

Hidrodesoxigenação de óleo de palma utilizando catalisadores à base de níquel

Marina Rodrigues de Amorim Santos¹, Raquel Maria Vieira Ramos², Diogo Keiji Nakai³, Wesley Gabriel de Oliveira Leal⁴, Itânia Pinheiro Soares⁵

Resumo

Nos últimos anos, muitos esforços vêm sendo feitos na tentativa de encontrar substitutos renováveis para os combustíveis fósseis. Atualmente, duas alternativas que têm se destacado é o biodiesel e o diesel verde. Ambos podem ser produzidos a partir de óleos e gorduras. A vantagem do diesel verde é que na reação de obtenção do biocombustível, por hidrodesoxigenação (HDO), podem ser utilizadas matérias-primas com alto grau de acidez, sem restrições. Sendo assim, nesse trabalho foram investigadas as reações de HDO utilizando catalisadores a base de níquel, dispersos em suportes de MCM-41 e Al-MCM-41, sendo que os melhores resultados foram obtidos utilizando Ni/Al-MCM-41.

Palavras-chave: óleos ácidos, diesel verde, hidrodesoxigenação (HDO).

Introdução

Um dos grandes desafios dos últimos anos está centrado na ideia de dar continuidade ao desenvolvimento científico e tecnológico, levando em consideração a manutenção da qualidade de vida do planeta. Neste sentido, especificamente no setor energético, muitos esforços vêm sendo feitos na tentativa de substituir os recursos à base de petróleo, por recursos renováveis para a produção de combustíveis. Desta forma, espera-se que os processos utilizados sejam cada vez mais sustentáveis, menos poluentes e economicamente viáveis (Armaroli; Balzani, 2007; Sheldon, 2014; Perego, 2012).

O biodiesel pode ser produzido pelo processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol para levar a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos. Apesar de ser uma tecnologia consolidada para a produção do biodiesel, o setor ainda tem desafios a vencer para alcançar resultados ainda mais expressivos. Alguns desses desafios estão relacionados ao aproveitamento de resíduos do processo de produção e à utilização de matérias-primas ácidas, que agrega uma etapa a mais no processo. Nas etapas de separação e purificação do biodiesel, é gerada uma grande quantidade de resíduos compostos por tri, di e monoglicerídeos remanescentes, ésteres e ácidos graxos livres. Uma alternativa é reprocessamento para produzir mais biodiesel. No entanto, da mesma forma que para o tratamento da matéria-prima ácida, é necessário um tratamento ácido que pode ocasionar danos aos reatores utilizados.

Além desses inconvenientes na produção, algumas desvantagens estão relacionadas ao fato do biodiesel ser um combustível oxigenado: apresentando menor poder

¹ Graduanda em Farmácia, Universidade de Brasília, bolsista de Pibic da Embrapa Agroenergia, marinasantos38@gmail.com

² Graduanda em Farmácia, Universidade de Brasília, estagiária da Embrapa Agroenergia, raquelvieiraramos@gmail.com

³ Engenheiro de Bioprocessos, mestre em Ciências Mecânicas, analista da Embrapa Agroenergia, diogo.nakai@embrapa.br

⁴ Químico, mestre em Química, analista da Embrapa Agroenergia, wesley.leal@embrapa.br

⁵ Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

calorífico que o diesel, e a presença de insaturações, que o torna menos estável e sujeito a oxidação.

Sendo assim, uma alternativa adequada para a matéria-prima como óleo de palma (*Elaeis guineensis*) com elevada acidez é a produção do diesel verde por meio do processo de hidrodessoxigenação (HDO), amplamente utilizado na indústria petroquímica (hidroprocessamento). Essas reações podem ser empregadas utilizando óleos ácidos/residuais e óleos virgens (Pattanaik; Misra, 2017; Sugami; Minami; Saka, 2017). Os hidrocarbonetos gerados por este método podem ser denominados de diesel verde. Um esquema genérico para as reações de HDO é apresentado na Figura 1.

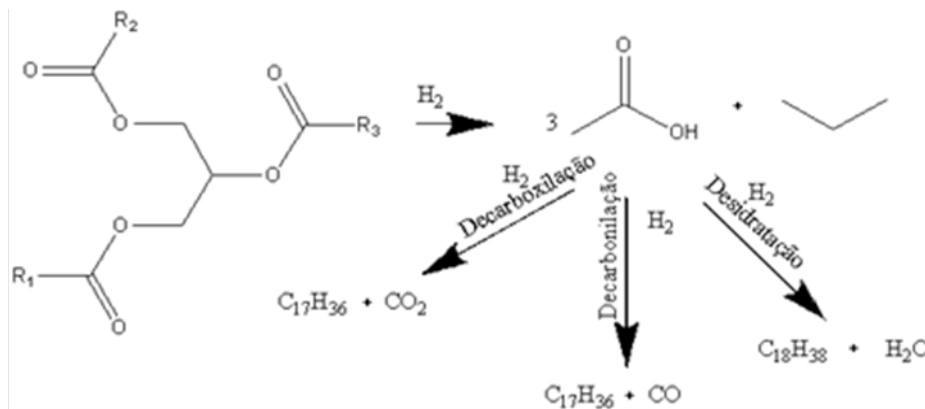


Figura 1. Transformação de um triacilglicerol em hidrocarbonetos por meio das etapas de reação HDO hidrodessoxigenação, descarboxilação e decarbonilação.

As reações HDO ocorrem por meio de sequência de reações de hidrogenação, desidratação, descarboxilação ou decarbonilação, ou seja, os catalisadores devem conter sítios ativos metálicos que apresentam a capacidade de transferir a molécula de hidrogênio, bem como conter sítios ácidos de Bronsted ou Lewis que possam promover as etapas de desidratação.

Material e Métodos

Preparo do catalisador

A partir do método de impregnação aquosa (Beck; Vartuli, 1992; Cai; Lin; Xiao, 1999) de uma solução de nitrato de níquel II ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -Sigma Aldrich) sobre a superfície de sólidos mesoporosos de sílica do tipo MCM-41 e aluminossilicato do tipo Al-MCM-41 foram preparados catalisadores Ni15-MCM-41 e Ni15-Al-MCM-41(55), onde Ni15 refere-se a um teor de 15% de Ni incorporado aos suportes, e 55 refere-se a razão Si/Al (Beck; Vartuli, 1992; Cai; Lin; Xiao, 1999). A impregnação aquosa foi assistida pela presença de etilenoglicol (VETEC 99,5%) para levar a formação de nanopartículas de Ni dispersas na superfície do suporte. As amostras foram calcinadas à temperatura de 550 °C.

Reação de HDO

Para testar a atividade catalítica dos catalisadores (Ni15-MCM-41, Ni15-Al-MCM-41-(55)) foi utilizado um reator de alta pressão Parr 5000. Inicialmente, os catalisadores passaram por uma etapa de redução a 260 °C a uma pressão de H₂ de 20 bar, por 3 horas, utilizando ciclo-hexano (Sigma-Aldrich) como solvente. Após essa etapa, adicionou-se o substrato óleo de palma (*Elaeis guineensis*) cedido pela empresa Denpasa. Utilizou-se 10% de catalisador a 260 °C, de 20 bar de H₂, durante 6 horas. Ao final da reação, o catalisador e a solução resultante foram separadas por centrifugação. A fase líquida foi rotoevaporada para a remoção do solvente e o produto resultante foi reservado para determinação dos produtos.

Análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas

As análises foram feitas utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu, equipado com coluna Rtx-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, com volume injeção 1 µL, modo *split* 100:1, temperatura 280 °C. Gás de arraste He, vazão 1,5mL/min. Com programação de temperatura: Ti 70 °C isoterma 3 min, razão de aquecimento 7 °C/min até 320°C, isoterma 20 min. O espectrômetro de massas Shimadzu, foi configurado com temperatura da fonte de íons 280 °C, interface 280 °C. M/Z 45-500, intervalo de aquisição entre 3,5 e 60 minutos.

O solvente utilizado foi o diclorometano grau analítico (Macron Fine Chemicals). O heptadecano (Sigma-Aldrich) foi utilizado como padrão de referência.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os compostos das reações utilizando os catalisadores Ni15-MCM-41 e Ni15-Al-MCM-41 (55).

Tabela 1. Identificação de compostos por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS).

Amostras		Ni15-MCM-41	Ni/Al-MCM-41(55)
Nome dos compostos	Tempo de retenção	Área	Área
Pentadecano	15,607	1,81x10 ⁵	2,27x10 ⁶
Hexadecano	17,306	3,59x10 ⁴	1,81x10 ⁶
Heptadecano	18,926	4,51x10 ⁵	4,84x10 ⁶
Ácido Tetradecanóico	19,874	1,33x10 ³	6,11x10 ⁴
Octadecano	20,449	4,31x10 ⁴	3,40x10 ⁶
1-Hexadecanol	21,642	5,80x10 ⁴	8,37x10 ⁴
Ácido n-Hexadecanoico	23,003	1,34x10 ⁶	4,32x10 ⁶
Ácido Hexadecanoico, etil éster	23,241	3,37x10 ⁴	2,51x10 ⁵
1-Octadecanol	24,445	1,13x10 ⁵	N/D
Ácido Hexadecanoico, propil éster	24,521	7,07x10 ⁴	2,99x10 ⁶
Ácido Octadecanoico, metil éster	24,997	2,05x10 ⁴	2,03x10 ⁵
Ácido Octadecanoico	25,746	3,10x10 ⁶	1,02x10 ⁷

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Amostras		Ni15-MCM-41	Ni/Al-MCM-41(55)
Nome dos compostos	Tempo de retenção	Área	Área
Octadecanoic acid, propyl ester	27,042	1,39x10 ⁵	5,44x10 ⁶
Ácido Octadecanoico, 2,3-dihidroxiopropil éster	28,953	1,64x10 ⁵	1,15x10 ³
Ácido Octadecanoico, 3-hidroxiopropil éster	30,142	1,58x10 ⁴	4,84x10 ³
Stigmastane	35,192	1,46x10 ⁴	1,49x10 ⁴
16-Hentriacontanone	38,692	3,82x10 ⁴	N/D
Ácido Hexadecanoico, octadecil éster	39,336	2,25x10 ⁴	3,14x10 ⁶

Pode-se observar na Tabela 1 que houve formação de hidrocarbonetos, ácido carboxílico e ésteres. Nos processos de hidrogenação costuma ocorrer a adição de hidrogênio às duplas ligações e posteriormente, pode ocorrer a formação de ácidos graxos livres. Esses ácidos podem ser reduzidos a aldeídos, álcoois e por último, a hidrocarbonetos. Dentre os ácidos formados o mais pronunciado foi o ácido octadecanoico, o que era esperado, uma vez que o óleo de palma é formado principalmente pela trioleína. Dentre os hidrocarbonetos, em ambas as condições foi mais pronunciada a formação do heptadecano e octadecano.

Para efeito de comparação do desempenho dos catalisadores frente às reações HDO são mostradas as áreas dos compostos formadas nas duas condições.

Pode-se observar que o catalisador Ni15-Al-MCM-41(55) foi bastante superior na conversão do óleo de palma, embora tenha formado outros compostos além dos hidrocarbonetos, que formam o diesel verde. Assim com a utilização do aluminossilicato houve a formação de pentadecano, hexadecano, heptadecano e octadecano. Já no caso dos ésteres foram formados o octadecanota e hexadecanoato.

Conclusão

A utilização do aluminossilicato Ni15-MCM-41 (55) mostrou melhor desempenho na formação de hidrocarbonetos nC17 e nC18, embora tenha formado ácido e ésteres. Além das análises quantitativas são necessários testes adicionais, visando otimizar a reação para maior conversão do óleo e maior rendimento em hidrocarbonetos.

Referências

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em março 2017.

ARMAROLI, N.; BALZANI, V. **The Future of Energy Supply: challenges and opportunities**. *Angewandte Chemie International Edition*, [S.L.], v. 46, n. 1-2, p. 52-66, jan. 2007. Wiley.

BAYAT, A.; SADRAMELI, S.M. Production of renewable aromatic hydrocarbons via conversion of canola oil methyl ester (CME) over zinc promoted HZSM-5 catalysts. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 106, p. 62-67, jun. 2017. Elsevier BV.

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.. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 114, n. 27, p. 10834-10843, dez. 1992. American Chemical Society (ACS).

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.. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 114, n. 27, p. 10834-10843, dez. 1992. American Chemical Society (ACS)

BENSON, T. J.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, W. T.; ALLEY, E. G.; HOLMES, W.E.; Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di, and triacylglycerides on solid acid catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 303, p. 117-123, 2009.

BUCHANAN, J.S. The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 55, n. 3, p. 207-212, jan. 2000. Elsevier BV.

CAI, Q.; LIN, W. Y; XIAO, F. S; PANG, W. Q; CHEN, X. H; ZOU, B. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.32, p.1-15, 1999.

CORMA, A. **From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis**. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 97, n. 6, p. 2373-2420, out. 1997. American Chemical Society (ACS).

CORMA, A. **Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions**. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 95, n. 3, p. 559-614, maio 1995. American Chemical Society (ACS).

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Paginas/default.aspx>>. Acesso em junho de 2020.

EZOJI, H.; RAHIMNEJAD, M. Chapter 12. **Nanoparticles-based Electrochemical Sensors and Biosensors. Nanoparticle Design And Characterization For Catalytic Applications In Sustainable Chemistry**, [S.L.], p. 329-345, 2019. Royal Society of Chemistry.

KUMAR, S.; MALIK, M.M.; PUROHIT, R. **Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials**. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 350-357, 2017.

LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, Louisiana, USA, 2015, v. 242, p. 3 -18.

LORA, E.S.; ANDRADE, R.V., 2009. **"Biomass as energy source in Brazil,"** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, vol. 13(4), pages 777-788, May.

MELERO, J.A.; IGLESIAS, J; MORALES, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 11, n. 9, p. 1285-1308, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC)

MELERO, J.A; IGLESIAS, J; GARCIA, A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. **Energy & Environmental Science**, [S.L.], v. 5, n. 6, p. 7393-7420, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

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. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v. 73, p.545-557, 2017

PEREGO, C.; RICCI, M. Diesel fuel from biomass. **Catalysis Science & Technology**, [S.L.], v. 2, n. 9, p. 1776-1786, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

SERRANO-RUIZ, J.C.; RAMOS-FERNÁNDEZ, E. V.; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. From biodiesel and bioethanol to liquid hydrocarbonfuels: new hydrotreating and advanced microbial technologies. **Energy Environ. Sci.**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 5638-5652, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. **Green Chem.**, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 950-963, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).

SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 102, n. 11, p. 4093-4138, nov. 2002. American Chemical Society (ACS).

SU, F; GUO, Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. **Green Chem.**, [S.L.], v. 16, n. 6, p. 2934-2957, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC)

TIAN, R.; WANG, S. Y.; LIAN, C. S.; WU, X.; AN, X.; XIE, X.M. Synthesis of the hierarchical Fe-substituted porous HBeta zeolite and the exploration of its catalytic performance. **Journal Of Fuel Chemistry And Technology**, [S.L.], v. 47, n. 12, p. 1476-1485, dez. 2019. Elsevier BV.

WAN, Y.; ZHAO, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. **Chemical Reviews**, Urbana, Illinois, 2007, v. 107 (7), p. 2821-2860.

YENUMALA, S. R.; MAITY, S. K.; SHEE, D. Hydrodeoxygenation of karanja oil over supported nickel catalysts: influence of support and nickel loading. **Catalysis Science & Technology**, [S.L.], v. 6, n. 9, p. 3156-3165, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC).

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B. F.; G. D Stucky. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, [S.L.], v. 279, n. 5350, p. 548-552, 23 jan. 1998. American Association for the Advancement of Science (AAAS)