



CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO DE SOJA BRUTO UTILIZANDO CATALISADORES ZEOLÍTICOS USY E USY-FE

Fabio Heidi Hirashima (PIC/ UEM), Erick Yuki Emori, Nádia R. C. Fernandes Machado (co-orientador) Mara Heloisa N. Olsen Scaliante (orientador),
e-mail: fabio.hira@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/ Maringá, PR.

Área: Engenharias II; Subárea: Engenharia Química

Palavras-chave: impregnação com ferro, catalisadores, craqueamento

Resumo: O craqueamento catalítico de óleo de soja utilizando zeólitas é uma alternativa sustentável, em relação à produção de combustíveis a partir do petróleo e seus derivados. Para o presente estudo foram utilizadas a zeólita USY comercial e a USY impregnada com 8% em massa de Ferro. Ambos catalisadores foram submetidos à calcinação a 500°C, peletização e peneiramento com faixa granulométrica de mesh 0,417 a 0,589. Em seguida, foram caracterizados através da Difração de Raios-X (DRX), análise textural por adsorção de Nitrogênio e pela Dessorção a Temperatura Programada (DTP). Antes de iniciar a reação, a USY comercial foi ativada com a passagem de nitrogênio a 450°C e a USY-Fe com a passagem de hidrogênio a 500°C. As reações de craqueamento foram conduzidas com a passagem de hidrogênio a 42 mL/min e uma vazão de óleo de 0,07g/min por 45 minutos. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa e os produtos líquidos foram submetidos a tratamento químico e análise por espectrometria de massa. Os resultados indicaram uma modificação na seletividade da zeólita quando a mesma é impregnada e que essa apresentou maior seletividade para os produtos líquidos enquanto a zeólita comercial produziu quantidade maior de aromáticos.

Introdução

O craqueamento catalítico de óleo de soja bruto é uma alternativa sustentável de se produzir biocombustíveis, uma vez que é capaz de gerar combustíveis com estrutura química e propriedades físicas iguais às do petróleo, e com teor desprezível de enxofre, nitrogênio e metais pesados.

Para o presente trabalho, foram utilizadas a zeólita USY comercial e a USY impregnada com ferro. A zeólita USY possui uma estrutura cristalina, do tipo faujasita. Essa zeólita é muito utilizada como catalisador ácido em



diversos processos, inclusive o de craqueamento, onde faz parte da composição do catalisador utilizado no processo de FCC (AUERBACH *et al.*, 2003). As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas, como a modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição.

Neste contexto, o craqueamento catalítico de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis tem ganhado interesse. Diante disso, esse trabalho tem como objetivo, realizar craqueamentos catalíticos de óleo de soja bruto utilizando a zeólita USY comercial e a USY impregnada com ferro.

Materiais e métodos

Preparo dos catalisadores

Foram utilizadas duas zeólitas, a USY comercial e a USY impregnada. A impregnação da zeólita USY seguiu o método descrito por Cheng *et al* (2014). Em seguida, ambas foram calcinadas a 500°C utilizando a seguinte metodologia: elevou-se da temperatura ambiente 2°C/min até atingir 120°C, permanecendo nesta temperatura por 1 h e depois 2°C/min até 200°C ficando nessa temperatura por mais 1 h para finalmente a 2°C/min até atingir temperatura final de 500° C na qual foi mantido por 6 h. Após a calcinação os catalisadores foram peneirados (mesh de 0,417 – 0589) e peletizados (compressão de 3000 kgf/cm²).

Caracterização dos catalisadores

As zeólitas foram caracterizadas pelos seguintes métodos: análise textural pela Fissisorção de Nitrogênio, Difração de Raios-X e pela Dessorção a Temperatura Programada.

Reação de craqueamento

Antes de iniciar a reação, a zeólita USY comercial foi ativada com a passagem de nitrogênio com uma vazão aproximada de 42 mL/min por 1 hora a 450°C e a zeólita USY-Fe foi ativada com hidrogênio a 500°C por 4 horas utilizando a mesma vazão. Em seguida, o reagente (óleo de soja bruto) foi bombeado para dentro do reator por meio de uma bomba elétrica do tipo pistão e cilindro a uma vazão de óleo de aproximadamente 0,07g/min junto ao gás de reação a uma vazão aproximada de 42 mL/min. O tempo de reação utilizado foi de 45 minutos. A separação do produto foi realizada por meio de um condensador de vidro com coletor em um banho de água com gelo, separando em duas partes, o produto gasoso e o líquido.

Análise dos produtos

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa realizada com a seguinte programação: temperatura inicial de 130°C durante



quatro minutos, seguido de uma rampa de 20^o/min até 170^oC mantida por sete minutos.

Os produtos líquidos foram inicialmente submetidos a um pré-tratamento por esterificação através da metodologia descrita por Hartman e Lago (1973), que consiste em uma metilação por catálise ácida. A análise dos produtos líquidos foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado em espectro de massa.

Resultados e Discussão

De acordo com o padrão de Raio-X apresentado por Treacy e Higgins (2001) para a zeólita USY, foi possível concluir a partir dos picos mais intensos, que a zeólita utilizada foi a USY. Assim como esperado a análise textural revelou que a área específica para a zeólita impregnada foi menor em relação a comercial. Essa diminuição se deve ao bloqueio dos poros da zeólita pelos óxidos de ferro formados pela decomposição dos sais impregnados. Vale destacar que, esses valores são apenas comparativos visto que a constante BET resultou em um valor negativo.

Os resultados obtidos da Dessorção a Temperatura Programada, indicaram que a acidez para a zeólita USY-Fe foi menor que a comercial.

As tabelas 1 e 2 a seguir explicitam os produtos formados em 45 minutos de reação para o USY e o USY- Fe, além de demonstrar a composição do produto líquido obtido no craqueamento utilizando cada zeólita.

Tabela 1. Produtos formados em 45 minutos de reação para o USY e USY-Fe

	USY Comercial	USY-Fe
% C1-C5	71,79	46,21
% Água	6,12	6,71
%CO ₂	10,14	6,46
% C6-C8	2,61	0,98
% C9-C18	6,79	25,64
% Ácidos Orgânicos	1,61	7,15
% Radicais Oxigenados	0,92	6,85

Tabela 2. Composição do produto líquido

	USY Comercial	USY- Fe
% Aromáticos	62,12	29,61
% Alifáticos	8,09	27,93
% Cíclicos	7,13	7,79
% Ácidos Orgânicos	14,41	17,70
% Radicais Oxigenados	8,26	16,96



Foi possível concluir que impregnação de uma zeólita modifica a seletividade dos produtos. Enquanto a USY comercial apresentou uma maior seletividade para produtos gasosos, a USY-Fe apresentou uma maior seletividade para os produtos líquidos. Isso ocorre porque a capacidade de fragmentação das moléculas depende da força ácida do catalisador, e quanto maior a fragmentação, menores serão as cadeias dos compostos produzidos. Com isso, formação de hidrocarbonetos gasosos aumenta.

Em relação aos produtos líquidos, foi observado que o craqueamento com a zeólita comercial produziu uma porcentagem de compostos aromáticos maior que a zeólita impregnada. O principal responsável pela formação de compostos aromáticos é o processo de desidrogenação, e este é promovido pelos sítios ácidos do catalisador.

Conclusões

Esse trabalho teve a importância de avaliar o craqueamento catalítico utilizando zeólita como alternativa para a produção de biocombustível. Os testes de caracterização mostraram que ao impregnar uma zeólita, existe uma modificação em sua área específica e em sua acidez. Devido a esses fatores, a seletividade dos produtos da reação para cada catalisador foi diferente. Tendo a USY comercial uma maior seletividade para os produtos gasosos e a impregnada para os líquidos.

Agradecimentos

O autor agradece o Departamento de Engenharia Química por ter dado suporte a realização desse projeto.

Referências

AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTTA, P. Handbook of zeolite science and technology. New York, 2003.

CHENG, J; Li, T, HUANG R, ZHOU J, CEN K. Optimizing catalysis conditions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality. 2014. Bioresource Technology, p 2.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. Laboratory Practice, v. 22, n. 3, p. 475–473, 1973.

TREACY, .M.J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Amsterdam: Elsevier, 2001