

CRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA BRUTO SOBRE Me-SBA-15

João Victor Silva Baddini (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Thaísa Frossard Coslop (coorientador), Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante (Orientador), e-mail: ra105082@uem.br

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

Área: Engenharias II; Subárea: Engenharia Química

Palavras-chave: hidrocraqueamento, peneira molecular, efeito razão Si/Metal

Resumo:

A busca por novas fontes de combustíveis que substituem os fósseis sempre foi assunto de grande importância, e mais recentemente as questões ambientais e sociais associadas à produção de petróleo, gás natural e carvão mineral, ganharam destaque, principalmente devido aos reservatórios diminuírem cada vez mais devido à exploração intensa e desenfreada dos recursos naturais, por conta disso os pesquisadores vêm atuando em formas alternativas na produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais, como o caso do craqueamento termocatalítico. A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada incorporando dois tipos de metais com razões Si/Me, de 20, 40 e 100, onde Me = La, Cu. A atividade dos catalisadores foi avaliada em reações de hidrocraqueamento em leito fixo de 450 °C, sob fluxo de hidrogênio. A utilização da LaSBA-15 e CuSBA-15 no hidrocraqueamento termocatalítico do óleo de soja mostrou potencial para produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos com cadeias semelhantes aos presentes nos combustíveis mineirais, gasolina, querosene e diesel.

Introdução

O craqueamento catalítico de óleo de soja é uma alternativa de se produzir biocombustíveis não utilizando como fonte os materiais orgânicos em decomposição, como o petróleo, e produzindo combustíveis com propriedades similares às encontradas nas fontes fósseis, como estudado por Frety *et al.* (2011).

Os materiais mesoporosos, principalmente a SBA-15, vem recebendo bastante atenção na catálise e adsorção, por conta de suas características, como os grandes poros como também pela sua grande área superficial específica, como descrito por Zandonai *et al.* (2014). Uma vez que a exploração e a necessidade industrial dos combustíveis fósseis aumentaram, conversas sobre possíveis substitutos para fonte dos mesmos aumentaram, já que estes recursos finitos estão se esgotando devido à

busca desenfreada dos mesmos e sua produção gera problemas ambientais. Entre os processos de produção de biocombustíveis de formas alternativas, destaca-se o hidrocraqueamento do óleo de soja, um recurso natural, capaz de produzir combustíveis com estrutura química e propriedades físicas iguais às do petróleo e com menor impacto ambiental.

Os craqueamento de óleos vegetais produzem hidrocarbonetos pela decomposição termocatalítica das moléculas de triglicerídeos e da desoxigenação dos mesmos, processo esse descrito por Dupain *et al.* (2007), onde o craqueamento ocorre por efeitos térmicos e pela interação com os sítios ácidos.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a aplicação da peneira molecular funcionalizada Me-SBA-15 e comparar com os resultados avaliados com a SBA-15 no processo de craqueamento catalítico de óleo vegetal, a fim de demonstrar o caráter de produção e desempenho do catalisador, bem como os tratamentos químicos do mesmo, como a impregnação de metais, e avaliar como este tratamento interfere na seletividade e rendimentos do catalisador.

Materiais e métodos

Síntese dos catalisadores

A síntese foi dividida em duas etapas. Primeiramente, ortossilicato de tetraetila, composto químico de fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, também conhecido como TEOS, e uma determinada quantidade da fonte do metal foram adicionados numa solução de P123 dissolvido em HCl e mantidos sob agitação por 24 h e temperatura de 38 °C. Posteriormente, o gel foi transferido para autoclaves de Teflon e mantidos a 100 °C por 24 h. Após essa primeira etapa, o gel foi resfriado, a acidez foi ajustada ainda no recipiente de Teflon com NaOH até atingir o pH=6 e então retornado à autoclave por mais 24 h em 100 °C. O sólido precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada em excesso e seco em estufa a 100 °C. Posteriormente a amostra foi calcinada sob atmosfera de nitrogênio ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 2 h, a 550 °C (rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e em sequência sob fluxo de ar sintético ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a mesma temperatura por mais 2 h (AKTI; BALCI; DOGU, 2019a).

Reação de hidrogenação

O módulo era formado por um reator de leito fixo inserido na parte interna de um forno com controle PID de temperatura. Foram inseridos 0,5 g do catalisador no reator e cerca de 0,05 g de sílica acima do leito catalítico para evitar o contato inicial direto do fluxo do óleo com o catalisador. Inicialmente, o catalisador foi pré-aquecido na temperatura de reação (450 °C) sob fluxo de nitrogênio, para remover quaisquer resquícios de umidade no interior dos poros da SBA-15 por 1 h. Em sequência, o fluxo do gás nitrogênio é interrompido e o gás de hidrogênio é liberado para passar pelo reator, sob fluxo de $42 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a troca dos gases, o óleo de soja passou a ser bombeado para o reator por uma bomba peristáltica.

Cada teste foi conduzido por 40 min e as amostras coletadas a cada 20 min. Os produtos eram separados na saída do reator, por um separador de fases inserido em tubo de vidro e em banho de água e gelo. Desta forma, avaliou-se a atividade do Branco (apenas sílica no leito reacional), da peneira molecular, SBA-15, pura, e dos catalisadores funcionalizados, separados em SiCu20 (catalisador funcionalizado com cobre na razão silício/cobre de 20), SiCu40, SiCu100, SiLa20 (catalisador funcionalizado com lantânio na razão silício/lantânio de 20), SiLa40 e SiLa100.

Resultados e Discussão

O produto gasoso da reação foi avaliado em cromatografia gasosa em um Cromatógrafo a Gás Thermo Finnigan Trace 2000 e apresentou os produtos encontrados, bem como os picos e áreas em relação ao padrão. Com estes dados pode-se montar a tabela abaixo.

Tabela 1 - Seletividade* dos produtos gasosos da reação de hidrogenação para o Branco (apenas sílica no leito) e os demais catalisadores impregnados com metais de razão Si/Me de 20, 40 e 100.

	Branco	SBA-15 pura	SiCu 20	SiCu 40	SiCu 100	SiLa 20	SiLa 40	SiLa 100
% CO _x	3,50	0,38	23,36	19,33	21,84	39,47	25,07	16,15
% CH ₄	0,02	6,57	2,20	0,40	0,49	0,00	0,70	1,43
% C ₂	0,02	45,78	0,00	0,85	0,00	0,00	1,47	1,42
% C ₃	0,02	0,16	0,62	0,73	0,49	1,18	14,09	0,72
% C ₄	0,00	94,09	0,00	0,00	77,90	0,00	0,00	0,00

* A seletividade foi calculada a partir da seguinte equação:

$$Seletividade = \frac{x_i}{(xN_2 + xH_2)}$$

Onde avaliou-se a seletividade de cada produto a partir das frações mássicas gás hidrogênio e nitrogênio, xN₂ e xH₂, respectivamente, e da fração obtida do próprio produto gasoso estudado, x_i.

Observou-se que na reação do Branco, com apenas sílica no leito, houve maior seletividade para CO_x (monóxido e dióxido de carbono), enquanto a SBA-15 pura teve um aumento na seletividade de produtos com dois carbonos (etileno e etano). Já para os catalisadores impregnados com os metais (cobre e lantânio) aumentaram a seletividade de monóxido e dióxido de carbono, o catalisador com razão SiCu 100 apresentou boa seletividade para produtos com quatro carbono, como o butano, já o catalisador com razão SiLa 40 teve o melhor resultado para propano (C₃H₈). Logo, observa-

se o caráter seletivo de cada catalisador, em que cada um apresenta uma melhor produção para cada produto específico.

Conclusões

A produção de certos produtos gasosos testados demonstrou-se ser vantajosa quando utilizado a peneira molecular SBA-15 e os tratamentos de impregnação de metais alteraram a seletividade do catalisador. A reação de hidrogenação catalítica sobre o óleo de soja refinado apresentou melhor seletividade para butano (C_4H_{10}) com a peneira molecular, SBA-15, pura, enquanto todos os catalisadores com os metais impregnados apresentaram melhor produção de CO_2 , já o propano (C_3H_8) apresentou melhor seletividade no uso do catalisador SiLa40. Os resultados confirmaram o potencial da peneira molecular na seletividade de diferentes produtos gasosos no craqueamento do óleo de soja.

Agradecimentos

O autor gentilmente agradece ao PIBIC/CNPq/FA/UEM pela oportunidade da realização da pesquisa.

Referências

AKTI, F.; BALCI, S.; DOGU, T. **Effect of synthesis media pH and gel separation technique on properties of copper incorporated SBA-15 catalyst. Materials Chemistry and Physics**, v. 236, n. February, p. 121776, 2019a.

Fréty, R; da Graça C. da Rocha, M; T. Brandão, S. **Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification**. v. 22, no 7, 2011.

ZANDONAI, C.H.; YASSUE-CORDEIRO, P.H.; SONE, A.P.; PERGHER, S.B.C.; GIMENES, M.L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; **Obtenção de insumos petroquímicos por hidrocrackeamento de óleo de soja bruto com catalisador comercial de FCC**. p. 1-8, 2014.