

EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS OBTIDOS POR HIDRODESOXIGENAÇÃO NOS ÓLEOS VEGETAIS COM CATALISADORES INOVADORES.

[LM1] Comentário: HIDROTRATAMENTO DE

Ana Carolina Pessin Bordoni (PIBIC/FA/UEM), Leonardo Almeida de Campos, Luiz Mario Matos Jorge (Orientador). E-mail: lmmjorge@uem.br

Universidade Estadual de Maringá (UEM), Departamento de Engenharia Química (DEQ), Maringá, PR.

Engenharia Química, Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química, Reatores Químicos

Palavras-chave: passivação catalítica; hidrotratamento; níquel-molibdênio.

RESUMO

Este projeto visa estudar catalisadores Ni-Mo₂C impregnados em alumina sol-gel, Passivados, Não-passivados e Passivados-Reativados a para avaliar seu desempenho em reações de hidrotratamento de óleo de soja e de coco. A pesquisa busca métodos de passivação e explora os efeitos dessa etapa, visando a segurança industrial na produção de combustíveis sustentáveis a partir de óleos vegetais. A avaliação inclui comparar a atividade do catalisador passivado com um catalisador comercial /alumina. O desenvolvimento destes catalisadores passivados e seus resultados em reações de hidrotratamento podem impactar positivamente os processos industriais, eliminando o uso de H₂ como etapa de ativação do catalisador. O estudo busca alcançar o mercado de catalisadores comerciais, otimizando processos e permitindo a coexistência segura de várias fases catalíticas. O projeto inclui preparar os catalisadores, passivá-los com O₂ e Ar, reativá-los, caracterizá-los e avaliar seu desempenho em reações de hidrotratamento de óleos vegetais. As etapas incluem síntese, carbetação, passivação, caracterização físico-química e avaliação reacional. Resultados indicam que em temperaturas mais elevadas, houve uma maior quantidade de hidrocarbonetos nas faixas de C7 a C9 nos produtos do hidrotratamento. O óleo de coco produziu principalmente hidrocarbonetos semelhantes ao querosene de aviação, enquanto o óleo de soja produziu hidrocarbonetos semelhantes à gasolina, além de alguns encontrados no Diesel.

INTRODUÇÃO

Na sociedade atual, a energia renovável e combustíveis verdes são essenciais para enfrentar preocupações ambientais com os combustíveis fósseis. Uma forma de simplificar as moléculas de ácidos graxos para hidrocarbonetos é através do hidrotratamento, que acontece por meio de três principais reações: hidrodesoxigenação (HDO), descarbonilações (DCO) e descarboxilações (DCO₂). A

realização do hidrotreatamento dos ácidos graxos ocorre principalmente na presença de catalisadores sulfetados para dessulfurização de petróleo. Estudos demonstram que catalisadores baseados em níquel e molibdênio em sua forma carbetada são candidatos promissores para a realização da desoxigenação de óleos vegetais (Pimenta, 2021). Para impedir acidentes com o catalisador à base de metais de transição, é indicado a desativação parcial dos catalisadores através de um processo de passivação catalítica (J. Felser, G. Karl, I. Baxter, e G. Welch, 2015). Os efeitos da oxidação prévia do catalisador são de interesse da indústria, uma vez que as distribuições de produtos nas reações do hidrotreatamento de ácidos graxos não foram estudadas quando se tem um catalisador meramente passivado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção do Catalisador

O método para criar o catalisador está atualmente em um estágio de desenvolvimento com proteção de informações (Pimenta, 2021). No entanto, após a fabricação do catalisador na forma de óxido, ele recebeu a designação de "CA". Na próxima fase do processo, a carbetação foi realizada utilizando um forno com temperatura controlada. Uma corrente de gás composta por 20% CH₄ e 80% H₂ foi passada sobre uma quantidade de 4g do catalisador em um reator. Para medir a quantidade do catalisador, a abordagem envolve inicialmente a criação de pellets usando uma prensa hidráulica. Depois, esses pellets são quebrados com um pistilo e almofariz. O pó resultante é separado através de peneiras, gerando partículas que possuem dimensões entre 0,075 mm e 0,105 mm.

Em seguida, são programadas duas fases de aquecimento. A inicial envolve elevar a temperatura ambiente até que o reator atinja 250 °C, com uma taxa de 10 °C Na etapa subsequente, ocorre um aumento gradual da temperatura a uma taxa de 2 °C por minuto, levando-a de 250 °C a 730 °C. Uma vez que a temperatura de 730 °C é alcançada, o reator é mantido nesse patamar por 30 minutos. Esse período conclui o processo de carbetação, sendo seguido pelo resfriamento do reator. Parte do catalisador foi rapidamente armazenado em hexano, evitando a oxidação com o oxigênio. No processo de passivação do segundo conjunto de catalisadores, estes permanecem no leito após a etapa de carbetação. Subsequentemente, são submetidos a uma corrente gasosa composta por 3% de O₂ e 97% de Ar, a uma taxa de 100 ml/min, durante 1 hora, à temperatura de 25 °C (M. Wolf, N. Fischer, e M. Claeys, 2016). A reativação do catalisador passivado é realizada aquecendo o leito catalítico até 280 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto (determinada pelo método de *Temperature-programmed reduction* - TPR) e introduzindo uma corrente de H₂ a 100 ml/min (M. Wolf, N. Fischer, e M. Claeys, 2016), durante 1 hora.

Caracterizações

Foram realizadas as seguintes caracterizações dos catalisadores: Determinação da Área Superficial Específica (Método B.E.T.); Volume Específico de Poros e Diâmetro Médio De Poros e Isotermas de Adsorção; Redução à Temperatura Programada

(TPR); Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X (DRX).

Ensaio reacionais

Com cada um dos três catalisadores sintetizados, foram conduzidos testes reacionais utilizando os óleos de coco e soja em um reator Parr às temperaturas de 360 °C, 370 °C, 380 °C, 390 °C e 400 °C, à pressão de 725 Psi de H₂. O processo envolveu uma alíquota de 30 ml do óleo e coleta amostras de 2 ml a cada intervalo de 15 minutos ao longo de um total de 60 minutos. O sistema Parr estava equipado com agitador, sensores de pressão e temperatura para monitorar com precisão as propriedades termodinâmicas durante a reação.

Metilação

As amostras coletadas foram metiladas seguindo uma adaptação do método de Pimenta (2021). Inicialmente, a saponificação foi realizada ao misturar 100 µL da amostra com 2 mL de solução de NaOH (0,5 M em metanol) e aquecer por 5 minutos com agitação. Após o resfriamento, adicionou-se uma solução metilante composta por cloreto de amônio e ácido sulfúrico em metanol. O tubo de ensaio foi novamente aquecido por 5 minutos. Para a extração, 2 mL de tolueno e 1 mL de solução saturada de NaCl foram adicionados. A fase aquosa se separou na parte inferior, enquanto a fase orgânica contendo os metis ésteres ficou no sobrenadante. Após a conclusão dos testes reacionais, as amostras foram analisadas por cromatografia líquida para determinar os perfis dos produtos resultantes da reação de hidrotreamento nos óleos testados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise dos cromatogramas (cromatografia líquida) dos produtos de hidrotreamento de óleo de coco, constatou-se uma predominância de hidrocarbonetos na faixa de C15 a C17, enquanto no óleo de coco (reagente) predominam ácidos graxos de 16 e 18 carbonos, evidenciando a manifestação das reações de DCO e DCO₂, devido à redução de um átomo de carbono nos produtos de reação. A presença mais acentuada de hidrocarbonetos na faixa de C7 e C9, principalmente nos produtos de reação com óleo de soja, pode ser atribuída à recombinação de radicais livres (A. O. Adebajo, A. K. Dalai e N. N. Bakhshi, 2005). Essa recombinação é impulsionada por reações paralelas que, por sua vez, podem ser pertinentes para a produção de hidrocarbonetos na faixa semelhante à da gasolina. Ademais nos produtos de reação do óleo de soja, constatou-se a presença de hidrocarbonetos com 16 à 18 carbonos, tendo compatibilidade com a estrutura molecular do Diesel (M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, 2014). É interessante notar que a maioria dos produtos derivados do óleo de coco consiste em hidrocarbonetos com 15 carbonos, alinhando-se à estrutura molecular característica do querosene de aviação (QAV) (Pimenta, 2021). Por outro lado, os resultados obtidos a partir do hidrotreamento do óleo de soja indicam uma prevalência de hidrocarbonetos com 10 carbonos, o que é coerente com a estrutura molecular encontrada na gasolina, embora também tenham apresentado porcentagem expressiva de hidrocarbonetos na faixa de C16 à C18, presentes no Diesel. Quando

se trata da influência da temperatura, observou-se que, em temperaturas de 380 °C, 390 °C e 400 °C, as amostras reacionais de ambos os óleos apresentam um maior número de carbonos na faixa da gasolina (C7-C9). No entanto, é importante destacar que os resultados obtidos com o catalisador carbetado revelam uma menor atividade em relação aos catalisadores passivados e reativados. Este comportamento pode ser atribuído a uma possível oxidação do catalisador carbetado quando exposto ao oxigênio da atmosfera.

CONCLUSÕES

De maneira abrangente, os catalisadores que foram submetidos a um processo de passivação e reativação exibiram o melhor desempenho no que tange à produção de hidrocarbonetos. Em contrapartida, o desempenho do catalisador carbetado foi relativamente inferior, possivelmente devido à oxidação quando exposto ao oxigênio atmosférico. Em temperaturas mais elevadas (380°C e 390°C e 400°C) houve uma maior porcentagem de hidrocarbonetos na faixa de C7 à C9 nos produtos reacionais de ambos os óleos vegetais. Notou-se que a maioria dos produtos derivados do óleo de coco consiste em hidrocarbonetos com 15 carbonos, que se encontram na faixa do QAV. Enquanto nos produtos provenientes do óleo de soja a predominância de hidrocarbonetos de 10 carbonos indica semelhança com a estrutura molecular da gasolina. Além disso também exibiram uma proporção considerável de hidrocarbonetos de C16 a C18, que são encontrados no Diesel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação Araucária e a Universidade Estadual de Maringá por apoiarem este trabalho.

REFERÊNCIAS

- A. O. Adebajo, A. K. Dalai and N. N. Bakhshi, **“Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat,”** Energy & Fuels, 19:1735–41, 2005, doi: 10.1021/ef040091b.
- J. L. Castagnari Willimann Pimenta, M. de Oliveira Camargo, R. Belo Duarte, O. A. Andreo dos Santos, and L. M. de Matos Jorge, **“A novel kinetic model applied to heterogeneous fatty acid deoxygenation,”** Chemical Engineering Science, vol. 230, p. 116192, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2020.116192.
- J. Felser, G. Karl, I. Baxter, and G. Welch, **“Reducing Reactor Turnaround Time,”** 2015.
- M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, **“Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels,”** Green Chemistry, 2014, doi: 10.1039/C3GC41492B.

32º Encontro Anual de Iniciação Científica
12º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



23 e 24 de Novembro de 2023

M. Wolf, N. Fischer, and M. Claeys, “**Effectiveness of catalyst passivation techniques studied in situ with a magnetometer,**” *Catalysis Today*, vol. 275, pp. 135–140, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.05.003

