

Uso de catalisadores multifuncionais à base de Ni e Mo para a produção de diesel verde pelo processo de hidroxidação a partir de materiais residuais da produção de biodiesel

Vannia Cristina dos Santos¹, Bruno Leite Sampaio², Gustavo Alves da Costa³, Emerson Léo Schultz⁴, Itânia Pinheiro Soares⁵

Resumo

No processo de produção de biodiesel pelo método convencional a partir de oleaginosas, embora seja bem estabelecido, restam algumas lacunas a serem preenchidas. Uma delas é a destinação adequada dos resíduos obtidos. Uma alternativa para essa problemática pode ser a transformação desses materiais residuais em hidrocarbonetos similares ao diesel de petróleo. Para tanto, há a necessidade de se investir no *design* de catalisadores multifuncionais que possam ser eficientes nesse processo, visto que este envolve várias etapas até a formação dos hidrocarbonetos, quando se utiliza a reação de hidroxidação (HDO). Catalisadores à base de Ni e Mo são considerados promissores, pois apresentam sítios ativos metálicos, bem como sítios ácidos. No presente trabalho, investigou-se a atividade catalítica de catalisadores à base de Ni e Mo em reações HDO e os resultados preliminares indicaram que os catalisadores foram ativos em, ao menos, uma etapa do processo.

Palavras-chave: diesel verde. níquel. hidroxidação.

Introdução

O biodiesel tem se destacado na matriz energética nacional, como um componente renovável, diminuindo a demanda do diesel de origem fóssil, gerando emprego e renda no País, que está atualmente em segundo lugar no *ranking* mundial de produção do biocombustível. 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 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2017). Um desses desafios está relacionado a uma destinação adequada dos resíduos do processo de produção. Nas etapas de separação e purificação do biodiesel, é gerado um resíduo composto por triglicerídeos remanescentes, ésteres, ácidos graxos livres, glicerol, metanol,

¹ Química, doutora em Química, Embrapa Agroenergia, vannia.cristina@colaborador.embrapa.br.

² Farmacêutico, doutor em Ciências Farmacêuticas, Embrapa Agroenergia, bruno.leite@colaborador.embrapa.br

³ Graduando em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, gustavo.alves@colaborador.embrapa.br

⁴ Engenheiro Químico, doutor em Engenharia Química, Pesquisador, Embrapa Agroenergia, emerson.shultz@embrapa.br

⁵ Química, doutora em Química, Pesquisadora, Embrapa agroenergia, itania.soares@embrapa.br

catalisador e outros. Para aumentar o rendimento, esse resíduo pode ser reprocessado para produzir mais biodiesel. No entanto, acaba por causar danos aos reatores devido ao tratamento ácido (LEE; WILSON, 2015). Apesar das diversas vantagens da utilização do biodiesel, algumas desvantagens estão relacionadas ao fato de ser um combustível oxigenado e, portanto, com menor poder calorífico que o diesel e as insaturações que o tornam menos estável e sujeito a oxidação (PATTANAIK; MISRA, 2017; PEREGO; RICCI, 2012).

Sendo assim, uma alternativa para transformação dos resíduos da produção de biodiesel em biocombustíveis mais estáveis e com propriedades físico-químicas mais próximas às do diesel de petróleo pode-se dar por meio das reações de hidrodessoxigenação (HDO). Essas reações podem ser empregadas em óleos ácidos, residuais ou óleos virgens (PATTANAIK; MISRA, 2017; SUGAMI et al., 2017).

No processo descrito na Figura 1, obtém-se um combustível por meio de reações de redução de triglicerídeos por hidrogênio e também pela eliminação dos átomos de oxigênio em moléculas como H_2O , CO_2 e CO . Os produtos apresentam estrutura química idêntica aos hidrocarbonetos obtidos do petróleo, podendo atuar como um combustível alternativo que pode substituir o combustível fóssil, sem necessidade de adaptação pelo motor automotivo (MELERO et al., 2012). Além disso, o processo pode ser adaptado para a produção de outros combustíveis, como o bioquerosene (MELERO et al., 2012). Os hidrocarbonetos gerados por esse método podem ser denominados de *Green diesel* ou diesel verde.

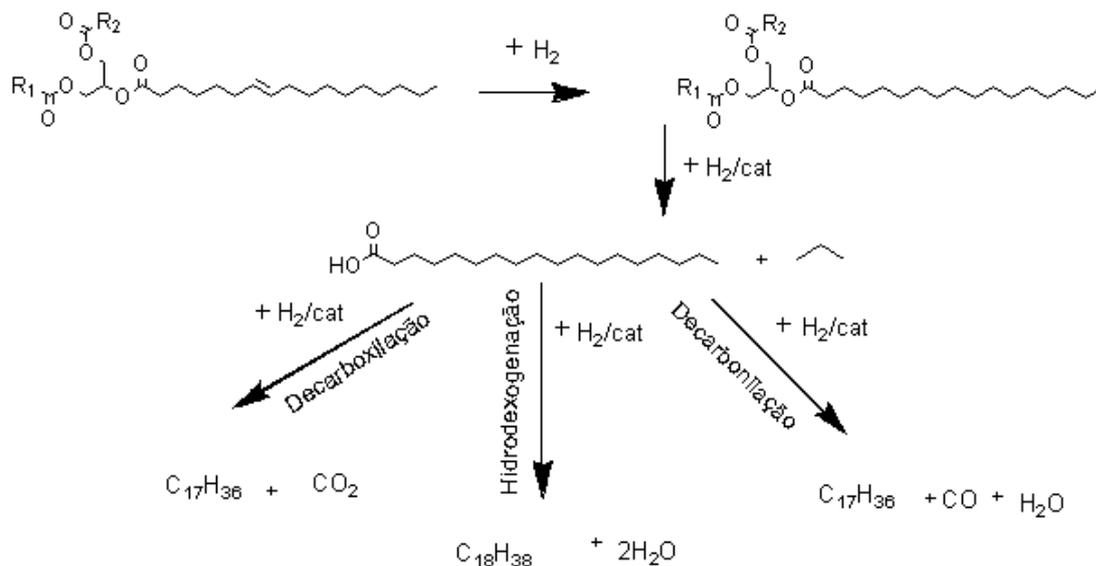


Figura 1. Esquema simplificado da transformação de um triacilglicerol em hidrocarbonetos por meio das etapas de reação de hidrodessoxigenação, decarboxilação e decarbonilação.

Para alcançar eficiência nos processos citados anteriormente, faz-se necessário o *design* de catalisadores adequados. Catalisadores heterogêneos multifuncionais são considerados os mais indicados, pois podem ser moldados de acordo com o processo de interesse, além de serem facilmente recuperados ao final do processo e reutilizados. Todos esses fatores contribuem para o desenvolvimento de um processo sustentável e ambientalmente correto.

As propriedades físico-químicas e estruturais mais importantes que devem ser levadas em consideração no *design* de catalisadores para essas reações são: acidez, porosidade, capacidade de transferência de H, bem como estabilidade térmica e química.

As reações HDO ocorrem por meio de sequência de reações de hidrogenação, desidratação, descarboxilação ou descarbonilação, 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 Brønsted ou Lewis que possam promover as etapas de desidratação. As reações de craqueamento também ocorrem pela presença de catalisadores contendo sítios ácidos de Brønsted e Lewis (PATTAINAK; MISRA, 2017; SUGAMI et al., 2017).

Os metais mais comumente utilizados para reações de hidrogenação de C=C e C=O são: Pt, Pd, Rh, Ru e Ni (PATTAINAK; MISRA, 2017; SUGAMI et al., 2017). O níquel tem sido amplamente utilizado como catalisador, pois possui baixo custo quando comparado aos metais mais nobres. A adição de metais com características de ácidos de Lewis, como o molibdênio, tungstênio ou nióbio (KON et al., 2014) podem promover a formação de um catalisador multifuncional que pode atuar nas reações de HDO, craqueamento catalítico, bem como em outras etapas das reações de transformação da biomassa em produtos de maior valor agregado. Sendo assim, neste trabalho foi avaliado o desempenho de catalisadores à base de Ni e Mo suportados em sílica, zeólita e alumina na reação HDO para a formação de hidrocarbonetos a partir de um material residual do processamento do biodiesel. Além disso, investigou-se a influência da dispersão das espécies ativas de Ni na superfície no desempenho catalítico.

Materiais e Métodos

Materiais utilizados

Nas reações foram utilizados: ciclohexano como solvente, H₂ de 99,99% de pureza como reagente, e um resíduo do processamento de biodiesel doado por uma usina no Centro-Oeste como substrato. Utilizou-se catalisadores à base de níquel, contendo 15% e molibdênio (5%) incorporados sobre a superfície de suportes inorgânicos como a alumina (Al₂O₃), sílica mesoporosa do tipo MCM-41 e zeólita ZSM-5.

Procedimento experimental para a preparação dos catalisadores

A sílica mesoporosa do tipo MCM-41 foi preparada de acordo com metodologia conhecida (BECK et al., 1992). Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa alcalina (NH₃ 0,2 M) de brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador de estrutura, seguido da adição do tetraetilortosilicato como fonte de silício. Após etapa de agitação e tratamento hidrotérmico a 80 °C, o sólido resultante foi filtrado e lavado com água, seguido de secagem, sendo na sequência submetido à calcinação a 550 °C para a remoção do surfactante e formação do sólido mesoestruturado. As espécies ativas de Ni e Mo foram depositadas na superfície do suporte por impregnação aquosa com a adição do etilenoglicol levando à formação dos sólidos Ni15/MCM-41 e Ni15Mo5/MCM-4 (QIU et al., 2013; PARLETT et al., 2017). Ni15 refere-se a um teor de 15% de Ni incorporado no suporte MCM-41, e Mo5 refere-se a um teor de 5%.

Realizou-se o mesmo procedimento para os suportes de Al_2O_3 e ZSM-5 obtidos comercialmente.

Procedimento experimental para a reação HDO

Os catalisadores foram investigados na reação HDO utilizando um reator de alta pressão 450CC MetalQuim. Inicialmente, o catalisador passou por uma etapa de redução a 260 °C a uma pressão de H_2 de 8 a 20 bar, por 3 h. Após essa etapa, adicionou-se o substrato, um resíduo oriundo do processo de produção do biodiesel. Utilizou-se 10% de catalisador a 260 °C, 20 bar de H_2 durante 6 h de reação. Ao final da reação, centrifugou-se a suspensão para separar o catalisador e a solução com os produtos da reação. A fase líquida foi rotoevaporada para a remoção do solvente e o catalisador foi recuperado para posterior caracterização. Os produtos de reação foram caracterizados por CG e CG-MS. Para a determinação do perfil de ácidos graxos, as amostras foram convertidas em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) e, subsequentemente, analisados por CG Shimadzu modelo CG-2010 plus, com detecção por Ionização em chama (AOCS Official Method Ce 1-62 e Ce 2-66). Os resultados são expressos em percentual relativo de ácidos graxos presentes nas amostras.

Resultados e Discussão

Inicialmente, o material residual utilizado como substrato foi caracterizado quanto ao perfil de ácidos graxos e o resultado está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Perfil de ácidos graxos do material residual utilizado como substrato.

Ácido graxo	Carbonos (insaturações)	Teor (%)
Mirístico	14:0	1,5
Palmítico	16:0	17,8
Palmitoleico	16:1	1,0
Esteárico	18:0	12,1
Eláidico	18:1(cis)	1,6
Oleico	18:1(trans)	30,1
Linoleico	18:2	29,9
Linolênico	18:3	3,3

Pode-se observar que os componentes majoritários são ácidos graxos insaturados correspondentes aos ácidos oleico e linoleico. Sabe-se que a presença de um elevado número de insaturações tende a tornar as moléculas menos estáveis quimicamente, podendo provocar oxidação, degradação e polimerização do biocombustível final, causando inconvenientes se inadequadamente armazenado ou transportado. Além disso, uma acidez elevada acarreta danos nos reatores onde se produz o biodiesel. Sendo assim, essas características não são desejadas para a produção do biodiesel convencional, porém podem ser atrativas para sua transformação em hidrocarbonetos por meio do processo HDO e ser utilizado como um biocombustível similar ao diesel do petróleo.

Com relação aos catalisadores preparados, pode-se observar que o método de impregnação aquosa com a adição de etilenoglicol foi eficiente para promover a

formação de espécies de Ni em escala nanométrica, na faixa de 7 nm, de acordo com a análise de microscopia eletrônica de transmissão (resultados não apresentados) e altamente dispersos na superfície da sílica. Sabe-se que a atividade catalítica de espécies de Ni está intimamente relacionada com o tamanho das partículas e, de maneira geral, quanto menor o tamanho maior tende a ser a atividade catalítica.

De acordo com a Figura 2, pode-se observar a relação entre os componentes saturados/insaturados após a reação de HDO. Uma das primeiras etapas da reação HDO, descrita na Figura 1, está relacionada com a hidrogenação das duplas ligações presentes nos ácidos graxos. No material de partida (substrato), observa-se uma razão de aproximadamente 0,5. Após a reação, observa-se um aumento bastante significativo dessa razão para a maioria dos catalisadores testados, inferindo o aumento no teor de ácidos graxos saturados.

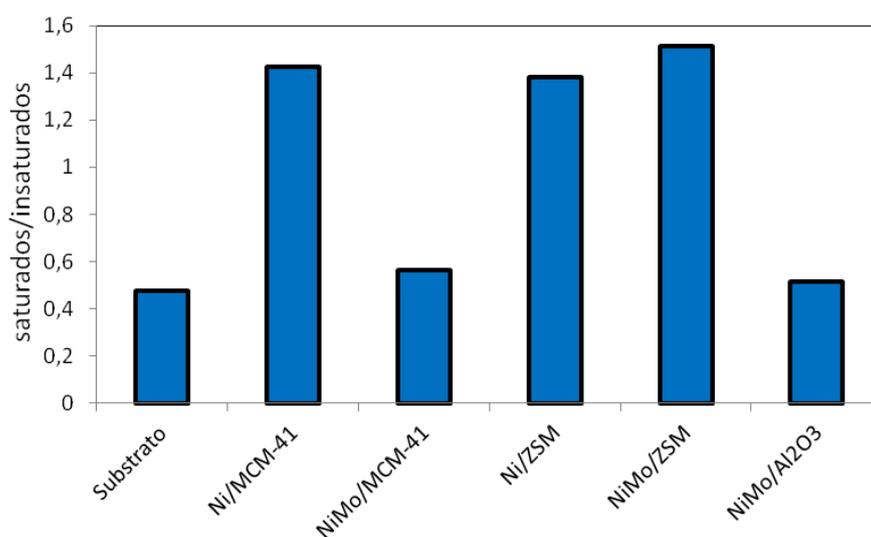


Figura 2. Relação entre o teor de ácidos graxos saturados e insaturados após a reação HDO com os catalisadores preparados.

Observa-se que os catalisadores de Ni/MCM-41 e Ni/ZSM-5 (Figura 2) foram ativos na etapa de hidrogenação. A adição de Mo no sólido de sílica NiMo/MCM-41 não apresentou um resultado significativo. No entanto, quando se utilizou um suporte com característica mais ácida como a ZSM-5 (NiMo/ZSM), observou-se uma atividade levemente superior, sugerindo que a acidez do suporte desempenha um papel importante. Além disso, pode-se confirmar a presença da mistura dos ésteres metílicos de ácidos graxos, por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. Para a reação catalisada por Ni/ZSM e NiMo/ZSM, observou-se a presença de uma molécula de éster metílico de ácido graxo ramificada. Sabe-se que zeólitas são ativas em reações de isomerização. A presença de moléculas de hidrocarbonetos não pôde ser confirmada, provavelmente devido à baixa conversão. Novos experimentos utilizando condições de reação diferentes serão realizados na tentativa de promover a formação desses compostos de interesse. Além disso, os catalisadores serão caracterizados com relação a suas propriedades texturais, físicas e estruturais, por porosimetria, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectrometria de emissão óptica, entre outras. As caracterizações serão realizadas

para a correlação das propriedades físicas e estruturais com a atividade catalítica, visto que propriedades como área superficial, porosidade, fase cristalina e tamanho de partículas podem influenciar diretamente no desempenho catalítico.

Conclusões

Os resultados da atividade catalítica na reação HDO utilizando os catalisadores à base de Ni e Mo demonstram que os catalisadores foram ativos na primeira etapa da reação HDO, por meio da hidrogenação das duplas ligações, formando ácidos graxos saturados. Acredita-se que a otimização das condições de reação, pode levar à conversão total dos materiais residuais em hidrocarbonetos similares aos do diesel de petróleo.

Agradecimentos

Este trabalho foi conduzido com financiamento do projeto DendePalm – Finep e edital Capes-Embrapa-Edital 15/2014.

Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em: jun. 2017.
- 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.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.
- KON, K.; ONODERA, W.; TKAKUSAGI, S.; SJIMIZU, K. Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglycerides by Pt-loaded Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 3705-3712, 2014.
- LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, p. 3-18, 2015.
- MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; GARCIA, A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 6, p. 7393-7420, 2012.
- PARLETT, C. M. A.; AYDIN, A.; DURNDELL, J. L.; FRATTINI, L.; ISAACS, M. A.; LEE, A. F.; LIU, X.; OLIVI, L.; TROFIMOVAITE, R.; WILSON, K.; WU, C. Tailored mesoporous silica supports for Ni catalysed hydrogen production from ethanol steam reforming. **Catalysis Communication**, v. 91, p. 76, 2017.
- 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**, v. 73, p. 545-557, 2017.
- PEREGO, C.; RICCI, M. Diesel fuel from biomass. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 9, p. 1776-1786, 2012.
- QIU, S.; ZHANG, X.; LIU, Q.; WANG, T.; ZHANG, Q.; MA, L. A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM-41 catalysts by co-impregnation. **Catalysis Communication**, v. 42, p. 73-78, 2013.
- SUGAMI, Y.; MINAMI, E.; SAKA, S. Hydrocarbon production from coconut oil by hydrolysis coupled with hydrogenation and subsequent decarboxylation. **Fuel**, v. 197, p. 272-276, 2017.