

## Estudo da reação do CO<sub>2</sub> com o coque proveniente do melhoramento catalítico do bio-óleo.

\* Ana Paula S. S. Estevão<sup>1</sup> (PG), Rosane A. S. San Gil<sup>2</sup> (PQ), Marcelo M. Pereira<sup>1</sup> (PQ)  
[paulasodre@iq.ufrj.br](mailto:paulasodre@iq.ufrj.br)

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LABCES

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de RMN de Sólidos

Palavras Chave: bio-óleo, melhoramento catalítico, coque, CO<sub>2</sub>.

### Introdução

As concentrações atmosféricas de gases do efeito de estufa (GEE) vêm crescendo desde a revolução industrial, especialmente de CO<sub>2</sub>, cujas emissões estão fortemente relacionadas com a queima de combustíveis fósseis [2].

A busca por energias alternativas é uma das preocupações do século XXI. A inserção da biomassa na matriz energética se utilizada criteriosamente destaca-se como um dos elementos capazes de minimizar os impactos ambientais da nossa necessidade de energia. Dentre as várias rotas de transformação da biomassa [1], a pirólise tem recebido bastante destaque pela sua praticidade e simplicidade tecnológica. São obtidos produtos na fase gasosa, líquida (bio-óleo) e uma grande quantidade de coque. O bio-óleo obtido necessita sofrer um melhoramento catalítico, sendo inevitável a conversão de parte deste a coque.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como motivação estudar a reação entre o coque do melhoramento catalítico do bio-óleo e o CO<sub>2</sub> produzindo CO, um reagente versátil que pode gerar uma infinidade de insumos e produtos.

Para tal, o coque suportado (proveniente da transformação térmica do bio-óleo em uma zeólita HY) foi caracterizado por: RMN-MAS de <sup>13</sup>C, análise elemental (CHN), análise textural (BET) e regenerado em atmosferas contendo 5,0%O<sub>2</sub>/He, 5,0%O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, e 10,0%CO<sub>2</sub>/He, da temperatura ambiente até 1000°C. A reação foi acompanhada *on line* por um espectrômetro de massas, observando-se, principalmente a formação de CO.

### Resultados e Discussão

Observou-se uma redução da área BET após a formação de coque (zeólita de partida - área de 548 m<sup>2</sup>/g para 175 m<sup>2</sup>/g), devido ao bloqueio do sistema de poros. O coque suportado apresentou a seguinte composição elemental: 12,99% de carbono; 1,93% de hidrogênio e 0,17% de nitrogênio.

O estudo realizado por RMN-MAS de <sup>13</sup>C revelou que o coque obtido contém em % molar: 18,7 de carbonos alifáticos; 0,9 de carbonos ligados ao oxigênio, provavelmente provenientes da lignina;

10,3 de carbonos alifáticos ligados ao oxigênio; 44,9 de carbonos aromáticos; 11,7 de carbonos aromáticos ligados ao oxigênio e 13,5 de carbonos, da carboxila, provenientes de ésteres.

Em todas as atmosferas, observou-se que o catalisador é regenerado e o coque é praticamente todo consumido.

Tabela1. Resultados da queima do coque

Atmosferas	% de queima	Região de queima (°C)	P1 (°C)	P2 (°C)	A2/A1
5,0%O <sub>2</sub> /He	98,9	260-721	460	588	1,1
5,0%O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	98,8	263-721	452	589	1,3
10,0%CO <sub>2</sub> /He	90,6	674-1000	-	-	-

P1 e P2 temperaturas dos picos da formação de CO.

A2/A1 relação entre as áreas de CO entre a maior e a menor temperatura.

Os perfis de CO formados nas atmosferas 5,0%O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e 5,0%O<sub>2</sub>/He são semelhantes, e apresentam duas regiões de queima. Nota-se um ligeiro aumento na razão entre as áreas de formação de CO, de maior temperatura (A2) e de menor temperatura (A1) com a presença de CO<sub>2</sub>. De fato, a reação com o CO<sub>2</sub> acontece a temperaturas maiores, mas é importante salientar que este reage com o coque mesmo na presença do O<sub>2</sub>.

Embora, o coque modelo estudado tenha uma grande diversidade de funções químicas, os dados iniciais mostraram que o catalisador coqueado é regenerado em condições semelhantes àquele obtido do craqueamento catalítico do gasóleo [3].

### Conclusões

O coque proveniente do melhoramento catalítico do bio-óleo é regenerado tanto na atmosfera de O<sub>2</sub>/He como na atmosfera O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Além disso, pequena parte deste reage com CO<sub>2</sub>, mesmo em temperaturas baixas comparadas a prática industrial.

<sup>1</sup>Bridgwater, A.V. *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 87.

<sup>2</sup>Pimenteira, C.A.P. et al. *Waste Management.* **2004**, 24, 889.

<sup>3</sup>Santos, L. T. et al. *Appl. Catal. A.* **2008**, 336, 40.