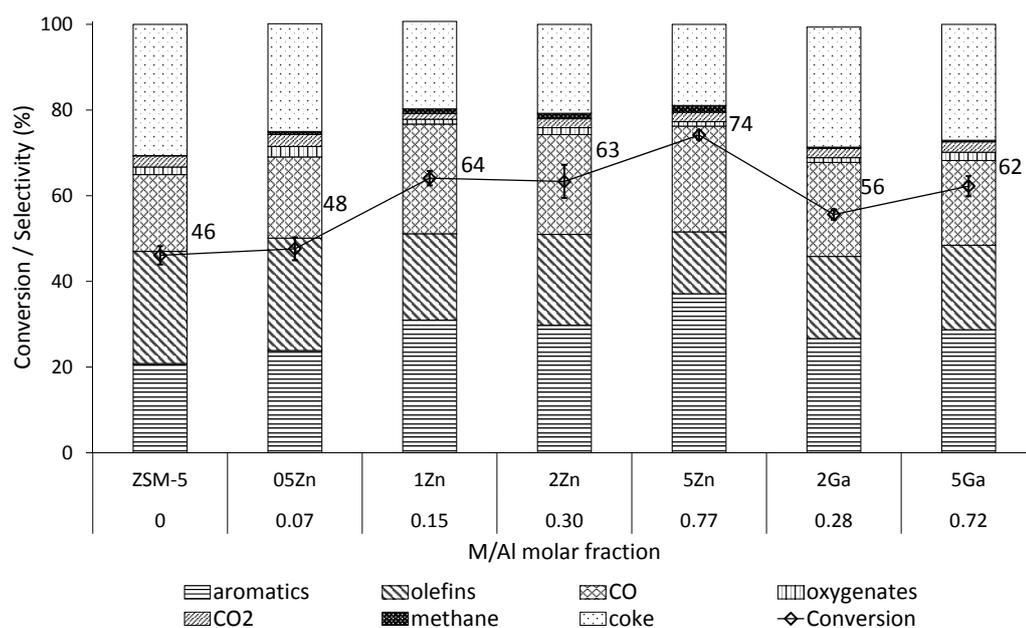


Figure 8.6: Overall selectivity for major products of furan conversion over metal promoted ZSM-5. Reactions conditions: Temperature = 600°C, Furan WHSV = 9.3hr⁻¹, Furan partial pressure = 6 Torr, Reaction time = 4.5 minutes, Total system pressure = 760 Torr.

The product yields and selectivities for individual species are shown in Table 8.3. The furan conversion increased from 46% for ZSM-5 to 69% for 5Zn/ZSM-5. The addition of zinc also improved results for aromatics production showing significant

Table 8.3: The effect of metal loading on the overall product yields and individual product selectivities of CFP of furan over ZSM-5 and M/ZSM-5. Experiments carried out at 600°C with a furan partial pressure of about 6 Torr, total system pressure 760 Torr, reaction time 4.5 minutes. One standard deviation is given in small text next to the main entry in the table. All value for yields/selectivities are in % carbon. Conversion is calculated based on the moles of furan feed minus the moles of furan detected at the reactor effluent. Yield is calculated based on the amount of product species divided by the amount of furan feed.

Catalyst	ZSM-5	0.5Zn/ZSM-5	1Zn/ZSM-5	2Zn/ZSM-5	5Zn/ZSM-5	2Ga/ZSM-5	5Ga/ZSM-5							
Feed	Furan	Furan	Furan	Furan	Furan	Furan	Furan							
Reaction Temp (°C)	600	600	600	600	600	600	600							
Feed WHSV (h ⁻¹)	9.2	9.3	9.3	9.2	9.3	9.4	9.2							
	average	std	average	std	average	std	average	std						
<i>Conversion (%)</i>	46.08	2.15	48.51	2.73	66.24	1.74	53.00	3.25	69.51	1.01	52.46	1.14	46.48	1.75
<i>Coke on catalyst (%)</i>	5.66	0.37	5.60	0.07	5.45	0.89	4.51	0.67	4.88	0.31	5.74	0.50	5.55	0.09
<i>Overall Yield (Carbon %)</i>														
aromatics	7.86	0.28	10.73	0.30	15.78	1.61	13.22	0.89	19.56	0.74	10.95	0.61	12.10	0.09
olefins	9.88	0.43	11.86	0.08	10.68	0.47	9.40	0.90	7.61	0.32	7.89	0.42	8.31	0.20
oxygenates ^[1]	0.67	0.05	1.12	0.04	0.56	0.06	0.72	0.15	0.56	0.06	0.45	0.05	0.80	0.02
CO	6.76	0.19	8.54	0.13	13.63	0.64	10.35	0.36	12.99	0.50	9.02	0.23	8.34	0.07
CO ₂	0.98	0.04	1.23	0.09	0.68	0.07	0.93	0.13	1.15	0.13	0.90	0.23	1.03	0.16
methane	0.02	0.03	0.25	0.15	0.59	0.06	0.56	0.09	0.83	0.08	0.11	0.04	0.15	0.01
coke	11.57	0.76	11.42	0.14	11.10	1.81	9.23	1.38	9.97	0.64	11.54	1.01	11.39	0.18
<i>Overall Selectivity (Carbon %)</i>														
aromatics	20.84	0.31	23.87	0.42	30.99	1.72	29.77	2.01	37.13	0.75	26.66	2.31	28.73	0.07
olefins	26.17	0.38	26.25	0.26	20.14	1.73	21.20	2.37	14.45	0.26	19.18	0.42	19.72	0.39
oxygenates ^[1]	1.78	0.15	2.47	0.14	1.14	0.12	1.62	0.35	1.06	0.09	1.10	0.09	1.91	0.04
CO	17.93	0.38	18.93	0.03	25.60	0.17	23.30	0.55	24.66	0.57	21.96	1.23	19.79	0.27
CO ₂	2.60	0.15	2.76	0.19	1.31	0.07	2.10	0.25	2.20	0.29	2.18	0.48	2.45	0.36
methane	0.06	0.09	0.72	0.20	1.10	0.07	1.25	0.19	1.57	0.18	0.27	0.09	0.36	0.03
coke	30.63	0.78	25.15	0.62	20.41	1.71	20.76	2.71	18.93	1.13	28.03	1.58	27.05	0.56
<i>Aromatic Selectivity (Carbon %)</i>														
benzene	40.39	0.86	46.34	0.94	67.92	1.65	64.07	3.39	73.89	0.91	54.70	5.02	48.53	2.15
toluene	34.82	0.75	21.02	0.15	14.65	0.11	14.72	0.78	12.26	0.08	26.03	2.61	23.28	0.66
ethylbenzene	0.84	0.04	0.83	0.01	0.54	0.07	0.52	0.09	0.31	0.02	0.39	0.12	0.36	0.01
xylenes ^[2]	3.28	0.14	4.13	0.33	4.89	0.16	4.18	0.47	2.97	0.27	2.00	0.08	2.22	0.02
styrene	7.51	0.16	5.06	0.04	2.59	0.23	3.82	0.38	2.58	0.10	7.56	1.64	7.55	0.56
indene	8.16	0.36	8.22	0.28	3.66	0.45	5.13	0.60	4.51	0.34	5.77	0.67	8.36	0.15
naphthalenes ^[3]	4.99	1.33	14.42	0.69	5.75	0.69	7.55	1.12	3.48	0.31	3.55	0.12	9.70	0.03
<i>Olefin Selectivity (Carbon %)</i>														
ethylene	36.01	0.61	29.95	0.08	34.17	1.01	21.38	1.00	25.47	1.41	36.92	0.61	31.29	0.87
propylene	36.32	0.20	27.27	0.60	20.86	0.23	12.59	0.49	18.42	0.64	31.67	5.04	27.63	2.11
butenes ^[4]	5.39	0.11	9.08	0.07	8.26	0.41	11.41	0.28	8.92	0.09	5.73	0.61	8.46	0.04
allene	7.42	0.16	25.01	0.52	30.18	0.13	46.78	0.44	39.83	0.87	15.50	5.41	22.29	1.30
cyclopentadiene	13.34	0.20	7.56	0.09	5.26	0.24	5.81	0.27	5.60	0.38	9.53	0.23	9.62	0.02
hexenes	1.52	0.17	1.14	0.04	1.28	0.14	2.03	0.14	1.76	0.07	0.65	0.15	0.71	0.01
<i>Oxygenates Selectivity (Carbon %)</i>														
benzofuran	55.01	2.37	76.90	0.87	59.19	4.29	79.60	2.41	77.01	2.20	66.32	2.07	76.78	1.53
acetone	3.74	0.09	5.59	0.97	7.90	0.64	5.43	1.59	3.43	1.61	0.00	0.00	6.49	0.30
acetaldehyde	3.80	0.43	2.27	0.23	2.04	0.54	1.52	0.28	1.74	1.68	2.16	0.54	1.29	0.09
2-methylfuran	31.95	2.40	9.71	0.22	14.48	2.06	5.02	0.31	4.81	0.36	25.83	2.78	10.80	0.09
phenol	8.33	2.81	5.53	0.38	16.39	2.52	8.43	0.58	13.01	1.09	5.69	1.25	4.64	1.24

^[1]All oxygenated compounds except for CO and CO₂.

^[2]Contains all three xylene isomers.

^[3]Naphthalenes includes naphthalene, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene.

^[4]Contains 1-butene, 2-butene, isobutene, and butadiene.

increase in benzene selectivity. Toluene shows a decrease in selectivity and at a zinc loading of 1wt% a shift in selectivity is observed toward benzene production that became the main product among aromatics. The olefin selectivity decreased with increasing zinc loadings. However, among olefins, there is a shift in selectivity towards allene and a decrease in ethylene and propylene as the zinc loading increases. The increase in allene and CO products suggests zinc promotes decarbonylation of furan into allene and CO. The increase in benzene is a result of hydrogen transfer capability that promotes olefin aromatization, specially from propylene to produce benzene. Similar results are observed for gallium-promoted samples. These catalysts showed higher activity than unmodified ZSM-5. A increase in conversion to 52% is obtained with 2Ga/ZSM-5. Gallium also promoted benzene production among aromatics. A increase in allene and decrease in propylene is also observed for both gallium samples. Although, results indicate zinc has enhanced decarbonylation and aromatization activity when compared to gallium.

Among metal species, the amount of exchanged species in promoted samples appears to be related to benzene and overall aromatics selectivity, both monotonically increasing with increasing amount of exchanged metallic species. This result is shown in Figure 8.7a and b. Gallium presented limited incorporation in exchange sites of the zeolite, resulting in lower amount of exchanged gallium species, which is possibly related to its lower activity when compared to zinc catalysts.

8.3.3 Water effect on furan conversion over Zn-promoted HZSM-5

Figure 8.8 shows the effect of water co-feeding on furan conversion over catalysts with different zinc loadings at 600°C and water partial pressure of 130 Torr. The increase in zinc loading leads to an decrease in olefins selectivity and to a small increase in aromatics, CO and CO₂. Methane shows a significant increase with zinc loading under this conditions.

The product yields and selectivities for individual species are shown in Table 8.4. The furan conversion increased for all catalysts with water co-feeding. Although, the increase in conversion was higher for unmodified ZSM-5 than for zinc-promoted

catalysts, indicating the increase in conversion is a result of a ZSM-5 catalyzed reaction in the presence of water. According to our previous report on water effect over ZSM-5 conversion of furan, the water promotes hydrolysis reaction of furan to produce propylene and CO₂. The presence of zinc appears to reduce the hydrolysis rate, possibly due to the competing effect of zinc that enhances the allene and CO production from furan. The reduction in propylene production with increasing zinc loadings agrees with these results.

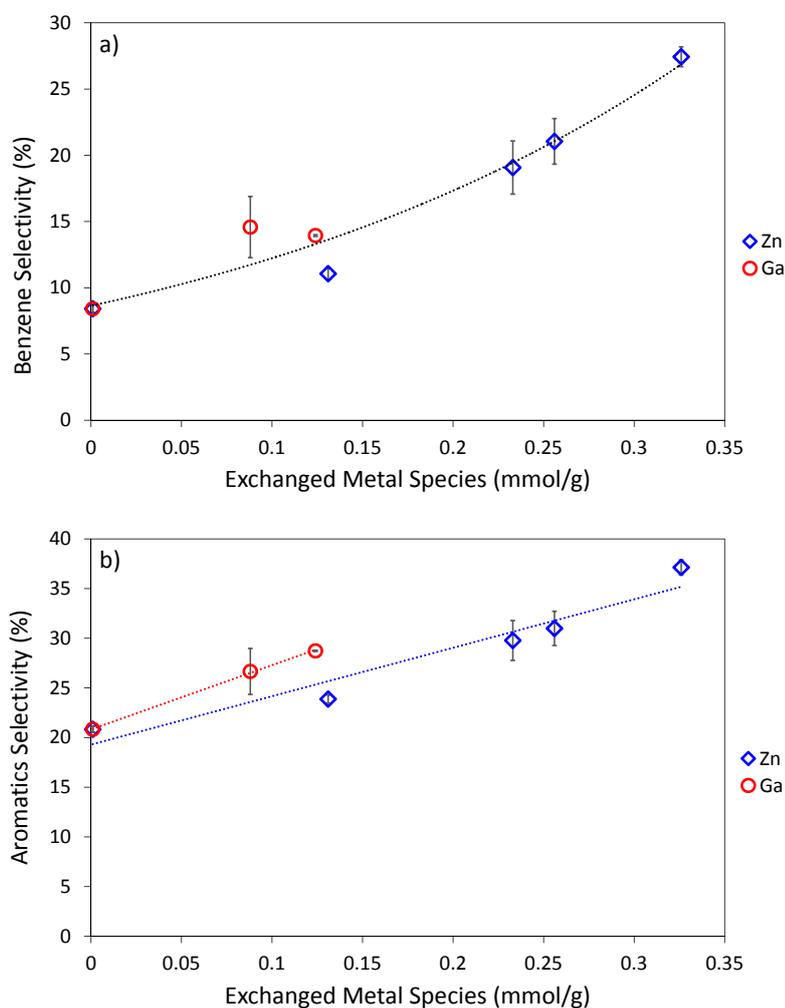


Figure 8.7: Overall a)benzene and b)aromatic selectivity for zinc (Species I and II) and gallium (Species III) exchanged species on metal promoted ZSM-5. Reactions conditions: Temperature = 600°C, Furan WHSV = 9.3hr⁻¹, Furan partial pressure = 6 Torr, Reaction time = 4.5 minutes, Total system pressure = 760 Torr.

Table 8.4: The effect of co-feeding water on overall product yields and individual product selectivities. Experiments carried out for 6 minutes at 600°C with a furan partial pressure of about 6 Torr, water partial pressure of about 130 Torr, total system pressure of 760 Torr, using ZSM-5 or metal promoted catalysts.

Catalyst	ZSM-5		0.5Zn/ZSM-5		1Zn/ZSM-5		2Zn/ZSM-5		5Zn/ZSM-5	
Feed	Furan		Furan		Furan		Furan		Furan	
Reaction Temp (°C)	600		600		600		600		600	
Feed WHSV (h-1)	9.2	9.3	9.3	9.3	9.3	9.5	9.2	9.3	9.3	9.2
H ₂ O Partial Pressure (Torr)	0	130	0	131	0	132	0	130	0	132
<i>Conversion (%)</i>	43.75	76.38	41.43	67.36	58.59	68.10	48.77	56.57	66.30	61.26
<i>Coke on catalyst (%)</i>	7.75	9.26	5.73	2.87	6.87	4.29	5.85	3.61	5.39	2.76
<i>Overall Yield (Carbon %)</i>										
aromatics	7.78	7.33	9.45	6.63	13.31	8.42	10.07	7.56	16.99	8.79
olefins	8.12	32.85	11.14	32.24	10.15	22.55	9.94	16.84	7.85	10.44
oxygenates ^[1]	1.01	1.19	1.09	1.55	0.56	1.62	0.55	1.92	0.52	2.04
CO	5.84	7.12	7.79	6.33	11.98	9.74	9.33	8.30	12.34	10.07
CO ₂	0.74	9.12	1.01	9.46	0.59	7.13	0.63	7.84	0.88	9.80
methane	0.00	0.18	0.08	0.58	0.54	2.60	0.42	4.63	0.65	9.30
coke	11.90	14.10	8.77	4.39	10.50	6.55	9.00	5.17	8.25	4.24
<i>Overall Selectivity (carbon %)</i>										
aromatics	21.99	10.20	24.02	10.71	27.37	13.74	25.23	14.47	35.79	16.07
olefins	22.95	45.69	28.33	52.81	20.91	37.64	24.88	32.22	16.53	19.09
oxygenates ^[1]	2.85	1.66	2.77	2.53	1.14	2.93	1.38	3.67	1.09	3.73
CO	16.50	9.90	19.81	10.35	24.65	15.69	23.36	15.89	25.99	18.42
CO ₂	2.10	12.69	2.58	15.55	1.22	12.80	1.57	15.00	1.86	17.93
methane	0.00	0.25	0.20	0.93	1.11	3.97	1.04	8.86	1.37	17.01
coke	33.61	19.61	22.29	7.13	21.28	10.92	22.53	9.90	17.37	7.75
<i>Aromatic Selectivity (Carbon %)</i>										
benzene	33.57	33.63	44.89	48.17	66.87	56.09	65.29	59.95	73.60	68.14
toluene	27.67	44.98	20.55	32.23	14.61	21.60	15.44	18.07	12.04	15.44
ethylbenzene	0.83	1.19	0.80	1.20	0.59	0.84	0.59	0.61	0.34	0.55
xylenes ^[2]	3.38	7.17	3.72	5.57	4.71	4.79	4.28	4.85	3.26	4.06
styrene	6.91	5.71	5.07	2.95	2.66	3.12	3.79	3.39	2.49	2.30
indene	14.97	3.72	8.36	3.21	3.97	4.03	4.25	4.01	4.30	3.03
naphthalenes ^[3]	12.67	3.60	16.60	6.67	6.59	9.52	6.35	9.12	3.97	6.47
<i>Olefin Selectivity (Carbon %)</i>										
ethylene	37.47	15.61	28.23	7.41	29.57	14.92	19.50	14.33	24.14	16.75
propylene	35.32	71.32	24.89	73.37	20.00	58.80	11.64	46.92	15.90	38.99
butenes ^[4]	4.71	7.88	9.18	14.42	8.64	17.13	11.13	23.15	9.02	19.57
allene	5.66	0.86	28.70	1.89	34.57	5.79	49.99	12.26	43.63	20.66
cyclopentadiene	14.62	3.22	7.76	2.42	5.75	3.00	5.61	2.89	5.42	3.12
hexenes	2.21	1.11	1.23	0.49	1.47	0.36	2.15	0.46	1.90	0.91
<i>Oxygenates Selectivity (Carbon %)</i>										
benzofuran	47.45	7.56	76.53	11.66	57.98	12.78	76.70	12.79	75.82	8.98
acetone	2.64	47.61	4.71	58.24	7.91	64.84	6.31	71.31	2.45	79.14
acetaldehyde	7.70	21.71	2.22	21.22	1.98	14.12	1.69	11.10	0.96	6.75
2-methylfuran	33.08	11.71	10.81	3.25	17.06	4.31	6.89	1.58	5.68	1.53
phenol	9.13	11.40	5.72	5.63	15.07	3.95	8.42	3.23	15.08	3.60

^[1]All oxygenated compounds except for CO and CO₂.

^[2]Contains all three xylene isomers.

^[3]Naphthalenes includes naphthalene, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene.

^[4]Contains 1-butene, 2-butene, isobutene, and butadiene.

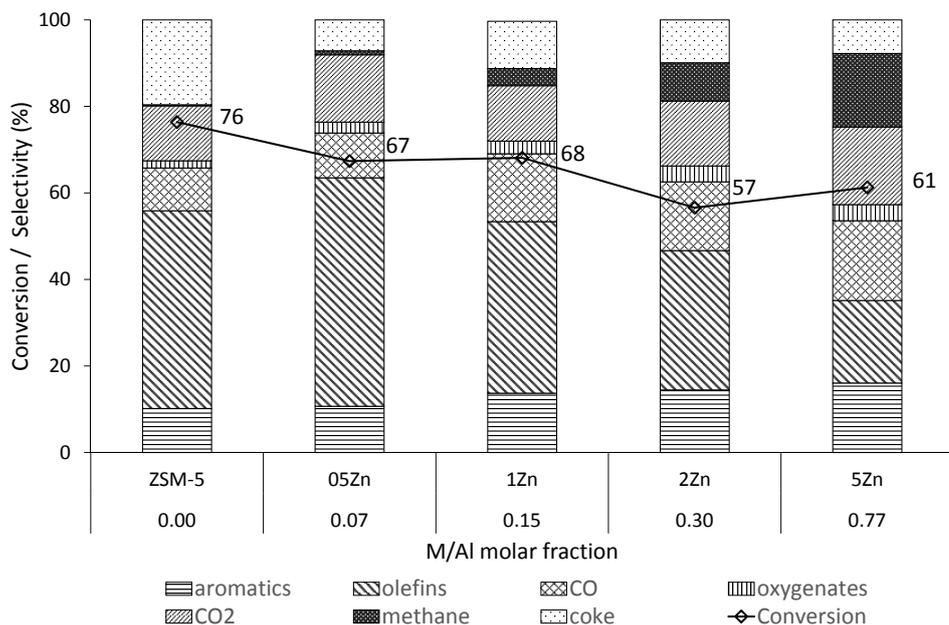


Figure 8.8: Overall selectivity for major products of furan conversion with water co-feeding and over zinc promoted ZSM-5. Reactions conditions: Temperature = 600°C, Furan WHSV = 9.2hr⁻¹, Furan partial pressure = 6 Torr, Reaction time = 4.5 minutes, Water partial pressure = 130 Torr, Total system pressure = 760 Torr.

The results obtained with promoted-samples are comparable to the ones obtained from unmodified ZSM-5 under similar conditions. The overall aromatic selectivity decreased with co-feeding of water for all samples. The selectivity of CO and coke also decreased. The increase in olefins selectivity is almost entirely due to the increase in propylene. The presence of water also increases toluene selectivity over ZSM-5. As previously shown, the increase in toluene selectivity is related to an increase in the propylene concentration as a result of furan hydrolysis in presence of water. The propylene reacts with furan to form toluene by Diels-Alder condensation over ZSM-5 catalyst (CHENG; HUBER, 2012). The presence of zinc, and consequent decrease in propylene production with zinc-promoted catalysts, also results in a decrease in toluene production, as seen in Table 8.4. The oxygenates selectivity did not show a significant change with water co-feeding. However, among oxygenates, there is a shift in selectivity towards acetone and acetaldehyde and a decrease in benzofuran.

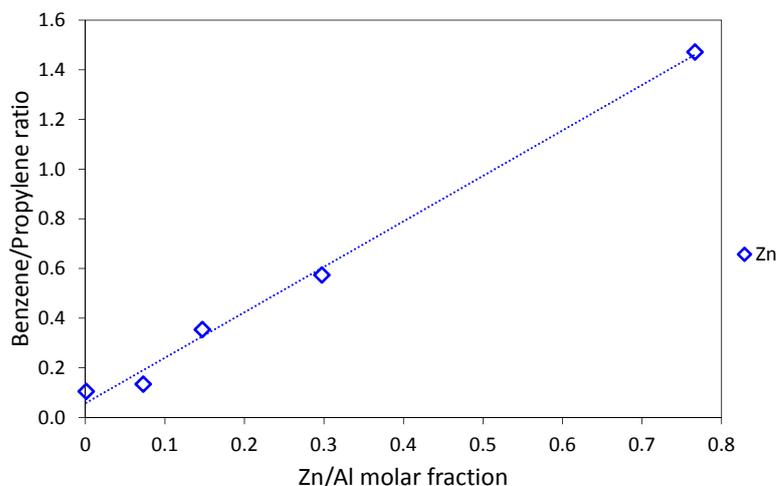


Figure 8.9: Benzene to propylene product ratio for furan conversion with water co-feeding at 600°C.

Figure 8.9 shows the benzene to propylene molar ratio with respect to zinc to aluminum fraction on catalysts. The increase in zinc loading monotonically increases the benzene to propylene molar ratio, indicating the presence of zinc enhances the propylene oligomerization and cyclization reactions to form benzene. This result is in agreement with the results obtained by Biscardi and Iglesia (1999) for conversion of labeled propane on zinc-promoted ZSM-5. The zinc-promoted catalyst produces mainly benzene isotopomers with two ^{13}C atoms, indicating the dehydrogenation of propane and direct combination of two propylene molecules to form benzene. ZSM-5 catalyst produces a wider distribution in the number of ^{13}C atoms in resulting benzene, revealing the propane is cleaved and re-formed many times before aromatization reaction to take place (BISCARDI; IGLESIA, 1999).

8.3.4 Reaction network

It has been previously reported that furan undergoes three reactions over ZSM-5 (CHENG; HUBER, 2012): (1) decarbonylation to produce allene and CO, (2) Diels-Alder reaction with another furan to produce benzofuran and water, and (3) Diels-Alder condensation with an olefin to produce aromatics and water. The fourth reaction, reported previously, is the hydrolysis of furan with water to produce propylene and CO_2 . The

incorporation of metals in ZSM-5 catalyst enhances some of this pathways and possibly produces some new pathways. Figure 8.10 shows the proposed reaction network for furan conversion over unmodified and metal-promoted ZSM-5. (*) indicates enhancement by the presence of gallium or zinc. According to the results, the presence of both metals enhanced furan decarbonylation (2) and aromatization (3) reactions. It also promotes olefins alkylation with aromatics to form heavy aromatics (6). The allene is possibly converted into other olefins by oligomerization and cracking reactions over ZSM-5 catalyst. The co-feeding of water promotes furan hydrolysis pathway (4). The presence of zinc possibly reduces the amount of acid sites in zeolite that are activated by steaming, resulting in a reduced production of propylene and carbon dioxide through this pathway. For this reason, more aromatics are produced by promoted samples when compared with unmodified ZSM-5 catalyst. The existence of new pathways are still under analysis.

8.4 Conclusions

Gallium and zinc incorporation on HZSM-5 results in a promoting effect on catalytic conversion of furan, increasing the aromatics production. Both metals have a dehydrating action that promotes decarbonylation and aromatization reactions to produce benzene, the main aromatic product. Furthermore, zinc has enhanced decarbonylation activity when compared to gallium, presenting higher aromatic yields at equivalent metal loadings. The exchanged metal sites appears to be the active metal form of gallium and zinc-promoted HZSM-5, enhancing aromatization reaction. The limited gallium exchanged sites could be the reason for its lower performance.

The furan conversion increases for all zinc catalysts with water co-feeding. However, the amount by which the conversion is increased, is reduced with the increase in zinc loadings, suggesting zinc hinder hydrolysis reaction as a result of the reduced amount of Brønsted acid sites in zinc-promoted samples. The enhancement in aromatic production with increasing zinc loadings is probably a result of propylene conversion into benzene. Moreover, zinc-promoted catalysts retain their selectivity to decarbonylation, even in the presence of water, and show increased allene production with increasing Zn loading.

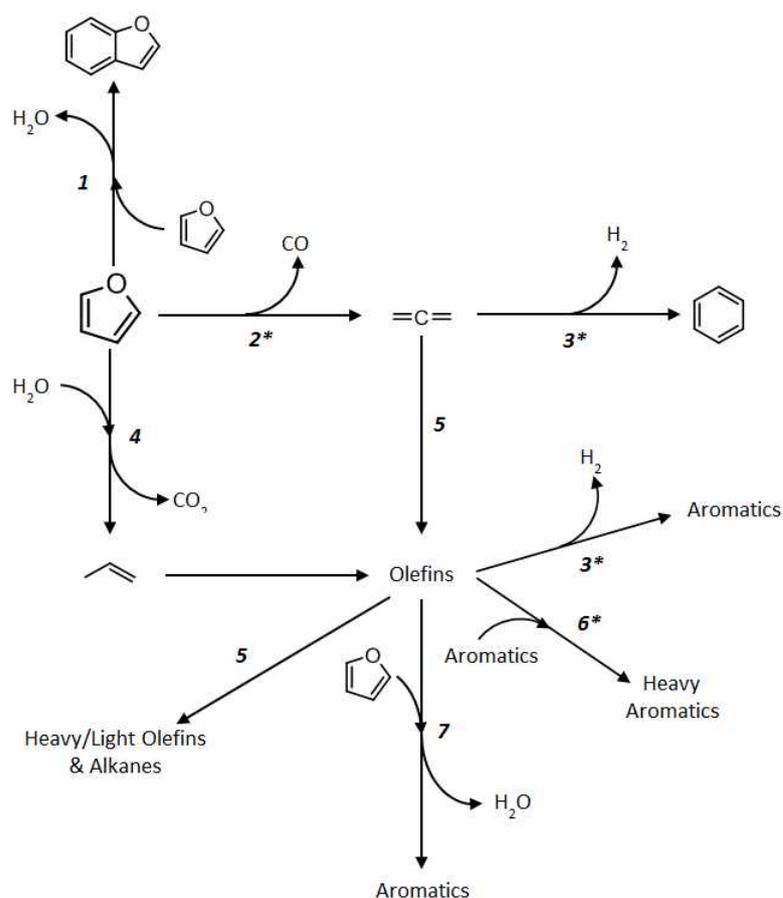


Figure 8.10: Proposed reaction network for furan conversion over metal-promoted ZSM-5 adapted from Cheng e Huber (2012), Cheng *et al.* (2012a). Reactions are indicated by numbers: (1) furan Diels-Alder self-condensation to produce benzofuran and water; (2) furan decarbonylation to produce CO and allene; (3) aromatization; (4) furan hydrolysis and decomposition to produce CO₂ and propylene; (5) oligomerization and cracking; (6) alkylation; and (7) Diels-Alder condensation between furan with olefins to produce aromatics and water. (*) indicates enhancement by the presence of gallium or zinc.

Capítulo 9

Conclusões e Trabalhos futuros

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo voltado para a síntese de catalisadores HZSM-5 e de HZSM-5 modificada por metais, no qual foram avaliadas as suas propriedades químicas e texturais e atividade para a reação de pirólise. O estudo foi dividido em cinco partes, tendo sido abordado em cada parte uma ou mais das seguintes etapas: i) síntese e caracterização dos catalisadores ii) investigação da atividade dos catalisadores através de ensaios padrão de pirólise do tetrahydrofurano ou furano em reator de leito fixo e iii) investigação da correlação existente entre a atividade e seletividade do catalisador e suas propriedades químicas e texturais. Buscou-se também identificar de que forma as variáveis de síntese e de processo afetam os produtos da reação de pirólise.

A síntese da zeólita ZSM-5 foi otimizada, permitindo a identificação das melhores condições de temperatura e tempo para a obtenção de material cristalino para diferentes conteúdos de template no hidrogel. A ferramenta de planejamento de experimentos se mostrou adequada para a avaliação preliminar das condições de síntese. Os estudos para avaliação da atividade destes catalisadores para a pirólise de biomassa fica como sugestão para trabalhos futuros.

A investigação da fonte de silício e tempo de cristalização para a síntese da zeólita ZSM-5 permitiram concluir que a pureza, cristalinidade e acidez da HZSM-5 resultante é afetada pela fonte de silício empregada na síntese e disso depende também o tempo de síntese. A atividade dos catalisadores para a conversão de THF está relacio-

nada principalmente com a acidez em sítios ácidos de média acidez, que promovem a produção de aromáticos com menor perda de atividade em decorrência da deposição de coque. Uma grande densidade de sítios ácidos fortes foi relacionada a uma maior taxa de desativação e deposição de coque.

O emprego de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais permitiu, em alguns casos, o aumento na eficiência da reação de pirólise. Num primeiro estudo com níquel, zinco, nióbio e ferro, se observou que dentre os metais estudados o zinco e o nióbio proporcionaram uma maior conversão e seletividade para produção de compostos pesados. Também conferiram maior atividade ao catalisador, que apresentou menores taxas de desativação quando comparadas à HZSM-5 pura. A incorporação de ferro e níquel teve efeito negativo sobre a atividade para a pirólise, reduzindo a conversão e seletividade. O catalisador de zinco foi o que se mostrou mais ativo e a redução no teor de zinco não afetou significativamente a conversão de THF ou a atividade do catalisador. A incorporação de metais afetou a distribuição de sítios ácidos do catalisador e, a partir deste estudo, também se conclui que a redução na força ácida do catalisador favorece a sua atividade, aumentando a produção de compostos leves e pesados e reduzindo a formação de coque.

Num segundo estudo utilizando HZSM-5 modificada pela incorporação de zinco ou gálio, foi possível uma avaliação mais detalhada tanto das alterações que ocorrem na superfície do catalisador e de como elas afetam a atividade deste para a pirólise rápida, como das alterações na distribuição de produtos e identificação de possíveis rotas reacionais. A incorporação de ambos os metais resultou em aumento da atividade e produção de compostos aromáticos a partir da conversão catalítica do furano. Este efeito promotor pode ser atribuído à incorporação dos metais em sítios ácidos da zeólita, produzindo novos sítios capazes de elevar a taxa das reações de descarbonilação do furano e aromatização de olefinas. Os catalisadores de zinco apresentaram melhores resultados, possivelmente devido a maior incorporação de zinco nos sítios ácidos da zeólita frente ao gálio.

As variáveis de processo, tais como temperatura de reação, velocidade espacial e presença de diferentes teores de água, simulando teores de água presentes em biomassas típicas, foram avaliadas em dois trabalhos distintos. No primeiro, o efeito da

temperatura e da velocidade espacial foi estudado com HZSM-5 modificada pela incorporação de zinco. Maiores rendimentos para o processo foram obtidos na temperatura de 500°C para uma maior relação catalisador/THF (operação em baixa velocidade espacial). A partir do segundo estudo, foi possível a identificação da importância da co-alimentação de água nos ensaios padrão para verificação da atividade de catalisadores para aplicação em pirólise rápida de biomassas. A presença de água produz uma nova rota reacional na presença de HZSM-5 (reação de hidrólise), o que altera significativamente a distribuição de produtos da pirólise. Mais estudos com biomassa real são importantes para se chegar a uma conclusão definitiva, mas os resultados obtidos sugerem que a presença de água deve ser considerada para avaliação do desempenho de processos catalíticos de conversão de biomassa.

A avaliação do efeito da água sobre a atividade de catalisadores Zn/HZSM-5 permitiu concluir que o aumento no teor de zinco aumenta também a taxa de descarbonilação e aromatização, mesmo na presença de água, reduzindo a taxa de reação de hidrólise. A hidrólise é, portanto, uma reação que ocorre nos sítios ácidos da zeólita pura quando em presença de água. A incorporação de zinco nos sítios ácidos da zeólita e conseqüente redução na quantidade de sítios de Brønsted, reduz também os produtos de hidrólise.

O uso de catalisadores a base de HZSM-5 modificados por metais apresenta resultados promissores para a conversão de furanos em aromáticos. Melhores atividades e seletividades foram observadas a partir da incorporação de zinco, nióbio e gálio. Os resultados com ensaios padrão de pirólise são importantes não só como um indicador da atividade desses catalisadores para a pirólise de biomassa real, mas também como uma forma simplificada para a identificação de potenciais rotas reacionais da pirólise rápida catalítica ou da conversão catalítica do bio-óleo. Fica como sugestão para trabalhos futuros o emprego de catalisadores de HZSM-5 modificada por metais em processos de pirólise rápida catalítica de biomassas e/ou *upgrading* do bio-óleo da pirólise rápida convencional. A análise da estabilidade dos catalisadores, através de ensaios de desativação, e a avaliação do efeito de sucessivos ciclos de reação-regeneração dos catalisadores, são importantes parâmetros para a verificação da viabilidade técnica e econômica da utilização de catalisadores em processos de conversão de biomassa. Estes estudos ficam também como sugestão para trabalhos futuros.

Apêndice A

Projeto e construção da unidade de bancada

Este capítulo se destina a apresentação do projeto da unidade de bancada de pirólise rápida de biomassas. São apresentadas as principais premissas para o projeto, layout final da planta, etapas de processo, equipamentos, bem como resultados atingidos até o momento com a construção da unidade e testes pré-operacionais.

A.1 Premissas

As principais premissas para o projeto da unidade de pirólise compreendem uma série de requisitos para garantir a flexibilidade e segurança de operação da planta e o atendimento das necessidades de processo. Alguns dos principais critérios considerados no projeto são apresentados e discutidos a seguir.

Unidade Flexível: A flexibilidade operacional da planta diz respeito tanto aos tipos de biomassas que se pretende processar, quanto às condições de processamento. As principais premissas neste contexto são:

- (a) a possibilidade de processamento de diferentes biomassas;
- (b) o uso de aquecimento convencional resistivo ou por micro-ondas;
- (c) o uso de catalisadores integrados ao processo.

Dentre as biomassas que se pretende processar, estão as microalgas e resíduos agroindustriais diversos. Dada a grande diversidade de matérias-primas, a unidade deve comportar a operação com uma faixa ampla de granulometrias para as biomassa, sendo também necessário um sistema de alimentação robusto.

Quanto ao aquecimento, a unidade deve ser projetada de modo a comportar duas formas de aquecimento do reator, aquecimento resistivo convencional ou por micro-ondas. Contudo, o uso de aquecimento por micro-ondas impõe uma série de restrições ao modo de operação da planta, materiais de construção para o reator e instrumentos para monitoramento do processo, o que restringe as opções de projeto. As principais diferenças, que impactam no projeto da unidade são apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1: Requisitos para o projeto conforme o tipo de aquecimento.

Característica	Aquecimento resistivo	Aquecimento por micro-ondas
<i>Restrições de operação da planta</i>		
Temperatura de processamento	Constante, ajustada antes da partida da planta.	Transiente, o aquecimento acontece devido a presença da biomassa no interior do forno e ocorre gradualmente.
Partida da planta	Após aquecimento do sistema, após a alimentação da biomassa no reator.	Partida a temperatura ambiente a menos que um suprimento de ar quente seja fornecido.
<i>Restrições de materiais de construção e instrumentação</i>		
Instrumentação	Termopares e sensores padrão.	Termocâmeras de infravermelho e sensores especiais.
Material	Reator em aço ou quartzo.	Reator em quartzo.

A incorporação de catalisadores ao processo aponta a necessidade de etapas de regeneração do catalisador para processos operados em modo contínuo. Para a operação em batelada, não se faz necessária a regeneração, contudo esta possibilidade deve ser avaliada.

Segurança de operação: Por se tratar de um processo que ocorre em elevadas temperaturas (tipicamente entre 400 e 600°C) e que promove a formação de produtos com propriedades combustíveis, o projeto da planta exige especial atenção quanto aos requisitos de segurança, na especificação de materiais de construção, instrumentos e no controle de processo. Os principais requisitos ao projeto são:

- (a) instalação de instrumentos de medição e controle;
- (b) implementação de um sistema para controle e monitoramento dos instrumentos críticos ao processo;
- (c) inclusão de sistema de intertravamento para segurança;
- (d) inclusão de um sistema de exaustão.

Atenda às necessidades de processo: O rendimento do processo depende fundamentalmente de parâmetros do processo, tais como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, mas também está associado às características do material processado, como granulometria e umidade. Desta forma, grande flexibilidade de operação é requerida para que seja possível o emprego de biomassas diversas. O controle de processos neste caso é muito importante, desta forma tem-se como principal requisitos de projeto:

- (a) controle sobre a taxa de aquecimento;
- (b) controle sobre a temperatura;
- (c) controle sobre a vazão de gases;
- (d) rápida condensação e recuperação dos voláteis;
- (e) separação eficiente de particulados.

Algumas restrições quanto aos materiais de construção são também impostas pelas características do produto, que pode apresentar elevada acidez e abrasividade.

A.2 Projeto da unidade e equipamentos

A tecnologia de leito fluidizado foi selecionada para o projeto da unidade, principalmente por atender o requisito de flexibilidade de operação, permitindo o processamento de diferentes biomassas. A adaptação do sistema às restrições impostas pelo aquecimento do sistema, foi determinante para o layout da unidade, como será visto mais adiante. Outras vantagens associadas a esta tecnologia incluem a fácil adaptação do reator ao sistema de aquecimento por micro-ondas, flexibilidade de operação, além da facilidade de scale-up e ao fato de ser uma tecnologia com elevada maturidade. Embora o reator de leito fluidizado borbulhante seja o mais adequado para a pirólise rápida catalítica, por permitir a alimentação contínua de catalisador regenerado ao sistema, bastando apenas incluir um sistema de regeneração após a separação de sólidos, optou-se pelo uso do reator de leito borbulhante por uma restrição de faixa de vazão para os gases de arraste.

A unidade de bancada foi concebida, portanto, como uma unidade multi-propósito, dotada de reator de leito fluidizado e duas formas distintas de aquecimento do sistema de reação: aquecimento resistivo e por micro-ondas. O emprego de diferentes gases de arraste é previsto, sendo possível a alimentação de misturas gasosas. O layout final de projeto é apresentado na Figura A.1.

A unidade de pirólise possui um sistema reação composto por dois reatores de leito fluidizado independentes, sendo um destinado ao processamento com aquecimento convencional (RAR) e o outro para aquecimento por micro-ondas (RARMO). O uso de dois reatores foi uma necessidade de projeto, dada a diferença significativa entre os modos de operação e materiais de construção requeridos para as duas formas de aquecimento (vide Tab. A.1). Esta opção permitiu a flexibilidade de operação sem que houvesse elevação significativa na complexidade do projeto do reator, apenas restringindo o uso combinado em série dos reatores.

Os dois reatores de pirólise fazem uso compartilhado dos sistemas de alimentação e aquecimento de gases e pós-processamento dos produtos, o que impede a operação em paralelo dos dois reatores. Uma válvula três-vias de acionamento manual

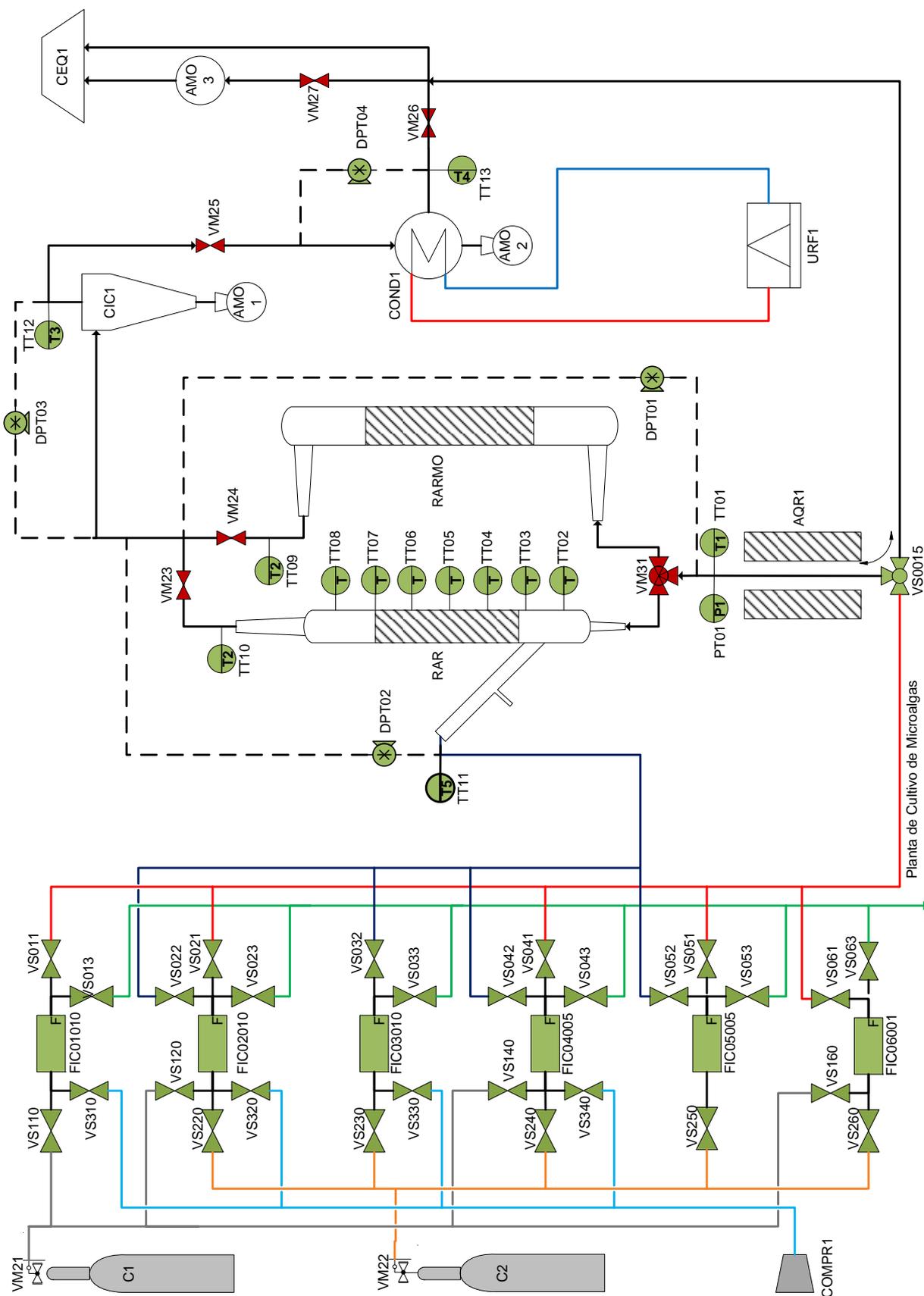


Figura A.1: Layout da planta de pirólise rápida.

(VM31) foi inserida na linha de alimentação de gases dos reatores, para seleção do reator que será usado. Um aquecedor de gases (AQR1) foi incluído nesta linha, antes da válvula, de modo a permitir o uso de gás aquecido em ambos os reatores de pirólise. Na linha de saída de cada um dos reatores foi inserida uma válvula abre-fecha de acionamento manual (VM23 e VM24) que tem a finalidade de bloqueio da linha correspondente ao reator que não se encontra em operação, mas servindo também para a realização de testes de estanqueidade da planta antes da sua partida.

Visando a segurança de operação da unidade, foi projetada e construída uma capela de exaustão de gases (CEQ1), dentro da qual foram abrigados os equipamentos. O isolamento do sistema evita riscos em casos de vazamento.

A.2.1 Sistema de alimentação de gases

O sistema de alimentação de gases é composto por válvulas e controladores para distribuição de nitrogênio, dióxido de carbono e ar e é compartilhado entre as plantas de pirólise rápida e cultivo de microalgas do GIMSCOP. São ao total, seis controladores de vazão, dentre eles três são operados na faixa entre 0 e 10 L/min (FIC 1010, FIC2010, FIC3010), dois na faixa entre 0 e 500 mL/min (FIC4005 e FIC5005) e um na faixa entre 0 e 100 mL/min (FIC6001). As válvulas (VS) são solenóides do tipo abre-fecha controladas, que são acionadas conforme o tipo de gás e o destino da alimentação. A válvula solenóide de três vias (VS0015) tem função de segurança, sendo acionada quando existe a necessidade de interrupção rápida da alimentação de gases no reator, desviando a corrente de gases para a saída de gases do sistema. O aquecimento do sistema é proporcionado por um aquecedor de gases (AQR1), dotado de duas resistências de 700 W cada. Todas as linhas de gases são de aço inox de 1/4".

O nitrogênio (C1) é o principal suprimento de gás da planta, atuando como gás de arraste para o processo, promovendo a fluidização do meio particulado e carregando consigo os produtos de reação. O dióxido de carbono (C2) e o ar (COMPR1) são gases auxiliares. O primeiro pode também ser utilizado como gás de arraste por ser inerte, já o ar pode ser utilizado de forma combinada com o nitrogênio para alimentação da planta, desde que a quantidade de ar seja abaixo da estequiométrica para que

não haja combustão, ou com a finalidade de combustão de resíduos depositados após a reação. Também pode ser utilizado para realização de ciclos de regeneração dos catalisadores, desde que sua umidade seja controlada. A configuração dos alimentadores e linhas de alimentação de gases permite a realização de misturas de gases ou o seu uso independente. O uso combinado de mais de um controlador é possível, permitindo elevar a vazão máxima de operação da planta, não limitando a faixa de vazão para a planta de pirólise a um máximo de 10 L/min.

A.2.2 Reator de Pirólise e alimentação de biomassa

O reator de leito fluidizado para pirólise rápida consiste basicamente em um cilindro com uma abertura inferior e uma superior para a passagem de gases, uma placa porosa na parte inferior, para a sustentação do leito de sólidos e distribuição de gases. O dimensionamento do reator foi feito considerando as velocidades mínima e máxima de fluidização, funções das características dos sólidos do leito (areia e catalisadores) e a faixa de vazão da alimentação de gases, definida pelos equipamentos de controle de vazão disponíveis ao grupo. Detalhes do projeto do reator podem ser vistos no Apêndice C. O resultado foi um reator de 1 polegada de diâmetro e 35 centímetros de comprimento.

O detalhamento do projeto dos reatores foi feito de forma independente para cada uma das aplicações, conforme o tipo de aquecimento do sistema. Considerações apresentadas na seção A.1 foram aplicadas nesta etapa. Dentre os materiais possíveis de serem utilizados na construção do reator de pirólise, o quartzo se destaca por poder ser utilizado tanto para o aquecimento convencional resistivo quanto para o aquecimento por micro-ondas. Este material possui elevada resistência térmica, contudo, baixa resistência mecânica. A baixa resistência mecânica do quartzo foi a principal razão para se utilizar um sistema de reação composto por dois reatores, uma vez que a adaptação de um sistema de alimentação de biomassas a um reator construído em quartzo, tornaria o sistema muito suscetível à quebra e pouco prático. O detalhamento do projeto dos reatores de pirólise RAR e RARMO são apresentados nas próximas seções.

Detalhamento de projeto do reator RARMO

O projeto detalhado do Reator de Aquecimento Resistivo e por Micro-ondas (RARMO) é apresentado na Figura A.2. O material de construção para o reator RARMO foi o quartzo, selecionado por permitir a operação com micro-ondas em elevadas temperaturas. A entrada de gases foi posicionada lateralmente para melhor adaptação da antena de micro-ondas na parte inferior do reator. Na parte superior, foram incluídas duas chicanas para reter as partículas arrastadas do leito. Como a biomassa já deve estar dentro do reator no momento em que o magnetron for acionado, não se faz necessário neste caso o uso de alimentador de biomassas. Em função da dificuldade em fazer medição de temperatura no interior do micro-ondas esta será feita, em um primeiro momento, apenas na saída do reator.

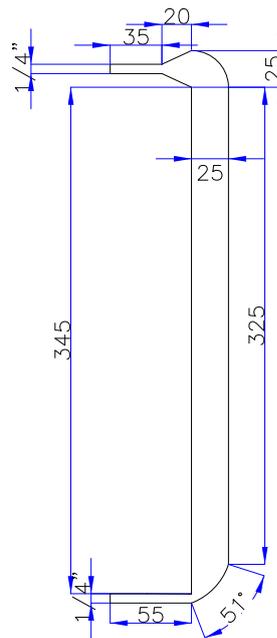


Figura A.2: Projeto do reator de pirólise rápida com aquecimento por micro-ondas (RARMO).

O reator será conectado com a tubulação de aço inox através de conexões específicas para vidro e inox. Externamente ao reator, o direcionador de ondas do forno de micro-ondas permitirá o aquecimento da biomassa, sendo a energia excedente consumida por um reservatório de água, posicionado na parte superior do direcionador, projetado para proteção do sistema.

Detalhamento de projeto do reator RAR

O Reator de Aquecimento Resistivo (RAR) foi construído em aço inox ASTM-316. A escolha do aço se deu não só pela resistência mecânica deste material e maior facilidade de adaptação de um sistema de alimentação de biomassa, mas também pela resistência térmica e química que este material oferece, favorecendo a operação em elevadas temperaturas mesmo quando produtos de elevada acidez são produzidos.

O reator possui entrada de gases inferior conectada ao corpo do reator por meio de uma flange, local onde é posicionado o distribuidor de gases. Uma seção flangeada de 50 mm compõe a região do leito do reator, tendo posicionado logo acima o ramo lateral para alimentação de biomassa. O projeto detalhado do reator RAR é apresentado na Figura A.3. Na figura também está representado o pistão de alimentação de biomassa. Algumas das principais características do reator RAR são listadas a seguir.

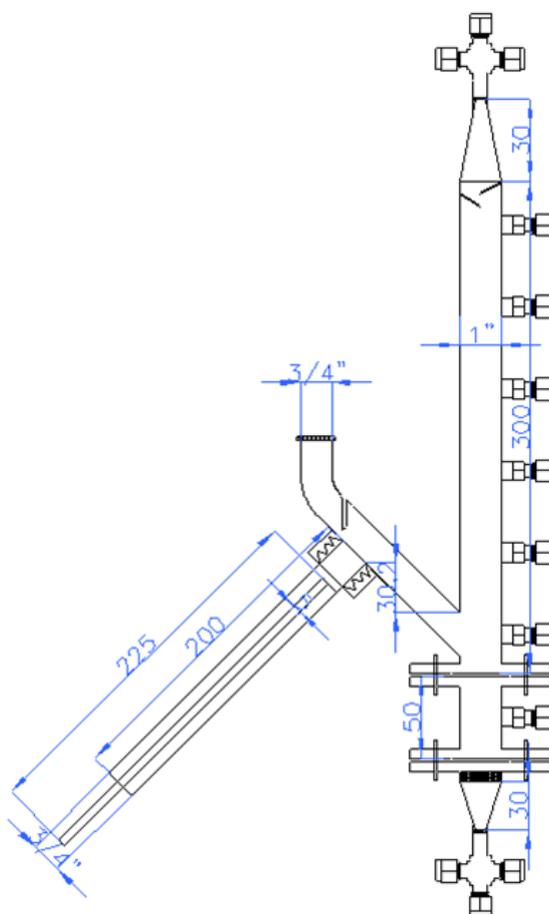


Figura A.3: Projeto do reator de pirólise rápida RAR.

Comprimento do reator: Com comprimento total de 350 mm, possui uma peça removível fixada por flanges, com comprimento de 50 mm. Esta peça está posicionado imediatamente abaixo do ponto de alimentação de biomassa, permitindo maior flexibilidade de operação, como por exemplo, a possibilidade de realizar estudos para avaliação de diferentes posicionamentos do alimentador: acima ou abaixo do leito, ou avaliação de diferentes alturas de leito. A vedação das conexões é feita por anéis de grafite, resistentes a condição de temperatura da reação.

Distribuidor: O distribuidor e contentor de particulados é composto por uma malha de 120 mesh Tyler em aço inox e é fixado junto à flange inferior por meio de uma rosca, permitindo a troca da malha para maior flexibilidade de operação.

Chicanas: Com o intuito de minimizar o transporte pneumático de finos e biomassa não pirolisada, foram posicionadas duas chicanas com inclinação de 45° próximas a saída superior do reator.

Cruzetas e conexões laterais: O reator possui, nas suas extremidades, conexões de entrada e saída de gases e para tomada de pressão e temperatura. Ao longo do comprimento do reator também foram posicionadas sete conexões para instrumentos e/ou instalação de tubulações. As conexões laterais serão, em um primeiro momento, utilizadas para a tomada de temperatura no reator, mas permitem também a inclusão de uma linha de reciclo, caso se venha a operar com leito fluidizado circulante.

Sistema de alimentação de biomassas: O reator possui um ramo lateral destinado a alimentação de biomassa. Esse ramo possui, duas conexões para alimentação de gás de arraste e tomada de temperatura e uma conexão central para o pistão de alimentação. A inclinação de 45° favorece o transporte da biomassa pela ação da gravidade e do fluxo de gás descendente, minimizando entupimentos. O sistema de alimentação pistonado, pode ser visualizado na Figura A.4. Esse sistema permite a operação do reator em modo batelada, sendo a biomassa introduzida apenas quando o reator e leito estiverem na temperatura do experimento. Permite também fácil adaptação para alimentação contínua de biomassa.

Isolamento térmico: Para o isolamento térmico do reator foi projetada uma caixa bipartida em fibra cerâmica, permitindo o fácil encaixe do reator.

A Figura A.4 apresenta o reator de aquecimento resistivo (RAR), o pistão para alimentação da biomassa e seu isolamento térmico.

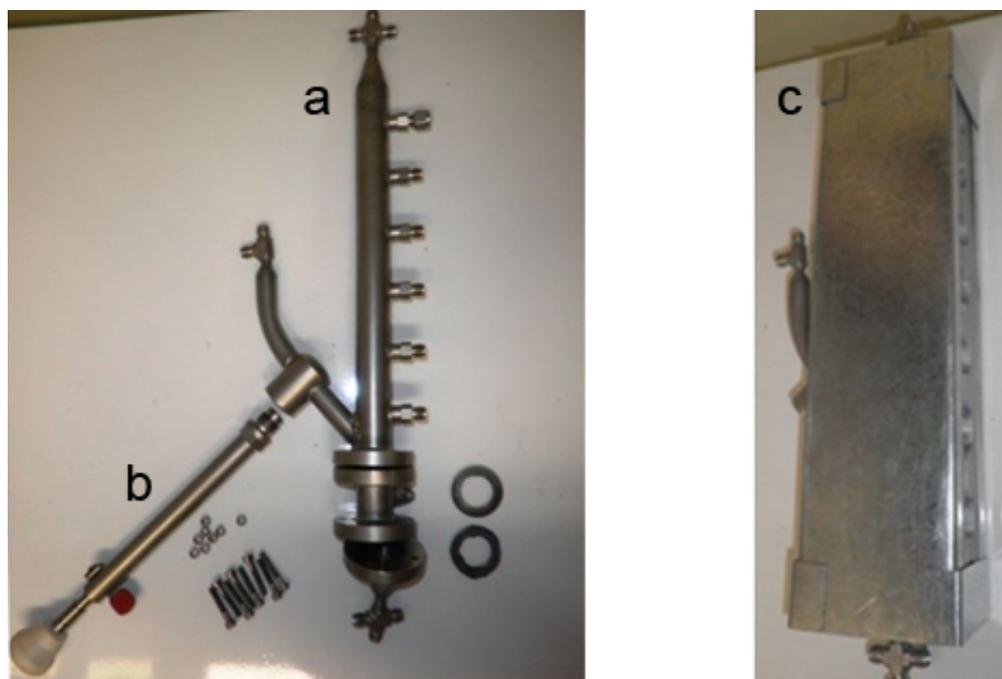


Figura A.4: (a) Reator RAR, (b) pistão de alimentação de biomassa e (c) isolamento térmico.

A.2.3 Processamento dos produtos

O sistema de processamento de produtos é composto por um ciclone (CIC1), um condensador (COND1) e coletores de produtos (AMO1, AMO2 e AMO3). Ainda possui uma unidade auxiliar de refrigeração (URF1). Este sistema é compartilhado entre os dois reatores de pirólise, RARMO e RAR.

Optou-se pelo uso de um ciclone para a separação dos particulados da corrente de produtos, devido ao baixo investimento, fácil manutenção, bem como à possibilidade de suportar condições severas de temperatura. A configuração clássica do ciclone Lapple foi escolhida devido à flexibilidade na velocidade de operação e por permitir uma boa eficiência de separação. O ciclone foi construído em aço inox ASTM-316. O coletor de particulados (AMO1) foi confeccionado em vidro e é conectado ao ciclone através de uma pinça.

A recuperação do bio-óleo é feita após a remoção de particulados através de um condensador de vidro. A unidade auxiliar de refrigeração fornece a corrente de resfriamento ao condensador. O coletor de bio-óleo (AMO2), também em vidro, é conectado ao coletor de gases através de uma mangueira de silicone. O amostrador de gases (AMO3), em vidro, é dotado de duas válvulas, sendo uma na entrada e outra na saída do amostrador. Também possui um ponto de amostragem com septo para coleta.

A.2.4 Sistema de controle

O sistema de controle é responsável por toda a aquisição, processamento e transmissão de informação para o bom funcionamento e cumprimento dos objetivos da planta de pirólise rápida. É constituído por sensores de temperatura e pressão, por um controlador lógico programável e atua também sobre todos os equipamentos elétricos da planta.

A aquisição de dados do processo, tais como vazão de gases, temperatura e pressão, é feita através da instrumentação instalada em pontos chave do processo. Para detecção da ocorrência de entupimentos e obtenção de informações sobre perda de carga foram posicionados transmissores de pressão diferencial, com tomadas de pressão na entrada e saída dos reatores, no ramo de alimentação de biomassa, saída do ciclone e do condensador. A informação de temperatura é obtida através de termopares do tipo K instalados nas linhas entre os equipamentos principais e ao longo do comprimento do reator RAR. Esta informação é muito importante para o sistema de pirólise, pois permite o monitoramento do aquecimento do sistema, conhecer o balanço energético do sistema e perfis de temperatura. Os controladores eletrônicos de vazão, de uso compartilhado com a planta de cultivo de microalgas, permite que se controle e conheça o regime de fluidização dentro dos reatores, o tempo de residência de gases, sendo importante também para o balanço de massa do sistema.

Para o processamento e transmissão das informações do sistema, foi previsto o uso de um controlador lógico programável (CLP) baseado num microprocessador que opera através de softwares desenvolvidos pelo usuário. Ao CLP são conectados os instrumentos e relés, além de interruptores acionados eletricamente, que permitem

sua atuação no ligamento e desligamento de equipamentos da planta. Também será instalada na planta uma interface homem máquina (IHM), que permite a interação do usuário da planta diretamente com o CLP, e um painel indicativo do funcionamento de válvulas e resistências de aquecimento.

A.3 Montagem da unidade

A unidade de pirólise rápida se encontra atualmente em etapa de testes. Já foram instaladas a bancada de trabalho, o sistema de resfriamento para condensação de produtos, a capela de exaustão, as tubulações de gases e instrumentos de medição e controle, o aquecedor de gases, o reator RAR e demais equipamentos, além do sistema de controle CLP. Na Figura A.5 está registrada a etapa de montagem da planta, onde é possível ver a capela de exaustão e os equipamentos que compõem a unidade de pirólise sendo instalados no seu interior.



Figura A.5: Montagem da unidade de pirólise rápida.

A.4 Testes preliminares

A etapa de testes inclui os testes de válvulas e instrumentos de medida e controle, testes de estanqueidade, equipamentos e segurança de operação, além da implementação e testes da interface de controle da planta. Um detalhamento das etapas e principais resultados obtidos é apresentado.

A.4.1 Identificação e correção de falhas

Nesta etapa foi feita a instalação e calibração dos instrumentos de monitoramento e controle da planta, bem como de tubulações e equipamentos. Testes foram conduzidos para identificação e correção de falhas. Alguns dos principais testes são descritos.

Teste de válvulas e controladores: Após instalação de todas as válvulas solenóides e controladores e feita a comunicação destes instrumentos com o CLP, foram feitos testes de abertura e fechamento das válvulas e a verificação das faixas de vazão para os controladores.

Teste de estanqueidade da planta: Todas as conexões da planta foram checa-
das e, com o auxílio de um manômetro, foram conduzidos testes de estanqueidade, primeiramente por seções, e finalmente a estanqueidade de todo o sistema foi verificada. Alguns problemas de vedação foram identificados, especialmente na conexão dos termopares, que foi corrigido pela aplicação de grafite para vedação.

Teste de aquecimento: Testada a estanqueidade da planta, foram iniciados os testes de aquecimento. Nesta etapa foram encontradas inúmeras dificuldades, que resultaram num novo projeto para o sistema de aquecimento, a fim de permitir que as temperaturas de trabalho (na faixa entre 400 e 600°C) fossem atingidas. O aquecimento no novo sistema é feito no próprio reator, através do uso combinado de um forno elétrico, para aquecimento de todo o reator e chama, para aquecimento local do leito. O forno de aquecimento é dividindo em seções de aquecimento que permitem o aquecimento independente das diferentes seções do reator.

A.4.2 Testes preliminares de pirólise rápida

Foram realizados alguns testes do sistema de controle e testes de operação da unidade, nos quais o funcionamento de cada equipamento foi avaliado e eventuais melhorias foram propostas. Após testes, identificação e correção de falhas, foram elaborados manuais de operação, partida e parada da planta, contendo a descrição do processo e suas etapas, e procedimentos operacionais. Atende aos requisitos para a segurança operacional da unidade. Um cromatógrafo a gás foi instalado e está sendo calibrado para a identificação dos produtos de pirólise.

A.5 Próximas etapas

Testes preliminares de pirólise rápida: Novos testes padrão de pirólise serão conduzidos com a finalidade de avaliação da unidade. Todas as respostas do sistema serão estudadas e propostas para melhoria do processo serão buscadas.

Ensaio na Planta de Pirólise: Os experimentos serão conduzidos em três modos de operação distintos: pirólise com aquecimento convencional, pirólise com aquecimento por micro-ondas e pirólise catalítica. Para uma primeira etapa de estudos, optou-se por fazer a avaliação da distribuição de produtos a partir da variação dos parâmetros do processo, tais como: temperatura de reação, vazão do gás de arraste e tempo de residência da biomassa. Para o uso de aquecimento por micro-ondas, será avaliado o efeito da potência de aquecimento e, para a pirólise catalítica, o efeito da fração catalisador - biomassa. Todos os ensaios serão conduzidos com microalgas ou biomassas residuais.

Análise dos produtos da Pirólise Rápida: A fim de identificar suas potenciais aplicações, pretende-se investigar algumas das seguintes propriedades do bio-óleo: composição elementar, teor de água, estabilidade de armazenamento, estabilidade térmica, propriedades de destilação e termogravimétricas. Para aplicações como combustíveis, ponto de flash, ponto de orvalho, capacidade calorífica, atomização, número de cetanos, propriedades de combustão, acidez e corrosividade, serão algumas das propriedades avaliadas.

Estudos de otimização da operação da Planta de Pirólise: Estudos de otimização da operação da unidade de pirólise e a obtenção de dados para a validação dos estudos de simulação estão previstos.

Projeto da unidade piloto de Pirólise Rápida: Os resultados das atividades propostas neste plano de trabalho serão o ponto de partida para que o grupo desenvolva o projeto de uma nova planta de pirólise rápida em escala piloto. Esta planta deverá ser construída no novo prédio do GIMSCOP a ser localizado no futuro Parque tecnológico da UFRGS, o qual encontra-se em fase de implantação no Campus do Vale.

Apêndice B

B.1 Calibração do TPD

B.1.1 Calibração da Amônia

Para a determinação do número total de sítios ácidos das amostras de catalisadores, a técnica de Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de amônia foi empregada, conforme procedimento apresentado na Seção 3.2.3. A calibração do sinal do detector de condutividade térmica (TCD) foi feita através de uma série de pulsos de uma mistura de amônia em hélio de composição conhecida. A área dos picos no sinal do TCD é proporcional a concentração de amônia e foi utilizada para o cálculo do fator de resposta para a amônia. Os dados para calibração são apresentados na Tabela B.1. O fator de resposta para a amônia foi utilizado para a determinação da quantidade total de sítios ácidos da amostra e também para os cálculos da acidez de Brønsted, pela técnica de TPD de isopropilamina, segundo procedimento de Kofke *et al.* (1989).

B.1.2 Calibração do Propileno

Para a determinação do número total de sítios ácidos de Brønsted, a técnica de Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de isopropilamina (IPA) foi empregada, conforme procedimento de Kofke *et al.* (1989), apresentado na Seção 3.2.3. A calibração foi realizada através de uma série de pulsos de propileno puro. A área dos picos no sinal do TCD foi utilizada para o cálculo do fator de resposta para o propileno. Os dados para calibração são apresentados na Tabela B.2.

Tabela B.1: Calibração de amônia para a técnica de TPD.

Calibração Amônia			
Pulso	Temp (°C)	Altura do Pico (u.a.)	Area do Pico (u.a.)
1	37.5	0.0934	0.0127
2	37.7	0.0933	0.0127
3	37.6	0.0936	0.0135
4	37.7	0.0934	0.0132
5	37.7	0.0935	0.0132
6	37.8	0.0933	0.0130
7	37.4	0.0932	0.0129
8	37.9	0.0933	0.0128
9	37.9	0.0934	0.0128
10	37.9	0.0933	0.0128
Área Média (u.a.)			0.0130
Desvio em relação a média (%)			2.20

Pulso - 15% amônia em He	
Fração de amônia (%)	15
Temperatura (°C)	110
Pressão (atm)	1
Volume Injetado (cm ³)	0.5
Mols de amônia (mol)	2.39E-06

Fator de resposta (mol/Area)	1.84E-04
-------------------------------------	-----------------

Tabela B.2: Calibração de propileno para a técnica de TPD.

Calibração Propileno			
Pulso	Temp (°C)	Altura do Pico (u.a.)	Area do Pico (u.a.)
1	39.1	0.3153	0.0337
2	39.2	0.3153	0.0337
3	39.2	0.3184	0.0341
4	39.2	0.3094	0.0330
5	39.3	0.3119	0.0334
6	39.3	0.3094	0.0330
7	39.4	0.3166	0.0336
8	39.4	0.3124	0.0332
9	39.5	0.3140	0.0336
10	39.3	0.3181	0.0342
Área Média (u.a.)			0.0335
Desvio em relação a média (%)			1.24

Pulso - Propileno puro	
Fração de propileno (%)	100
Temperatura (°C)	25
Pressão (atm)	1
Volume Injetado (cm ³)	0.1
Mols de propileno (mol)	4.09E-06

Fator de resposta (mol/Area)	1.22E-04
-------------------------------------	-----------------

B.1.3 Calibração da Isopropilmanina

A calibração para a isopropilamina (IPA) foi realizada através de uma série de pulsos de IPA puro. A área dos picos no sinal do TCD foi utilizada para o cálculo do fator de resposta para a IPA. Os dados para calibração são apresentados na Tabela B.3.

Tabela B.3: Calibração de isopropilamina para a técnica de TPD.

Calibração Isopropilamina			
Pulso	Temp (°C)	Altura do Pico (u.a.)	Area do Pico (u.a.)
1	44.9	1.2409	0.1456
2	45.1	1.2340	0.1422
3	45.4	1.2276	0.1411
4	45.2	1.2220	0.1405
5	44.9	1.2188	0.1404
6	44.8	1.2168	0.1398
7	44.9	1.2153	0.1394
8	45.0	1.2118	0.1389
9	45.0	1.2127	0.1389
10	45.0	1.2127	0.1388
Área Média (u.a.)			0.1406
Desvio em relação a média (%)			1.48

Pulso - Isopropilamina puro	
Fração de IPA (%)	100
Temperatura (°C)	110
Pressão (atm)	1
Volume Injetado (cm ³)	0.5
Mols de IPA (mol)	1.59E-05

Fator de resposta (mol/Area)	1.13E-04
-------------------------------------	-----------------

B.2 Calibração do GC

A técnica de cromatografia gasosa foi utilizada para a identificação e quantificação dos produtos de reação. A identificação dos produtos foi feita por um GC-MS (Shimadzu-2010) com coluna Restek, RTx-VMS e hélio como gás de arraste. Os compostos identificados e seus respectivos tempos de retenção, são apresentados na Tabela B.4, para as condições de operação do cromatógrafo.

Tabela B.4: Calibração de isopropilamina para a técnica de TPD.

Compounds	Retention Time (min)
Ethylene	2.640
Propylene	2.870
Allene	3.125
1-Butene	3.420
Butene Isomer Mix	3.590
Butene Isomer	3.780
Acetylaldehyde	4.120
1-Pentene	4.850
Furan	5.900
Ethanol	6.000
1,3-pentadiene	6.130
Cyclopentadiene	6.730
Acetone	7.460
1-Hexene	8.010
2-Methylfuran	9.730
C6 Alkene Isomer	10.730
C6 Alkene Isomer	11.140
Benzene	12.600
2-Ethenylfuran	15.900
Toluene	17.650
Ethylbenzene	21.790
p- & m-Xylene	22.210
o-Xylene	23.410
Styrene	23.560
Benzofuran	27.850
Indene	28.800
Phenol	29.430
Phenyl Acetate	29.940
1,4-dihydronaphthalene	31.140
Naphthalene	31.860
2-methylnaphthalene	33.740
1-methylnaphthalene	34.050
Hexadecanoic Acid	35.600
1-methylethyl ester	35.620

Condições de análise: Coluna: RTX-VMS (40m; 0.25mm ID); Gás de arraste: hélio; Vazão: 1.53 mL/min; Temperatura do Injetor: 150°C; Temperatura da Coluna: 35°C por 5 min, 5°C/min até 140°C, 50°C/min até 230°C, 230°C por 10 min; Temperatura do FID: 240°C

B.2.1 Procedimento para Calibração do GC

Para gases como metano, CO, CO₂, e olefinas a calibração foi feita a partir de misturas padrão para calibração da marca airgas. A calibração de líquidos de elevada volatilidade foi feita através da preparação de amostras contendo uma quantidade conhecida do composto em hélio. As amostras foram preparadas em laboratório, utilizando *gas bags* e um controlador de vazão calibrado, para a coleta de um volume conhecido de He. A pressão de vapor do composto foi calculada para o volume da amostra gasosa, e se fez a injeção (com micro seringa) de uma quantidade de amostra pelo menos 10 vezes inferior ao limite para a completa volatilização. Furano, benzeno, tolueno, xilenos, estireno, entre outros, foram calibrados desta forma. Compostos pesados ou em fase sólida, como naftalenos e fenol, foram calibrados em fase líquida, utilizando etanol como solvente. Neste caso, benzeno foi utilizado na amostra como um padrão externo para correção dos fatores de resposta em fase líquida. Os fatores de resposta para os compostos calibrados, são apresentados na Tabela B.5. Também são indicados na tabela os tempos de retenção de cada composto para as diferentes colunas cromatográficas, nas condições de operação do cromatógrafo.

Condições de análise:

Cromatógrafo Shimadzu GC-2014.

Gás de arraste: He.

Temperatura da Coluna: 35°C por 5 min; 5°C/min até 140°C; 50°C/min até 230°C; 230°C por 10 min.

Temperatura dos Injetores: 150°C.

Temperatura dos detectores: 240°C.

Coluna FID: RTx-VMS (40m; 0.25mm ID).

Vazão: 1.53 mL/min (Razão de Split = 5).

Coluna TCD: Haysep 80/100 (10m; 3.17mm ID).

Vazão: 30 mL/min.

Tabela B.5: Fatores de resposta obtidos por calibração do GC.

Compound	MW (g/mol)	Retention Time (min)		Response Factor (Area/ppm)	
		FID	TCD	FID	TCD
He	4.00	x	x	x	x
CO	28.01	x	7.90	x	0.7154
CO ₂	44.01	x	14.00	x	0.8031
CH ₄	16.04	x	5.02	x	0.5654
Ethylene	28.05	2.64	19.79	93.08	0.7882
Propylene	42.08	2.87	30.70	133.83	x
1-butene	56.11	3.42	33.14	179.36	x
Furan	68.08	5.90	x	174.88	x
Benzene	78.11	12.60	x	272.79	x
Toluene	92.14	17.65	x	347.21	x
Ethylbenzene	106.17	21.79	x	411.42	x
m- & p-Xylene	106.17	22.21	x	419.74	x
o-Xylene	106.17	23.41	x	423.17	x
Styrene	104.15	23.56	x	421.71	x
Benzofuran	118.13	27.85	x	379.58	x
Indene	116.16	28.80	x	467.00	x
Naphthalene	128.17	31.86	x	529.61	x
Allene	40.06	3.13	x	133.83 ^[1]	x
Acetone	58.08	7.46	x	107.45	x
Acetylaldehyde	44.05	4.12	x	107.45 ^[2]	x
1-pentene	70.13	4.85	x	216.94	x
Cyclopentadiene	66.10	6.73	x	216.94 ^[3]	x
1-hexene	84.16	8.01	x	246.53	x
2-methylfuran	82.10	9.73	x	198.76	x
Phenol	94.11	29.43	x	268.80	x
2-methylnaphthalene	142.20	33.74	x	552.91	x
1-methylnaphthalene	142.20	34.05	x	603.01	x

^[1] Assume same response as propylene

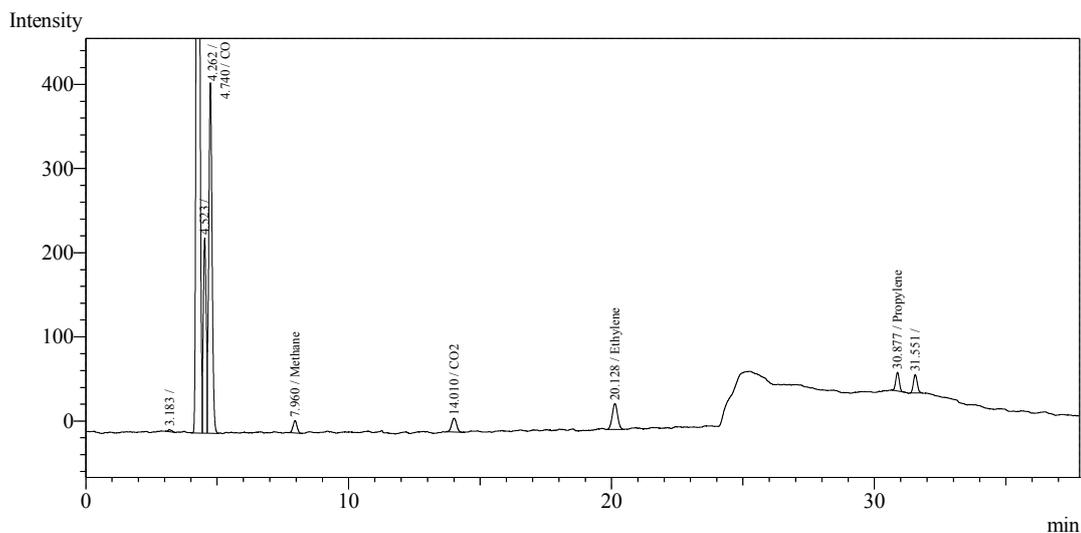
^[2] Assume same response as acetone

^[3] Assume same response as 1-pentene

Cromatogramas:

Os cromatogramas típicos de análise dos produtos são apresentados nas Figuras B.1 e B.2.

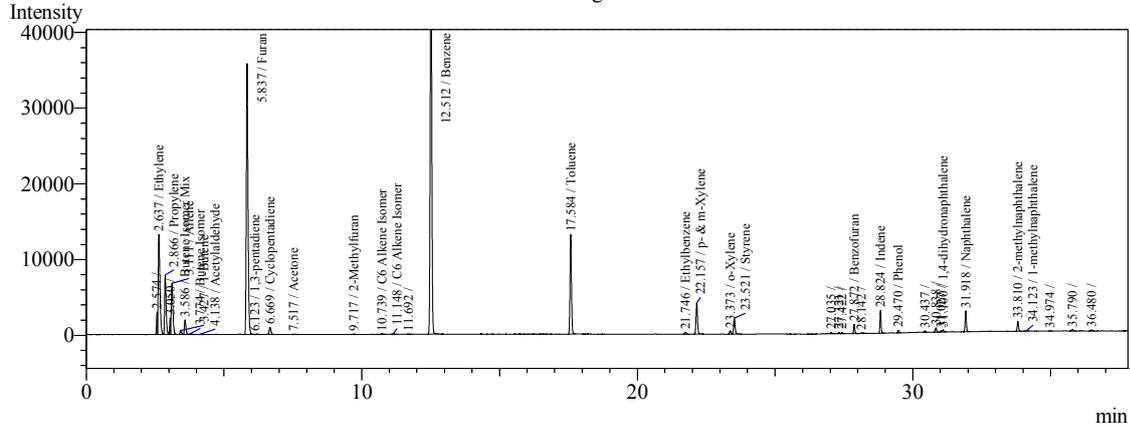
Analysis Date & Time : 20/02/2014 17:37:53
 Sample Name : Furan_1Zn/ZSM5_TCD
 Sample ID : Furan_1Zn/ZSM5_TCD001
 Injection Volume : 1.00
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Chris\rxn-FID-TCD.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	3.183	21	2	0.000				
2	4.262	11673	1460	0.000				
3	4.523	1840	232	0.000		V		
4	4.740	3681	416	0.000	ppm	V	1	CO
5	7.960	150	15	0.000	ppm		2	Methane
6	14.010	214	16	0.000	ppm		3	CO2
7	20.128	437	31	0.000	ppm		4	Ethylene
8	30.877	204	22	0.000	ppm		5	Propylene
9	31.551	219	22	0.000				
Total		18439	2216					

Figura B.1: Cromatograma típico para coluna Hysep 80/100 e detector TCD.

Analysis Date & Time : 20/02/2014 17:37:53
 Sample Name : Furan_1Zn/ZSM5_FID
 Sample ID : Furan_1Zn/ZSM5_FID001
 Injection Volume : 1.00
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Juliana\rxn-FID-TCD.gcm



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	min
1	2.574	7456	2964	0.000					
2	2.637	57471	13155	0.000	ppm	V	1	Ethylene	
3	2.866	29110	7826	0.000	ppm	V	2	Propylene	
4	3.050	5281	2164	0.000		V			
5	3.111	27628	6746	0.000	ppm	V	3	Allene	
6	3.427	1897	510	0.000	ppm		4	1-Butene	
7	3.586	7308	1926	0.000	ppm	V	5	Butene Isomer Mix	
8	3.774	640	121	0.000	ppm		6	Butene Isomer	
9	4.138	80	21	0.000	ppm		7	Acetylaldehyde	
10	5.837	153295	35754	0.000	ppm		9	Furan	
11	6.123	84	15	0.000	ppm	SV	11	1,3-pentadiene	
12	6.669	4269	943	0.000	ppm	V	12	Cyclopentadiene	
13	7.517	249	48	0.000	ppm		13	Acetone	
14	9.717	253	56	0.000	ppm		15	2-Methylfuran	
15	10.739	469	109	0.000	ppm		16	C6 Alkene Isomer	
16	11.148	342	82	0.000	ppm		17	C6 Alkene Isomer	
17	11.692	264	57	0.000					
18	12.512	219707	56035	0.000	ppm		18	Benzene	
19	17.584	48672	13070	0.000	ppm		20	Toluene	
20	21.746	1089	271	0.000	ppm		21	Ethylbenzene	
21	22.157	15484	4113	0.000	ppm		22	p- m-Xylene	
22	23.373	1625	430	0.000	ppm		23	o-Xylene	
23	23.521	7919	2080	0.000	ppm	V	24	Styrene	
24	27.035	457	157	0.000					
25	27.321	444	166	0.000					
26	27.422	422	162	0.000					
27	27.872	3474	1188	0.000	ppm		25	Benzofuran	
28	28.142	411	75	0.000					
29	28.824	8500	3015	0.000	ppm		26	Indene	
30	29.470	1110	364	0.000	ppm		27	Phenol	
31	30.437	576	202	0.000					
32	30.838	2025	580	0.000					
33	31.027	636	181	0.000					
34	31.100	1009	304	0.000	ppm		29	1,4-dihydronaphthalene	
35	31.918	8466	2719	0.000	ppm		30	Naphthalene	
36	33.810	4345	1258	0.000	ppm		31	2-methylnaphthalene	
37	34.123	294	81	0.000	ppm		32	1-methylnaphthalene	
38	34.974	129	37	0.000					
39	35.790	751	195	0.000					
40	36.480	620	145	0.000					
Total		624261	159325						

Figura B.2: Cromatograma típico para coluna RTx-VMS e detector FID.

Referências Bibliográficas

- ACKLEY, M. W.; REGE, S. U.; SAXENA, H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 61, n. 1-3, p. 25-42, 2003.
- ADAM, J.; ANTONAKOU, E.; LAPPAS, A.; STOCKER, M.; NILSEN, M. H.; BOUZGA, A.; HUSTAD, J. E.; OYE, G. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 96, n. 1-3, p. 93-101, 2006.
- ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 45, n. 3, p. 161 - 183, 1995.
- ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways. *Fuel Processing Technology*, v. 45, n. 3, p. 185 - 202, 1995.
- AHO, A.; KUMAR, N.; ERANEN, K.; SALMI, T.; HUPA, M.; MURZIN, D. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*, v. 87, p. 2493-2501, 2008.
- AHUJA, S. *Modern Instrumental Analysis: Comprehensive Analytical Chemistry*. Oxford, UK: Elsevier Science, 2006. 177-226 p.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; ARTETXE, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. *Fuel*, v. 95, p. 305-311, 2012.
- AUSAVASUKHI, A.; SOOKNOI, T.; RESASCO, D. E. Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite. *Journal of Catalysis*, v. 268, n. 1, p. 68 - 78, 2009.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003.
- BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 2, n. 5, p. 393-414, 2008.
- BASU, P. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. [S.l.]: Academic Press, 2010.

- BELVISO, C.; CAVALCANTE, F.; GENNARO, S. D.; LETTINO, A.; PALMA, A.; RAGONE, P.; FIORE, S. Removal of Mn from aqueous solution using fly ash and its hydrothermal synthetic zeolite. *Journal of Environmental Management*, v. 137, p. 16–22, 2014.
- BERNDT, H.; LIETZ, G.; LUCKE, B.; VOLTER, J. Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics .1. Acidity and activity. *Applied Catalysis A-General*, v. 146, n. 2, p. 351–363, 1996.
- BERNDT, H.; LIETZ, G.; VOLTER, J. Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics .2. Nature of the active sites and their activation. *Applied Catalysis A-General*, v. 146, n. 2, p. 365–379, 1996.
- BISCARDI, J. A.; IGLESIA, E. Structure and function of metal cations in light alkane reactions catalyzed by modified H-ZSM5. *Catalysis Today*, v. 31, n. 3-4, p. 207–231, 1996.
- BISCARDI, J. A.; IGLESIA, E. Reaction pathways and rate-determining steps in reactions of alkanes on H-ZSM5 and Zn/H-ZSM5 catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 182, n. 1, p. 117–128, 1999.
- BISCARDI, J. A.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E. Structure and density of active Zn species in Zn/H-ZSM5 propane aromatization catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 179, n. 1, p. 192–202, 1998.
- BORGES, F.; DU, Z.; XIE, Q.; TRIERWEILER, J.; CHENG, Y.; WAN, Y.; LIU, Y.; ZHU, R.; LIN, X.; CHEN, P.; RUAN, R. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent. *Bioresource Technology*, v. 156, p. 267–274, 2014.
- BORGES, F. C. *Estudo do processamento termoquímico de biomassas com micro-ondas: Pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- BORGES, F. C.; XIE, Q.; MIN, M.; MUNIZ, L. A. R.; FARENZENA, M.; TRIERWEILER, J. O.; CHEN, P.; RUAN, R. Fast microwave-assisted pyrolysis of microalgae using microwave absorbent and hzsm-5 catalyst. *Bioresource Technology*, v. 166, p. 518 – 526, 2014.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descriptions of crystalline structures of zeolites. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.
- BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 51, n. 1-2, p. 3 – 22, 1999.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass & Bioenergy*, v. 38, p. 68–94, 2012.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, n. 1, p. 1 – 73, 2000.
- BRUTON, T.; LYONS, H.; LERAT, Y.; STANLEY, M.; RASMUSSEN, M. *A Review of the Potential of Marine Algae as a Source of Biofuel in Ireland*. [S.l.], 2009.
- CAMPANELLA, A.; HAROLD, M. P. Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts. *Biomass and Bioenergy*, v. 46, p. 218 – 232, 2012.

- CARLSON, T.; CHENG, Y.-T.; JAE, J.; HUBER, G. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. *Energy and Environmental Science*, v. 4, n. 1, p. 145–161, 2011.
- CARLSON, T.; TOMPSETT, G.; CONNER, W.; HUBER, G. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Topics in Catalysis*, v. 52, n. 3, p. 241–252, 2009.
- CARLSON, T. R.; JAE, J.; HUBER, G. W. Mechanistic insights from isotopic studies of glucose conversion to aromatics over ZSM-5. *ChemCatChem*, v. 1, n. 1, p. 107–110, 2009.
- CARLSON, T. R.; JAE, J.; LIN, Y.-C.; TOMPSETT, G. A.; HUBER, G. W. 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.
- CARLSON, T. R.; VISPUTE, T. R.; HUBER, G. W. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds. *Chemsuschem*, v. 1, n. 5, p. 397–400, 2008.
- CHENG, Y.-T.; HUBER, G. W. Chemistry of Furan Conversion into Aromatics and Olefins over HZSM-5: A Model Biomass Conversion Reaction. *ACS Catalysis*, v. 1, n. 6, p. 611–628, 2011.
- CHENG, Y. T.; HUBER, G. W. Production of targeted aromatics by using Diels-Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5. *Green Chemistry*, v. 14, n. 11, p. 3114–3125, 2012.
- CHENG, Y.-T.; JAE, J.; SHI, J.; FAN, W.; HUBER, G. W. Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bi-functional Ga/ZSM-5 Catalysts. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 51, n. 6, p. 1387–1390, 2012.
- CHENG, Y. T.; WANG, Z.; GILBERT, C. J.; FAN, W.; HUBER, G. W. Production of p-xylene from biomass by catalytic fast pyrolysis using ZSM-5 catalysts with reduced pore openings. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 51, p. 11097–11100, 2012.
- CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *Chemsuschem*, v. 2, n. 9, p. 796–854, 2009.
- CHOUHDHARY, V. R.; MANTRI, K.; SIVADINARAYANA, C. Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 37, n. 1-2, p. 1–8, 2000.
- CORMA, A.; HUBER, G.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 247, n. 2, p. 307–327, 2007.
- CORMA, A.; MARTINEZ, A. Zeolites in refining and petrochemistry. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*, v. 157, p. 337–366, 2005.
- CORMA, A.; MENGUAL, J.; MIGUEL, P. J. Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethene. *Applied Catalysis A-General*, v. 421, p. 121–134, 2012.

- CORMA, A.; MENGUAL, J.; MIGUEL, P. J. Steam catalytic cracking of naphtha over zsm-5 zeolite for production of propene and ethene: Micro and macroscopic implications of the presence of steam. *Applied Catalysis A-General*, v. 417, p. 220–235, 2012.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.
- De La HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, v. 34, p. 164–178, 2005.
- DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: A review. *Energies*, v. 6, n. 1, p. 514–538, 2013.
- DONG, X.; CHEN, Z.; XUE, S.; ZHANG, J.; ZHOU, J.; LIU, Y.; XU, Y.; LIU, Z. Catalytic pyrolysis of microalga chlorella pyrenoidosa for production of ethylene, propylene and butene. *RSC Advances*, v. 3, n. 48, p. 25780–25787, 2013.
- DOOLEY, K. M.; CHANG, C. C.; PRICE, G. L. Effects of Pretreatments on State of Gallium and Aromatization Activity of Gallium ZSM-5 Catalysts. *Applied Catalysis A-General*, v. 84, n. 1, p. 17–30, 1992.
- DUPONT, C.; CHEN, L.; CANCES, J.; COMMANDRE, J.-M.; CUOCI, A.; PIERUCCI, S.; RANZI, E. Biomass pyrolysis: Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, n. 1-2, p. 260 – 267, 2009.
- FABBRI, D.; TORRI, C.; BARAVELLI, V. Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 80, p. 24–29, 2007.
- FANCHIANG, W.-L.; LIN, Y.-C. Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 419-420, p. 102–110, 2012.
- FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSE, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica [online]*, v. 46, p. 210–213, 2000.
- FOSTER, A. J.; JAE, J.; CHENG, Y.-T.; HUBER, G. W.; LOBO, R. F. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. *Applied Catalysis A-General*, v. 423, p. 154–161, 2012.
- FRENCH, R.; CZERNIK, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 1, p. 25–32, 2010.
- FRUIJTIER-POELLOTH, C. The safety of synthetic zeolites used in detergents. *Archives of Toxicology*, v. 83, n. 1, p. 23–35, 2009.
- GARCIA-PEREZ, M.; SHEN, J.; WANG, X. S.; LI, C.-Z. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 3, p. 296 – 305, 2010.
- GHIACI, M.; SEYEDEYN-AZAD, F.; KIA, R. Fast and efficient synthesis of ZSM-5 in a broad range of SiO₂/Al₂O₃ without using seeding gel. *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 9, p. 1257 – 1264, 2004.

- GIANETTO, G.; PEROT, G.; GUISET, M. Catalytic Properties of ZSM-11 and ZSM-5 Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, v. 24, p. 631–638, 1985.
- GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 2, p. 504–517, 2008.
- GRANDMAISON, J. L.; CHANTAL, P. D.; KALIAGUINE, S. C. Conversion of furanic compounds over H-ZSM-5 zeolite. *Fuel*, v. 69, n. 8, p. 1058–1061, 1990.
- GRIERSON, S.; STREZOV, V.; ELLEM, G.; MCGREGOR, R.; HERBERTSON, J. Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, n. 1-2, p. 118 – 123, 2009.
- GUISET, M.; GNEP, N. S. Aromatization of propane over GaHMFI catalysts. Reaction scheme, nature of the dehydrogenating species and mode of coke formation. *Catalysis Today*, v. 31, n. 3-4, p. 275–292, 1996.
- GUISET, M.; GNEP, N. S.; ALARIO, F. Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts. *Applied Catalysis a-General*, v. 89, n. 1, p. 1–30, 1992.
- GUISET, M.; RIBEIRO, F. R. *Zeólitos - Um nanomundo ao serviço da catálise*. [S.l.]: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.
- HEEMSOTH, J.; TEGELER, E.; ROESSNER, F.; HAGEN, A. Generation of active sites for ethane aromatization in ZSM-5 zeolites by a solid-state reaction of zinc metal with Bronsted acid sites of the zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 46, n. 2-3, p. 185–190, 2001.
- HOANG, D. L.; BERNDT, H.; MIESSNER, H.; SCHREIER, E.; VOLTER, J.; LIESKE, H. Nickel modified H-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis a-General*, v. 114, n. 2, p. 295–311, 1994.
- HOANG, T.; ZHU, X.; SOOKNOI, T.; RESASCO, D.; MALLINSON, R. A comparison of the reactivities of propanal and propylene on HZSM-5. *Journal of Catalysis*, v. 271, n. 2, p. 201–208, 2010.
- HORNE, P.; NUGRANAD, N.; WILLIAMS, P. The influence of steam on the zeolite catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils. In: BRIDGWATER, A.; BOOCOOCK, D. (Ed.). *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. [S.l.]: Springer Netherlands, 1997. p. 648–656.
- HU, C.; YANG, Y.; LUO, J.; PAN, P.; TONG, D.; LI, G. Recent advances in the catalytic pyrolysis of biomass. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 5, p. 188–193, 2011.
- HUBER, G. W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 46, n. 38, p. 7184–7201, 2007.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.
- HUBER, G. W.; O'CONNOR, P.; CORMA, A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A-General*, v. 329, p. 120–129, 2007.

- HURLEY, S.; XU, C.; PRETO, F.; SHAO, Y.; LI, H.; WANG, J.; TOURIGNY, G. Catalytic gasification of woody biomass in an air-blown fluidized-bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material. *Fuel*, v. 91, n. 1, p. 170 – 176, 2012.
- ILIOPOULOU, E. F.; STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; DELIMITIS, A.; LAPPAS, A. A.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 127, p. 281–290, 2012.
- JAE, J.; COOLMAN, R.; MOUNTZIARIS, T. J.; HUBER, G. W. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal. *Chemical Engineering Science*, v. 108, p. 33–46, 2014.
- JAE, J.; TOMPSETT, G. A.; FOSTER, A. J.; HAMMOND, K. D.; AUERBACH, S. M.; LOBO, R. F.; HUBER, G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 2, p. 257–268, 2011.
- JANSEN, J. Chapter 4 the preparation of molecular sieves. In: BEKKUM, E. F. H. van; JANSEN, J. (Ed.). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. [S.l.]: Elsevier, 1991, (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 58). p. 77 – 136.
- JAVAIID A., R. T. B. G. P. X. V. T. B. S. H. G. F. D. Removal of char particles from fast pyrolysis bio-oil by microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 363, n. 1-2, p. 120–127, 2010.
- JI-LU, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 80, n. 1, p. 30 – 35, 2007.
- KARANJKAR, P. U.; COOLMAN, R. J.; HUBER, G. W.; BLATNIK, M. T.; ALMALKIE, S.; KOPS, S. M. de B.; MOUNTZIARIS, T. J.; CONNER, W. C. Production of aromatics by catalytic fast pyrolysis of cellulose in a bubbling fluidized bed reactor. *Aiche Journal*, v. 60, n. 4, p. 1320–1335, 2014.
- KARGE, H. G. Chapter 14 coke formation on zeolites. In: BEKKUM, E. M. F. H. van; JANSEN, J. C. (Ed.). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. [S.l.]: Elsevier, 1991, (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 58). p. 531–570.
- KATADA, N.; SUZUKI, K.; NODA, T.; MIYATANI, W.; TANIGUCHI, F.; NIWA, M. Correlation of the cracking activity with solid acidity and adsorption property on zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 373, p. 208 – 213, 2010.
- KOFKE, T. J. G.; GORTE, R. J.; KOKOTAILO, G. T.; FARNETH, W. E. Stoichiometric adsorption complexes in H-ZSM-5, H-ZSM-12, and H-mordenite zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 115, n. 1, p. 265–272, 1989.
- LAPPAS, A.; SAMOLADA, M.; IATRIDIS, D.; VOUTETAKIS, S.; VASALOS, I. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. *Fuel*, v. 81, p. 2087 – 2095, 2002.
- LAUTENBERGER, C.; FERNANDEZ-PELLO, C. A model for the oxidative pyrolysis of wood. *Combustion and Flame*, v. 156, n. 8, p. 1503–1513, 2009.
- LEE, K. Y.; KANG, M. Y.; IHM, S. K. Deactivation by coke deposition on the HZSM-5 catalysts in the methanol-to-hydrocarbon conversion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, p. 1542–1545, 2012.

- LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 1999. 668 p.
- LI, B.; LV, W.; ZHANG, Q.; WANG, T.; MA, L. Pyrolysis and catalytic upgrading of pine wood in a combination of auger reactor and fixed bed. *Fuel*, v. 129, p. 61–67, 2014.
- LI, J.-R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 5, p. 1477–1504, 2009.
- LIANG, T.; WANG, S.; GUO, X.; ZHOU, Y.; GU, Y. Catalytic fast pyrolysis of cellulose with HZSM-5. *Advanced Materials Research*, v. 347-353, p. 2459–2463, 2012.
- LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 5, p. 1376 – 1383, 2009.
- LU, Q.; TANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHU, X.-f. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Pd/SBA-15 Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 6, p. 2573–2580, 2010.
- LU, Q.; ZHANG, Z.-F.; DONG, C.-Q.; ZHU, X.-F. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study. *Energies*, v. 3, n. 11, p. 1805–1820, 2010.
- LUBANGO, L. M.; SCURRELL, M. S. Light alkanes aromatization to BTX over Zn-ZSM-5 catalysts - Enhancements in BTX selectivity by means of a second transition metal ion. *Applied Catalysis A-General*, v. 235, n. 1-2, p. 265–272, 2002.
- LUQUE, R.; MENÉNDEZ, J.; ARENILLAS, A.; COT, J. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: The way forward? *Energy and Environmental Science*, v. 5, p. 5481–5488, 2012.
- MAESEN, T.; MARCUS, B. Chapter 1 the zeolite scene - an overview. In: BEKKUM, H. van; FLANIGEN, E.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. (Ed.). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. [S.l.]: Elsevier, 2001, (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 137). p. 1–9.
- MAIA, A. J.; LOUIS, B.; LAM, Y. L.; PEREIRA, M. M. Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *Journal of Catalysis*, v. 269, n. 1, p. 103–109, 2010.
- MAKOWSKI, W.; MLEKODAJ, K.; MAJDA, D. Characterization of acidic zeolite catalysts by thermodesorption and cracking of n-nonane. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 166, p. 137–143, 2013.
- MASIERO, S.; MARCILIO, N.; PEREZ-LOPEZ, O. Aromatization of methane over Mo-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters*, v. 131, p. 194–202, 2009.
- MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*, v. 157, p. 41–64, 2005.
- MERIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. The role of Ga₂O₃ and proton acidity on the dehydrogenating activity of Ga₂O₃-HZSM-5 catalysts - evidence of a bifunctional mechanism. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 59, n. 3, p. L31–L36, 1990.
- MERIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. Further evidence on the change of acid properties of H-ZSM-5 by Ga and Pt. *Journal of Catalysis*, v. 157, n. 2, p. 283–288, 1995.

- MERIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. Gallium based MFI zeolites for the aromatization of propane. *Catalysis Today*, v. 31, n. 3-4, p. 265–273, 1996.
- MERIAUDEAU, P.; SAPALY, G.; NACCACHE, C. Dual function mechanism of alkane aromatization over H-ZSM-5 supported Ga, Zn, Pt catalysts - respective role of acidity and additive. *Chemistry of Microporous Crystals*, v. 60, p. 267–279, 1991.
- METTLER, M.; MUSHRIF, S.; PAULSEN, A.; JAVADEKAR, A.; VLACHOS, D.; DAUENHAUER, P. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: Conversion of cellulose to furans and small oxygenates. *Energy and Environmental Science*, v. 5, n. 1, p. 5414–5424, 2012.
- MIAO, X.; WU, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Biotechnology*, v. 110, n. 1, p. 85–93, 2004.
- MIAO, X.; WU, Q.; YANG, C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 855–863, 2004.
- MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A-General*, v. 407, n. 1-2, p. 1–19, 2011.
- MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 75–82, 2012.
- NAPOLITANO, M. N.; NUNES, D. M.; FERREIRA, R. A.; SOARES, R. R. Obtenção de bio-óleo e extrato ácido a partir da pirólise rápida auto-térmica de resíduos sucroalcooleiros (bagaço e palha de cana-de-açúcar). In: *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. [S.l.: s.n.], 2012.
- NEUMANN, G.; HICKS, J. Novel hierarchical cerium-incorporated mfi zeolite catalysts for the catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *ACS Catalysis*, v. 2, n. 4, p. 642–646, 2012.
- NICOLAIDES, C.; KUNG, H.; MAKGOBA, N.; SINCADU, N.; SCURRELL, M. Characterization by ammonia adsorption microcalorimetry of substantially amorphous or partially crystalline ZSM-5 materials and correlation with catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 29 – 33, 2002.
- ONG, L. H.; DOEMOEK, M.; OLINDO, R.; VEEN, A. C. van; LERCHER, J. A. Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 164, p. 9–20, 2012.
- PAN, P.; HU, C.; YANG, W.; LI, Y.; DONG, L.; ZHU, L.; TONG, D.; QING, R.; FAN, Y. The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 12, p. 4593–4599, 2010.
- PAPADIKIS, K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. Geometrical optimization of a fast pyrolysis bubbling fluidized bed reactor using computational fluid dynamics. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 10, p. 5634–5651, 2010.
- PARK, H. J.; DONG, J.-I.; JEON, J.-K.; PARK, Y.-K.; YOO, K.-S.; KIM, S.-S.; KIM, J.; KIM, S. Effects of the operating parameters on the production of bio-oil in the fast pyrolysis of japanese larch. *Chemical Engineering Journal*, v. 143, n. 1-3, p. 124 – 132, 2008.

- PARK, H. J.; PARK, K.-H.; JEON, J.-K.; KIM, J.; RYOO, R.; JEONG, K.-E.; PARK, S. H.; PARK, Y.-K. Production of phenolics and aromatics by pyrolysis of miscanthus. *Fuel*, v. 97, p. 379 – 384, 2012.
- PARK, H. J. a.; HEO, H. S. a.; JEON, J. K. b.; KIM, J. c.; RYOO, R. c.; JEONG, K. E. d.; PARK, Y. K. a. Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 95, p. 365–373, 2010.
- PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 1959–, 2011.
- PEREGO C., B. A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 144, n. 1-3, p. 28–39, 2011.
- POLLARD, A. S.; ROVER, M. R.; BROWN, R. C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 93, p. 129–138, 2012.
- RINALDI, R.; SCHUTH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy & Environmental Science*, v. 2, n. 6, p. 610–626, 2009.
- ROCHA, J.; PÉREZ, J. M.; CORTEZB, L. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. 2004.
- ROESSNER, F.; HAGEN, A.; MROCZEK, U.; KARGE, H. G.; STEINBERG, K. H. Conversion of ethane into aromatic-compounds on ZSM-5 zeolites modified by zinc. *New Frontiers in Catalysis, Pt B*, v. 75, p. 1707–1710, 1993.
- SAHOO, S.; VISWANADHAM, N.; RAY, N.; GUPTA, J.; SINGH, I. Studies on acidity, activity and coke deactivation of ZSM-5 during n-heptane aromatization. *Applied Catalysis A: General*, v. 205, p. 1 – 10, 2001.
- SENNECA, O.; CHIRONE, R.; SALATINO, P. Oxidative pyrolysis of solid fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 959–970, 2004.
- SHARMA, R. K.; BAKHSHI, N. N. Catalytic upgrading of pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, v. 7, n. 2, p. 306–314, 1993.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. Fifth edition. Florence, USA: Brooks Cole, 1998. 960 p.
- SOLTES, E.; ELDER, T. *Pyrolysis, Organic from Biomass*. Boca Ratón, Florida: C:R:C: Press, 1983.
- STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; LAPPAS, A. A.; PILAVACHI, P. A. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8261–8267, 2011.
- SU, Y.; LUO, Y.; WU, W.; ZHANG, Y.; ZHAO, S. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p. 137–143, 2012.
- THILAKARATNE, R.; BROWN, T.; LI, Y.; HU, G.; BROWN, R. Mild catalytic pyrolysis of biomass for production of transportation fuels: a techno-economic analysis. *Green Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 627–636, 2014.

- TRAA, Y.; BURGER, B.; WEITKAMP, J. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of nox with hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 30, n. 1, p. 3–41, 1999.
- VAITHEESWARAN, S.; GREEN, S. K.; DAUENHAUER, P.; AUERBACH, S. M. On the Way to Biofuels from Furan: Discriminating Diels Alder and Ring-Opening Mechanisms. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 9, p. 2012–2019, 2013.
- VAMVUKA, D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes - an overview. *International Journal of Energy Research*, v. 35, p. 835–862, 2011.
- VENDERBOSCH, R.; ARDIYANTI, A.; WILDSCHUT, J.; OASMAA, A.; HEERES, H. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 85, n. 5, p. 674–686, 2010.
- VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 4, n. 2, p. 178–208, 2010.
- VISPUTE, T. P.; ZHANG, H.; SANNA, A.; XIAO, R.; HUBER, G. W. Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils. *Science*, v. 330, n. 6008, p. 1222–1227, 2010.
- VISWANADHAM, N.; MURALIDHAR, G.; RAO, T. Cracking and aromatization properties of some metal modified ZSM-5 catalysts for light alkane conversions. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 223, n. 1-2, p. 269–274, 2004.
- VISWANADHAM, N.; PRADHAN, A. R.; RAY, N.; VISHNOI, S. C.; SHANKER, U.; RAO, T. Reaction pathways for the aromatization of paraffins in the presence of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5. *Applied Catalysis A-General*, v. 137, n. 2, p. 225–233, 1996.
- WANG, L.; LEI, H.; REN, S.; BU, Q.; LIANG, J.; WEI, Y.; LIU, Y.; LEE, G. J.; CHEN, A.; TANG, J.; ZHANG, Q.; RUAN, R. Aromatics and phenols from catalytic pyrolysis of Douglas fir pellets in microwave with ZSM-5 as a catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p. 194 – 200, 2012.
- WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 11–24, 2010.
- WANG, Z.; LU, Q.; ZHU, X.-F.; ZHANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of cellulose to prepare levoglucosenone using sulfated zirconia. *ChemSusChem*, v. 4, n. 1, p. 79–84, 2011.
- WEY, M.; HUANG, S.; SHI, C. Oxidative pyrolysis of mixed solid wastes by sand bed and freeboard reaction in a fluidized bed. *Fuel*, v. 76, n. 2, p. 115–121, 1997.
- WILDSCHUT, J.; MELIÁN-CABRERA, I.; HEERES, H. Catalyst studies on the hydro-treatment of fast pyrolysis oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 1-2, p. 298–306, 2010.
- WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, v. 25, n. 6, p. 493 – 513, 2000.
- XIU, S. N.; LI, B. M.; YI, W. M.; ZHANG, Y. H. Kinetics of fast pyrolysis of rice husks using an externally plasma-heated laminar entrained flow reactor. *ASABE - American Society of Agricultural and Biological Engineers*, v. 49, p. 1151 – 1157, 2006.

- XU, Q.; LAN, P.; ZHANG, B.; REN, Z.; YAN, Y. Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a fluidized-bed reactor. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 12, p. 6456–6462, 2010.
- YANG, Z.; GUO, R.; XU, X.; FAN, X.; LUO, S. Fermentative hydrogen production from lipid-extracted microalgal biomass residues. *Applied Energy*, v. 88, n. 10, p. 3468 – 3472, 2011.
- ZHANG, H.; CARLSON, T. R.; XIAO, R.; HUBER, G. W. Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor. *Green Chemistry*, v. 14, n. 1, p. 98–110, 2012.
- ZHANG, H.; CHENG, Y.-T.; VISPUTE, T. P.; XIAO, R.; HUBER, G. W. Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 6, p. 2297–2307, 2011.
- ZHANG, H.; XIAO R. AND HUANG, H.; WANG, D.; ZHONG Z. AND SONG, M. P. Q.; HE, G. Catalytic fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed with fresh and spent fluidized catalytic cracking (FCC) catalysts. *Energy and Fuels*, v. 23, n. 12, p. 6199–6206, 2009.
- ZHANG, H.; XIAO R. AND HUANG, H.; XIAO, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 3, p. 1428–1434, 2009.
- ZHANG, L.; LIU, S.; XIE, S.; XU, L. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 147, n. 1, p. 117–126, 2012.
- ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.
- ZHAO, Y.; PAN, T.; ZUO, Y.; GUO, Q.-X.; FU, Y. Production of aromatic hydrocarbons through catalytic pyrolysis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass. *Bioresource Technology*, v. 147, p. 37–42, 2013.
- ZHU, X.; LU, Q.; LI, W.; ZHANG, D. Fast and catalytic pyrolysis of xylan: Effects of temperature and M/HZSM-5 (M = Fe, Zn) catalysts on pyrolytic products. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, v. 4, p. 424–429, 2010.