

# Hidrodesoxigenação do fenol utilizando catalisadores de ródio suportado em $\text{TiO}_2$ e $\text{ZrO}_2$

Luiz Eduardo Pizarro Borges\*, Raiane dos Santos Lima  
Instituto Militar de Engenharia (IME)

Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

\*luiz@ime.eb.br

**RESUMO:** A utilização de biomassa como matéria-prima para a produção de combustíveis e produtos químicos tem sido proposta como alternativa viável e sustentável ao uso tradicional do petróleo e derivados. Neste contexto, a pirólise vem se destacando como processo para a transformação de biomassa em um bio-óleo que pode ser tratado para fornecer tanto um combustível como produtos químicos. Uma das principais etapas do tratamento deste bio-óleo envolve a remoção parcial ou total do oxigênio contido no material, normalmente por hidrogenação no processo conhecido como hidrodesoxigenação (HDO). Mais especificamente, este trabalho se propõe a estudar o emprego de catalisadores de ródio suportado em zircônia e titânia na reação de hidrodesoxigenação do fenol, usado como molécula modelo do bio-óleo. O benzeno seria o principal produto esperado da HDO do fenol, o que foi possível obter com mais de 70 e 80% de seletividade para os catalisadores de  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  e  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ , respectivamente..

**PALAVRAS-CHAVE:** hidrodesoxigenação, ródio, bio-óleo, fenol, benzeno

**ABSTRACT:** The use of biomass as a raw material for the production of fuels and chemicals has been proposed as a viable and sustainable alternative to the traditional use of petroleum and derivatives. In this context, pyrolysis has emerged as a process for transforming biomass into a bio-oil that can be treated to provide both fuel and chemicals. One of the main steps in the treatment of this bio-oil involves the partial or total removal of oxygen contained in the material, usually by hydrogenation in the process known as hydrodeoxygenation (HDO). More specifically, this work proposes to study the use of zirconia and titania-supported rhodium catalysts in the phenol hydrodeoxygenation reaction, used as a model molecule of the bio-oil. Benzene would be the main expected product of phenol HDO, which was possible to obtain with more than 70 and 80% of selectivity for the  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  and  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  catalysts, respectively.

**KEYWORDS:** hydrodeoxygenation, rhodium, bio-oil, phenol, benzene

## 1. Introdução

O aumento generalizado do setor de transporte e das atividades industriais, associado à redução das florestas, queimadas e outros fatores, elevaram significativamente os níveis de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera. Neste contexto, a necessidade de reduzir as emissões geradas a partir da queima de combustíveis fósseis tem direcionado as pesquisas para o uso de energias

renováveis. Os países buscam alternativas para que suas matrizes energéticas sejam mais equilibradas, reduzindo a importância do petróleo, gás natural e carvão mineral.

Dentre as alternativas renováveis, destaca-se a biomassa, com um papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico. Biomassa é um material vegetal de origem orgânica, como as plantas aquáticas e terrestres, os resíduos florestais e da agropecuária (bagaço de cana-de-açúcar, esterco), os óleos vegetais, os resíduos

urbanos (lixo doméstico, lodo de esgoto) e certos resíduos industriais (da indústria madeireira, de alimentos e bebidas, de papel e celulose, e beneficiamento de grãos) [1]. A biomassa é constituída basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. A combustão, a gaseificação e a pirólise são os principais processos de conversão da biomassa em biocombustíveis, com destaque para a pirólise por ser o processo que permite a maior produção de produtos líquidos [2, 3, 4].

O processo de pirólise consiste basicamente no aquecimento da biomassa a ser tratada na ausência de oxigênio. O material então se transforma em produtos sólidos, líquidos e gasosos. As frações são combustíveis e o rendimento em líquidos pode ser maximizado ajustando-se as variáveis do processo, principalmente a temperatura e o tempo de residência [2, 3, 4].

O líquido ou óleo resultante da pirólise de biomassa é denominado bio-óleo, podendo ser usado como um combustível líquido renovável. Contudo, o bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados, cuja composição específica depende da biomassa e das condições operacionais utilizadas. Os principais grupos presentes são hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos, ésteres, furanos, compostos fenólicos (fenol, cresol, guaiacol) e água [5, 6]. A presença destes compostos oxigenados confere ao bio-óleo instabilidade química, em razão da alta reatividade dos grupos oxigenados, menor poder calorífico pela presença do oxigênio e elevada acidez. Assim, faz-se necessário um tratamento com o objetivo de remover com bom rendimento estes compostos oxigenados para posterior uso como combustível com propriedades similares aos derivados de petróleo.

A principal rota proposta para tratamento

do bio-óleo é a hidredesoxigenação (HDO), que envolve a remoção dos grupos oxigenados via hidrogenação, na presença de catalisadores, em condições moderadas de temperatura e pressão (300 a 600°C, 1 a 20 bar), podendo a fase reacional ser líquida ou gasosa. O oxigênio é removido na forma de água, gerando compostos desoxigenados [7, 8].

Devido à complexidade e instabilidade química do bio-óleo, normalmente são utilizados compostos modelos para estudar os mecanismos reacionais, entre outros aspectos. As principais moléculas usadas como modelo na literatura são fenol, cresol, guaiacol e anisol [7, 8].

Inicialmente, os catalisadores testados para a reação de HDO foram os catalisadores sulfetados a base de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , usados tradicionalmente na indústria de refino do petróleo em processos de hidrotratamento [7, 8]. No entanto, a necessidade de sulfetação constante para evitar a desativação do catalisador é uma desvantagem importante. Paralelamente, a alta formação de coque reduz a atividade do catalisador [9]. Esses inconvenientes apresentados durante o processo motivaram as pesquisas de novos possíveis catalisadores para a reação de HDO.

Na reação de HDO, a atividade catalítica é atribuída à interação entre metal e o suporte. Desta forma, tanto o metal como o suporte exercem influência na reação. De Souza e colaboradores [7, 10] verificaram uma maior taxa de desoxigenação para catalisadores suportados em materiais oxofílicos, tais como  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Teles e colaboradores [11] avaliaram o efeito de diferentes metais em catalisadores suportados em zircônia na reação de HDO do fenol. Os autores observaram duas rotas de reação

diferentes, dependendo do tipo de metal. Para os catalisadores Pt e Pd, o fenol seria principalmente tautomerizado, seguido pela hidrogenação da ligação C = C do tautômero intermediário, produzindo ciclohexanona e ciclohexanol. Para Rh, Ru, Co e Ni, metais mais oxofílicos, a desidroxilação direta do fenol seguida pela hidrogenólise também pode ocorrer.

Este trabalho tem por objetivo estudar catalisadores de Rh suportado em  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  na reação de HDO do fenol, combinando metal e suporte oxofílicos.

## 2. Metodologia experimental

### 2.1 Preparação dos catalisadores

Os suportes comerciais utilizados no preparo dos catalisadores foram os de  $\text{TiO}_2$  (Evonik P25) e  $\text{ZrO}_2$  (Saint Gobain/Norpro). O suporte de  $\text{ZrO}_2$  estava na forma de grânulos e foi macerado e peneirado antes da impregnação. Ambos os suportes em pó (270 mesh) foram calcinados em mufla à 500 °C por 6 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

Os catalisadores de ródio suportados foram preparados pelo método de impregnação seca. O sal precursor do ródio foi  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich). Inicialmente determinou-se o volume de poros dos suportes a serem impregnados e soluções aquosas do sal precursor foram preparadas de modo a se obter uma carga metálica de 1% em peso. A impregnação ocorreu por gotejamento destas soluções aquosas, diretamente sobre os suportes. Posteriormente, os materiais foram secos em estufa, à 120 °C por 12 horas, e calcinados à 400 °C por 3 horas, sob fluxo de ar sintético. A taxa de aquecimento foi de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

<sup>1</sup> e a vazão de ar utilizada foi de 50 mL  $\text{min}^{-1}$ .

### 2.2 Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais dos catalisadores foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio à -196°C empregando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As análises foram realizadas em um equipamento ASAP 2020 (Micromeritics). As amostras foram pré-tratadas a 350°C até atingir um vácuo de 9 mm Hg para realizar a limpeza da superfície.

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada com o objetivo de se identificar as diferentes fases dos suportes e catalisadores. As análises foram realizadas em um difratômetro Miniflex (Rigaku), usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (0,1540 nm) e  $2\theta$  entre 10 e 90°.

No caso do suporte  $\text{TiO}_2$ , os percentuais das fases foram calculados por meio da comparação das áreas dos picos característicos de cada fase segundo a **equação 1**, onde  $h$  é a altura e  $w$  a largura a meia altura das linhas de maior intensidade.

$$\text{Fase } x = \frac{\sum (h \cdot w) \text{ Fase } x}{\sum (h \cdot w) \text{ Fase } x \text{ e } y} \quad (1)$$

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para avaliar os teores metálicos dos catalisadores. As amostras foram analisadas em um equipamento RIX-3100 (Rigaku), pelo método de varredura semi-quantitativa.

Reações modelo com ciclohexanol foram feitas com o objetivo de avaliação da acidez dos catalisadores e ajudar na elucidação do mecanismo reacional. Foram conduzidos experimentos com amostras *fresh* e usadas dos catalisadores. Os testes foram realizados em valores elevados

de W/F a fim de se observar a influência da acidez na desidratação. Os catalisadores foram previamente reduzidos *in situ* sob fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> à 500 °C por 1 h e a reação foi conduzida a temperatura de 270 °C.

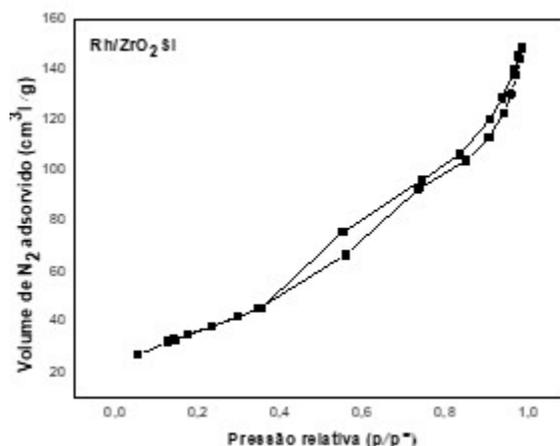
### 2.3 Teste catalítico

As reações de HDO do fenol foram realizadas em fase gasosa, em um reator de quartzo de leito fixo sob pressão atmosférica e temperatura de 300 °C. A mistura reacional foi obtida pelo arraste do vapor de fenol contido em um saturador à 74 °C a partir da passagem de uma corrente de 60 mL min<sup>-1</sup> de hidrogênio, de forma a obter uma razão molar H<sub>2</sub>/fenol igual a 60. Os catalisadores foram previamente reduzidos *in situ* sob fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> à 500 °C por 1 h. Com o objetivo de se evitar a formação de pontos quentes no leito catalítico, os catalisadores foram diluídos com carvão de sílicio.

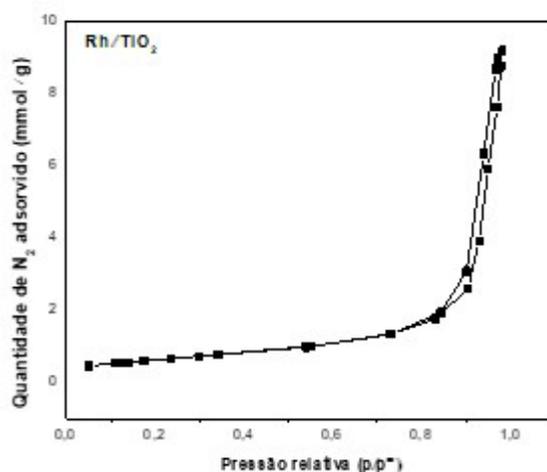
## 3. Resultados e discussão

### 3.1 Caracterização dos catalisadores

As **figuras 1 e 2** apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores Rh/ZrO<sub>2</sub> e Rh/TiO<sub>2</sub>, respectivamente. As isotermas para ambos os catalisadores são do tipo IV, caracterizando sólidos mesoporosos com histerese, relacionada a diferenças entre os processos de adsorção e dessorção. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que justifica o aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados a sólidos não porosos.



**Fig. 1** – Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub>.



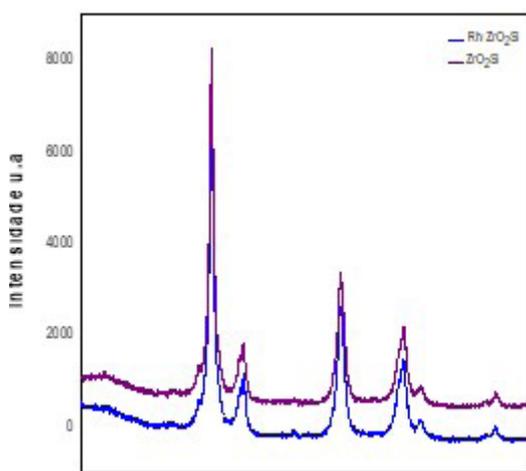
**Fig. 2** – Isotermas de adsorção e de dessorção de N<sub>2</sub> do catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>.

No que se refere a área específica, o suporte de ZrO<sub>2</sub> apresentou um valor maior quando comparado com o suporte de TiO<sub>2</sub>, os valores encontrados foram de 130 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Após a impregnação, não foram verificadas alterações significativas nesses valores. Os resultados estão indicados na **tabela 1**.

**Tab. 1** – Área específica dos suportes e catalisadores

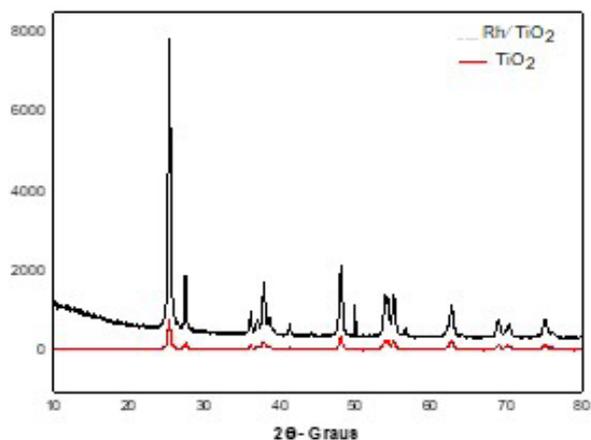
Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	52
Rh/TiO <sub>2</sub>	52
ZrO <sub>2</sub> Si	130
Rh/ZrO <sub>2</sub> Si	130

Os difratogramas dos suportes e dos catalisadores de zircônia e titânia estão apresentados nas **figuras 3 e 4**, respectivamente. O difratograma do suporte de ZrO<sub>2</sub>, mostra as linhas de difração características da fase tetragonal da zircônia:  $2\theta = 29,8^\circ; 33,9^\circ; 34,8^\circ; 49,5^\circ; 59,5^\circ$  [7]. As linhas de difração do catalisador não mostraram alterações de fase, mantendo assim, as características tetragonais.

**Fig. 3** - Difratograma do suporte e do catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub>

O difratograma do suporte de TiO<sub>2</sub>, mostrou uma mistura das fases rutilo e anatase, com 15,7 e 84,3%, respectivamente (valores calculados pela **equação 1**). Após a impregnação, o catalisador não apresentou mudança de fase.

Provavelmente pelo baixo teor metálico empregado, não foi possível identificar as linhas de difração do Rh para os dois catalisadores impregnados.

**Fig. 4** – Difratograma do suporte e do catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>

A **tabela 2** apresenta os teores de Rh determinados por fluorescência de raios X para os dois catalisadores. Ambos os valores ficaram em 0,6%, abaixo do teor nominal de 1,0%.

**Tab. 2** – Teor de Rh nos catalisadores por fluorescência de raios X

Amostra	Nominal (%)	Experimental (%)
Rh/TiO <sub>2</sub>	1,0	0,6
Rh/ZrO <sub>2</sub> (Si)	1,0	0,6

O teste com cicloexanol foi usado para avaliação das propriedades ácidas dos suportes. Os resultados estão indicados na **tabela 3**. O catalisador de Rh suportado em ZrO<sub>2</sub> mostrou maior conversão e rendimento no produto de desidratação direta, o cicloexeno. Isso indica uma maior acidez quando comparado ao suporte de TiO<sub>2</sub>. Em termos de seletividade para cicloexeno, o catalisador suportado em ZrO<sub>2</sub> apresentou 63%, enquanto o catalisador suportado em TiO<sub>2</sub> apresentou 23%.

**Tab. 3** – HDO do cicloexanol com catalisadores virgens.

	Rh/TiO <sub>2</sub>	Rh/ZrO <sub>2</sub>
Conversão (%)	42	48
Rendimento (%)		
Hid. C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,02	0,04
Cicloexano	0,02	0,18
Cicloexeno	13,09	22,3
Benzeno	0,55	0,60
Tolueno	-	0,01
Cicloexanona	26	21
Fenol	0,16	1,62
*C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> desoxigenados	0,12	0,17
*C <sub>12</sub> oxigenados	1,19	1,25

### 3.2 Reação de HDO do fenol

Os catalisadores Rh/TiO<sub>2</sub> e Rh/ZrO<sub>2</sub> mostraram-se ativos para a reação de HDO do fenol à 300 °C. Benzeno e cicloexanona foram os principais produtos obtidos para ambos os catalisadores, mesmo em valores menores de velocidade espacial. Os resultados estão apresentados nas **figuras 5 e 6**. Percebe-se um aumento considerável na seletividade em benzeno para o catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> para maiores valores de W/F, enquanto para o catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub> a seletividade em benzeno varia de forma menos acentuada, atingindo um valor máximo menor.

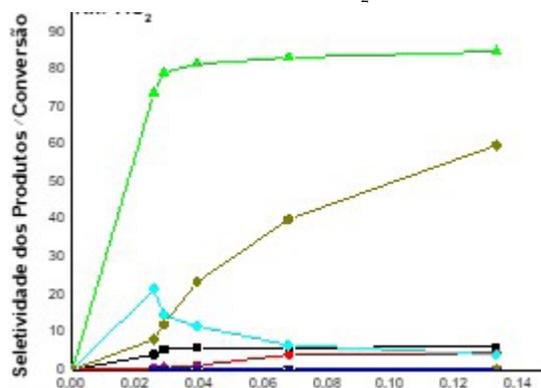
Quanto à seletividade em cicloexanona, para os dois catalisadores é possível verificar um máximo para baixos valores de W/F, indicando um consumo do produto com o aumento do tempo de reação.

Numericamente, foi atingido um máximo de seletividade em benzeno de 71,1% a W/F de 0,27 h, para o catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub> e de 85,1% para Rh/TiO<sub>2</sub> a W/F de 0,13 h.

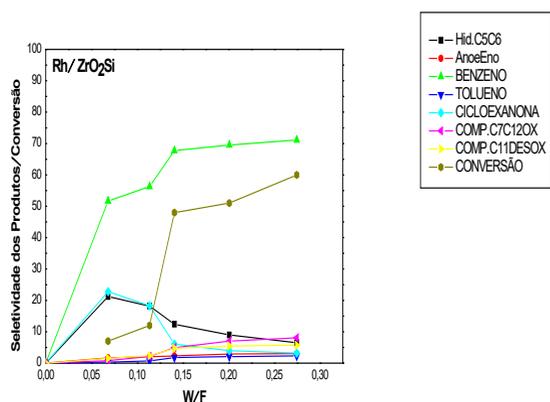
Além destes dois compostos principais, foram

observados ainda para os dois catalisadores, compostos hidrocarbonetos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, cicloexeno, cicloexano, tolueno e bifenil. Para o catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub> foram observados ainda compostos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> desoxigenados (Tolueno, Pentil-Benzeno, Ciclopentil-Benzeno, Ciclohexil-Benzeno, Bifenil), e C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> oxigenados (Dibenzofurano, Orto-Hidróxibifenil, 2-Cicloexil-Fenol). Para ambos os sistemas, as seletividades nestes produtos secundários atingem um máximo a baixos valores de W/F e tendem a se estabilizar. O bifenil é gerado em pequenas quantidades no Rh/TiO<sub>2</sub> apenas no maior valor de W/F (1,3 h), enquanto para o Rh/ZrO<sub>2</sub> o composto foi observado em valores mais baixos de W/F, a partir de 0,29 h.

A **tabela 4** apresenta a distribuição dos produtos a isoconversão, em torno de 11%. Nesta condição, verifica-se uma maior seletividade em benzeno para o catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> (79,3%), quando comparado com o Rh/ZrO<sub>2</sub> (56,3%). O catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> exibiu ainda uma menor seletividade para cicloexanona e maior percentual total para produtos desoxigenados, de 85,6%, valor relativamente mais elevado do que aquele obtido para o catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub>, de 79,3%.

**Fig. 5**-Reação de HDO do fenol com o

catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> à 300 °C, 1 atm, T<sub>redução</sub> = 500 °C. Legenda do gráfico: Hidrocarbonetos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> -■-, Cicloexano+Cicloexeno -●-, Benzeno -▲-, Tolueno -▼-, Cicloexanona -◆-, Conversão -●-.



**Fig. 6** – Reação de HDO do fenol com o catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub> à 300 °C, 1 atm, T<sub>redução</sub> = 500 °C, razão molar =H<sub>2</sub>/Fenol= 60 molar o . Legenda do gráfico: Hidrocarbonetos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> -■-, Cicloexano+Cicloexeno -●-, Benzeno -▲-, Tolueno -▼-, Cicloexanona -◆-, C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>Oxigenados -◆-, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> Oxigenados -◆-, Conversão -●-.

**Tab. 4** – Seletividade a isoconversão de HDO do fenol, 1 atm, T<sub>reação</sub> = 300 °C, T<sub>redução</sub> = 500 °C.

	Rh/TiO <sub>2</sub>	Rh/ZrO <sub>2</sub>
<b>W/F (h)</b>	0,029	0,11
<b>Conversão (%)</b>	11,5	11,4
<b>Seletividade (%)</b>		
Hid. C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	5,4	18,2
Cicloexano+ Cicloexeno	0,76	2,03
Benzeno	79,33	56,31
Tolueno	0,11	0,68
Cicloexanona	14,4	18,29
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> desoxigenados	-	2,12
C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub> oxigenados	-	2,37

### 3.3 Estabilidade dos catalisadores

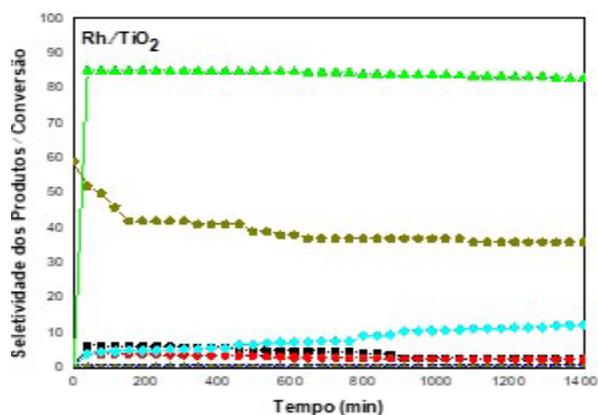
A estabilidade dos catalisadores foi avaliada preliminarmente em testes de HDO de fenol de 23 horas de duração. Os resultados de conversão e seletividade estão mostrados nas **figuras 7 e 8**.

O catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> (**figura 7**) apresentou uma queda significativa na conversão nos primeiros 200 min de reação, estabilizando depois em torno de 40%. Para o catalisador de Rh/ZrO<sub>2</sub> (**figura 8**) o decaimento foi menos severo, mas constante ao longo de todo o tempo de teste. Ao final das 23 horas de teste, ambos os catalisadores apresentaram conversões em torno de 37%.

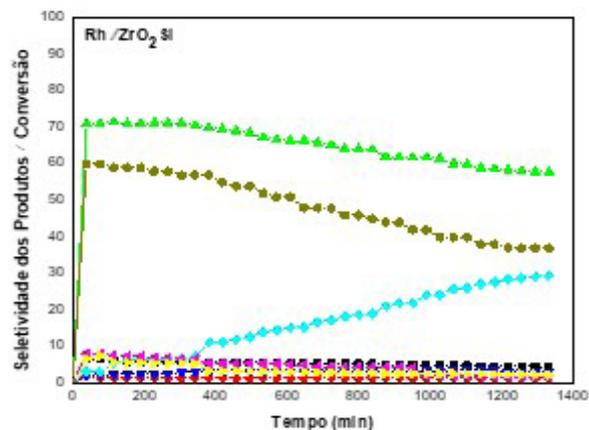
Observou-se para o benzeno, seletividade acima de 80% quando em presença do catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>. Já para o suporte de Rh/ZrO<sub>2</sub>, a seletividade em benzeno variou entre 70 e 60%. Com o avanço da reação ocorreu aumento na seletividade em cicloexanona. Isto ocorreu de forma mais pronunciada (e mais cedo) para o catalisador suportado em ZrO<sub>2</sub>. Já para o suporte de TiO<sub>2</sub>, a seletividade em cicloexanona se manteve baixa até cerca de 600 minutos, passando então a subir moderadamente até o final da reação. Em outras palavras, o suporte de TiO<sub>2</sub> forneceu ao longo de todo o teste um maior percentual de desoxigenação, com maior produção de benzeno, o produto desejado.

A sinterização dos metais é apontada como um dos fatores desativação ao longo da reação [11, 12, 13]. Teles e colaboradores [11] ao testarem catalisadores de Rh/ZrO<sub>2</sub>, verificaram após testes com temperatura de redução programada que não havia formação de depósitos carbonáceos sobre o catalisador. Adicionalmente, de Souza [7], por espectroscopia Raman, também não verificou a formação de depósitos carbonáceos

ao utilizar o suporte de  $\text{TiO}_2$ . Assim, é provável que a sinterização diminuiu a disponibilidade de sítios ativos do catalisador, levando à desativação.



**Fig. 7** – Seletividade dos produtos de HDO do fenol na reação de estabilidade após 23 horas; catalisador de Rh/ $\text{TiO}_2$  à 300 °C, 1 atm,  $T_{\text{redutiva}}=500^\circ\text{C}$ . Legenda do gráfico: Hidrocarbonetos  $\text{C}_5\text{-C}_6$  —■—, Cicloexano+Cicloexeno —●—, Benzeno —▲—, Tolueno —▼—, Cicloexanona —◆—, Bifenil —★—, Conversão —●—.



**Fig. 8** – Seletividade dos produtos de HDO do fenol na reação de estabilidade após 23 horas; catalisador de Rh/ $\text{ZrO}_2\text{Si}$  1 atm, 300°C,  $T_{\text{redutiva}}=500^\circ\text{C}$ . Legenda do gráfico: Hidrocarbonetos  $\text{C}_5\text{-C}_6$  —■—, Cicloexano+Cicloexeno —●—, Benzeno —▲—, Tolueno —▼—, Cicloexanona —◆—,  $\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$  Oxigenados —★—,  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$  Oxigenados —▶—, Conversão —●—.

Foram realizados ainda testes com cicloexanol com os catalisadores usados nos testes de estabilidade. Os resultados, apresentados na Tabela 5, indicam diminuição tanto nas conversões como na seletividade em cicloexeno e compostos bicíclicos. Essas variações seriam devidas a uma perda de acidez dos suportes, possivelmente causada pela sinterização dos catalisadores.

**Tab. 5** – HDO do cicloexanol com catalisadores usados.

	Rh/ $\text{TiO}_2$	Rh/ $\text{ZrO}_2\text{Si}$
Conversão (%)	33	39
Rendimento (%)		
Hid. $\text{C}_5\text{-C}_6$	0,04	0,05
Cicloexano	0,01	0,08
Cicloexeno	8,13	10,6
Benzeno	0,55	0,65
Cicloexanona	24	20
Fenol	0,42	1,39
$\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$ Desoxigenados	-	0,92
$\text{C}_{12}$ Oxigenados	0,04	0,06

## 4. Conclusão

Verificou-se a formação de diferentes produtos conforme o tipo de catalisador utilizado. O catalisador de Rh/ $\text{ZrO}_2$  apresentou maior acidez e formação de compostos bicíclicos, enquanto o catalisador de Rh/ $\text{TiO}_2$  (menos ácido) apresentou maior seletividade para benzeno e outros compostos desoxigenados.

As características oxofílicas do suporte conduzem a hidrogenação da carbonila. Assim, um possível caminho de formação dos produtos seria aquele proposto por de Souza [7, 14], com a tautomerização inicial do fenol, seguida da

formação de 2,4-cicloexadien-1-ona que, após hidrogenações sucessivas, formaria benzeno e os demais produtos. Esta conclusão ratifica a necessidade desse sistema catalítico ser bifuncional, com sítios hidrogenantes, ácidos e oxofílicos. Reações paralelas com benzeno e outros subprodutos dão origem aos compostos bicíclicos observados em particular para o suporte de  $ZrO_2$ , suporte mais ácido.

O catalisador de  $Rh/TiO_2$  mostrou-se mais estável, mantendo a seletividade em benzeno praticamente constante durante 23 horas de reação. Adicionalmente, este catalisador

apresentou uma maior taxa de desoxigenação, com uma menor formação de cicloexanona. Com relação à desativação, sugere-se que esta ocorra pela sinterização do metal e bloqueio dos sítios ácidos do suporte, diminuindo assim a atividade do catalisador.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. O primeiro autor agradece à CAPES pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- [1] Biocombustíveis - O que você precisa saber sobre este novo mercado, 2ª Edição atualizada e ampliada, Comunicação Institucional da Petrobrás, 2008, Rio de Janeiro, Brasil.
- [2] Bridgwater, A.V.; Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass; *Catalysis Today*, 1996, 29, 285.
- [3] Goyal. H. B; Seal. D; Saxena.R.C; Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12, 504.
- [4] Czernick, S.E.; Bridgwater, A.V.; Overview of application of biomass fast pyrolysis oil; *Energy Fuels*, 2004, 18, 590.
- [5] Zhang. Q; Chang. J; Wang T; Xu.Y; Review of biomass Pyrolysis oil properties and upgrading research; *Energy Conversion and Management*, 2007, 48, 87.
- [6] Oasmaa A.; Czernick, S.; Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users; *Energy & Fuels*, 1999, 18, 590.
- [7] de Souza, Priscilla Magalhães; Desenvolvimento de catalisadores para a produção de combustíveis líquidos a partir do HDO de moléculas modelo. Tese de Doutorado; Instituto Militar de Engenharia, Brasil, 2014.
- [8] Furymisky, E.; Catalytic Hydrodeoxygenation; *Applied Catalysis A*, 2000, 199, 147.
- [9] Furymisky, E.; Massoth, F.E.; Deactivation of Hydroprocessing Catalyst.; *Catalysis Today*, 1999, 52, 381.
- [10] De Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Borges, L. E. P.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Resasco, D. E.; Noronha, F. B.; Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd Catalysts. Effect of Support on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *ACS Catalysis*, 2017, 7, 2058.
- [11] Teles, C.A.; Rabelo-Neto, R.C.; Jacobs, G.; Davis, B.H.; Resasco, D.E.; Noronha, F.B.; Hydrodeoxygenation of Phenol over Zirconia-Supported Catalysts: The Effect of Metal Type on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation; *ChemCatChem*, 2017, 9, 2850.
- [12] Barrios, A. M.; Teles, C. A.; De Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Borges, L. E.P.; Noronha, F. B.; Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst; *Catalysis Today*, 2018, 302, 115.

- [13] 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*, 2011, 407, 1.
- [14] De Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Borges, L. E. P.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Sooknoi, T.; Resasco, D. E.; Noronha, F. B.; Role of Keto Intermediates in the Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports. *ACS Catalysis*, 2015, 5, 1318.