

Hidrodesoxigenação de óleo de palma utilizando catalisadores multifuncionais a base de níquel

Vannia C. dos Santos-Durndell (vanniasantos@yahoo.com.br), Gustavo A. da Costa (gustavo-alves15@hotmail.com), Diogo Keiji Nakai (Embrapa Agroenergia, diogo.nakai@embrapa.br), Itânia Pinheiro Soares (Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br)

Palavras Chave: *diesel verde, hdo, óleos ácidos*

1 - Introdução

Um importante componente renovável da matriz energética nacional tem sido o biodiesel. O país é o segundo maior produtor mundial do biocombustível. Em 2017 sua produção foi 4,29 milhões de metros cúbicos. Apesar do grande sucesso do Programa de Produção e Uso do biodiesel (PNPB), desde seu lançamento em 2004 o setor ainda tem alguns desafios a vencer para alcançar números ainda mais expressivos. Um desses desafios está relacionado ao uso de matéria-prima ácida. Óleos ácidos/residuais têm sido utilizados em forma de mistura controlada aos óleos virgens, ou passando por tratamento com catalisador ácido para produção de biodiesel. Esse último processo acaba por causar problemas de corrosão nos tanques.

Uma alternativa para a utilização de óleos ácidos, seria sua utilização como matéria-prima para a produção do *green diesel* por meio do processo de hidrodesoxigenação (HDO), amplamente utilizado na indústria petroquímica (hidroprocessamento). A partir de oleaginosas ou gorduras animais e hidrogênio, produz-se hidrocarbonetos idênticos ao diesel de petróleo, ou seja, não há a necessidade de adaptação do motor automotivo. As reações envolvidas no processo de hidrodesoxigenação podem ser empregadas em óleos ácidos, residuais ou óleos virgens (Pattanaik & Misra, 2017).

Os ésteres ou ácidos graxos em presença de hidrogênio são convertidos em hidrocarbonetos. Estes hidrocarbonetos gerados constituem o *green diesel* ou diesel verde. O processo de desoxigenação se dá por meio de etapas de hidrogenação, hidrogenólise, desidratação, descarboxilação ou descarboxilação e os átomos de oxigênio são eliminados em moléculas como H₂O, CO₂ e CO.

Para que o processo se mantenha na linha da sustentabilidade e com menor impacto ambiental negativo possível, faz-se necessária a utilização de catalisadores heterogêneos multifuncionais. Estes são considerados os mais adequados, pois podem ser moldados de acordo com o processo de interesse para promover uma maior eficiência e seletividade. Além disso, podem facilmente serem recuperados e reutilizados.

A preparação de catalisadores bifuncionais se dá pela dispersão das espécies de níquel na superfície de um suporte com características ácidas. No entanto, para que estes sejam eficientes e seletivos é importante encontrar um balanceamento entre a porosidade e acidez do suporte. Os melhores resultados têm sido encontrados para catalisadores mesoporosos e com a presença de sítios ácidos com força média, pois a presença de sítios ácidos fortes tende a promover reações intermediárias de

craqueamento.

É sabido que, em geral, nos aluminossilicatos quanto menor a razão Si/Al maior a acidez, devido à carga negativa gerada (Simon-Masseron et al. 2007). Sendo assim, neste trabalho foi avaliado o desempenho de catalisadores à base de nanopartículas de níquel suportadas em sólidos mesoporosos de sílica do tipo MCM-41, aluminossilicatos do tipo Al-MCM-41 e Al₂O₃ no processo HDO em condições brandas, com o objetivo de avaliar a atividade catalítica desses catalisadores.

2 - Material e Métodos

Os sólidos de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 e aluminossilicatos (sílica/alumina 55/1 e 25/1) foram preparados de acordo com metodologia descrita por (Beck et al, 1992). A alumina foi preparada utilizando tri-sec-butóxido de alumínio em isopropanol e adicionando-se solução alcalina contendo CTABr. Após etapa de agitação a 40 °C e tratamento hidrotérmico a 80 °C, o sólido resultante foi filtrado e lavado com água, seco e calcinado a 550 °C.

As espécies ativas de níquel em escala nanométrica foram dispersas na superfície dos suportes por impregnação aquosa de uma solução de Ni(NO₃)₆H₂O com a adição do etilenoglicol levando à formação dos sólidos Ni15/MCM-41, Ni15/Al-MCM-4(55), Ni15/Al-MCM-4(25) e Ni15/Al₂O₃-meso (denominado como contendo Si/Al = 100/0, 55/1, 25/1 e 0/100 respectivamente) (Parlett et al, 2017). Ni15 refere-se a um teor de 15% em massa de Ni incorporado nos suportes, e 55 e 25 referem-se às razões Si/Al.

Os catalisadores foram investigados na reação HDO utilizando um reator de aço inox de alta pressão MetalQuim. Inicialmente, o catalisador passou por uma etapa de redução a 260 °C a uma pressão de H₂ de 20 bar por 3 h, utilizando ciclohexano como solvente. Após essa etapa, adicionou-se o substrato. Utilizou-se de 20 % de catalisador a 260 °C, 20 bar de H₂ durante 24 horas.

3 - Resultados e Discussão

O óleo de palma é composto majoritariamente por trioleína, além de tripalmitina e outros triacilgliceróis em concentrações menores, bem como ácidos graxos livres. Sendo assim, os cálculos e conversão foram baseados na molécula de trioleína. Os produtos de reação foram caracterizados por UPLC.

Pode-se observar que a conversão de trioleína foi total para os catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/Al₂O₃, sendo que o houve a formação de intermediários oxigenados mais pronunciada para o Ni/Al₂O₃ (Figura 1). No entanto, os

catalisadores de aluminossilicatos se comportaram de maneira diferenciada. Embora estes tenham apresentado uma conversão de trioleína menor, houve a formação do composto desoxigenado, o hidrocarboneto nC18, e conseqüentemente, e a formação de uma menor quantidade de intermediários oxigenados. Além disso, observou-se que o aumento na quantidade de Al promoveu um aumento na conversão de trioleína, bem como uma maior rendimento de nC18 alcançando valores próximos a 45 % para Ni/Al-MCM-51(55) e 60 % para Ni/Al-MCM-41(25).

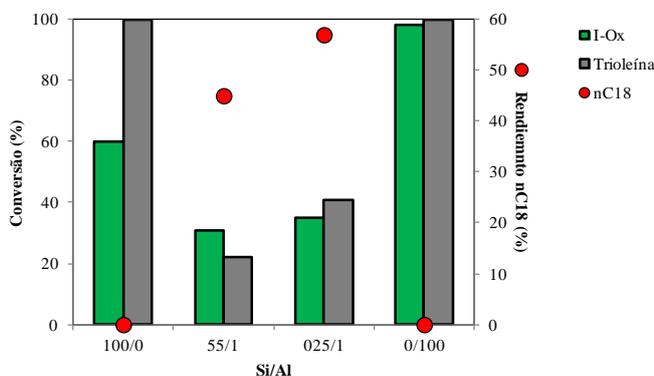


Figura 1. Conversão do óleo de palma na reação HDO utilizando os catalisadores a base de níquel suportados em sílica Si/Al (100/0), sílica/alumina (55/1), (25/1) e alumina (0/100).

As etapas da reação de hidrodeseoxigenação de triacilgliceróis estão descritas na Figura 2. Inicialmente os triacilgliceróis insaturados são hidrogenados pela presença dos sítios metálicos e H_2 , na sequência, sob alta pressão de H_2 estes são transformados em ácidos graxos e propano, possivelmente passando pela formação de di- e monoglicerídeos. Os ácidos graxos são reduzidos a aldeídos e alcoóis. Em presença destes intermediários pode ocorrer a formação de hidrocarbonetos com 17 e 18 carbonos, no caso da trioleína. O aldeído pode ser transformado em nC17 via decarbonilação e eliminação de uma molécula de CO. Em presença de catalisadores ácidos a rota via álcool como intermediário tem sido mais aceita, onde o álcool passa por uma etapa de desidratação pela presença de sítios ácidos e hidrogenação pela presença de sítios metálicos para levar a formação do hidrocarboneto correspondente nC18 (Chen, 2016).

4 – Conclusões

Embora a conversão da trioleína tenha sido total, utilizando os catalisadores Ni15/MCM-41 e Ni15/Al₂O₃-meso, houve uma formação significativa de compostos oxigenados. Por outro lado, utilizando aluminossilicatos a conversão da trioleína não foi total, mas a formação de hidrocarbonetos nC18 foi mais pronunciada. Novos testes devem ser feitos para aumentar a conversão da trioleína, diminuir a formação de oxigenados e aumentar o teor de nC18.

5 – Agradecimentos

Embrapa, Capes e Finep.

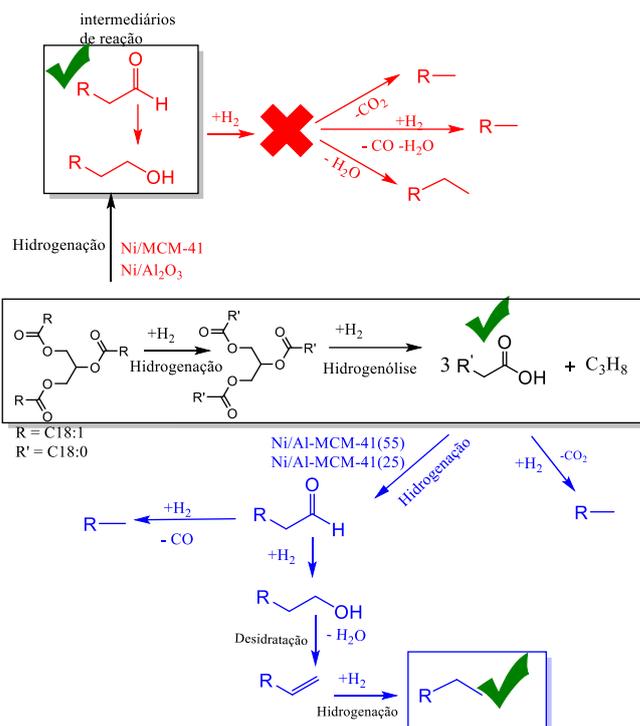


Figura 2. Esquema representativo das etapas de hidrogenação/desidratação intermediárias para a hidrodeseoxigenação de triacilgliceróis para a formação dos hidrocarbonetos correspondentes.

6 - Bibliografia

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D.; Chu, C. T. W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B. HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10834-10843.

CHEN, J.; XU, Q. Hydrodeoxygenation of biodiesel-related fatty acid methyl esters to diesel-range alkanes over zeolite-supported ruthenium catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6, 7239-7251.

PARLETT, C.M.; AYDIN, A.; DURNDELL, L.J.; FRATTINI, L.; M. A. ISAACS, MA.; LEE, A.F.; C. WU, C. Tailored mesoporous silica supports for Ni catalysed hydrogen production from ethanol steam reforming. *Catalysis Communications* **2017**, 91, 76-79.

PATTANAIK, B.P.; MISRA, R.D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 73, 545-557.