



PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO E DIESEL VERDE A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA USANDO O CATALISADOR FOSFATO DE NIÓBIO EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO

Cristiane Almeida Scaldaferr^{*}, Vânia Márcia Duarte Pasa

Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil.

^{*}C A Scaldaferrⁱ cristianescaldaferrⁱ@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, comparou-se a atividade catalítica do fosfato de nióbio (NbOPO_4) com catalisadores convencionais, tais como zeólitas (HBeta, ZSM-5 e FCC) e paládio suportado em carbono ativado (Pd/C), no processo de conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos, usando um processo de baixo custo (10 bar de N_2). Os catalisadores Pd/C e NbOPO_4 foram os mais eficientes para a desoxigenação do óleo de soja a 350 °C, 5 h. O uso do Pd/C resultou no menor teor de oxigenados (1%) em comparação ao NbOPO_4 (14%), porém, os produtos da reação usando NbOPO_4 apresentaram menor teor de aromáticos (25%) em comparação ao Pd/C (46%). Além disso, realizaram-se experimentos de otimização com o catalisador NbOPO_4 , variando-se a temperatura (300 °C e 350°C), tempo de reação (3 h e 5 h) e porcentagem de catalisador (0% a 25%). Obtiveram-se elevados rendimentos de bio-hidrocarbonetos (76-90% em peso), em um único estágio de reação. O NbOPO_4 apresentou maior seletividade para frações de bioquerosene de aviação (58%), seguido de diesel verde (37%) e biogasolina (21%).

Palavras-chaves: Bioquerosene, diesel verde, fosfato de nióbio, desoxigenação, isomerização.

1. INTRODUÇÃO

Uma nova classe de biocombustíveis, os biocombustíveis *drop-in*, tem atraído muita atenção na área de combustíveis renováveis, sendo especialmente atraentes como substitutos ao querosene de aviação e ao diesel de petróleo. Neste caso, os análogos de origem renováveis são denominados de bioquerosene de aviação e diesel verde. Os biocombustíveis *drop-in* são hidrocarbonetos líquidos, funcionalmente equivalentes aos de origem petroquímica e livres de compostos oxigenados (OH et al., 2018; ZHANG; ZHAO, 2015). Destaca-se que o bioquerosene de aviação



aparece como a única alternativa ao querosene fóssil, devido às rígidas normas estabelecidas para os combustíveis aeronáuticos, os quais não podem conter compostos oxigenados em suas composições.

Os principais desafios para a produção de biocombustíveis *drop-in* estão relacionados com a viabilidade econômica destes no mercado, uma vez que precisam apresentar o mesmo preço que o praticado para o derivado de petróleo. Dessa forma, os estudos que levam em consideração rotas de conversão eficientes e rentáveis, como por exemplo, as que utilizam catalisadores baratos e processos com baixa dependência de hidrogênio são bastante importantes para viabilizar o desenvolvimento de novas tecnologias (KARATZOS et al., 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a produção de bio-hidrocarbonetos alternativos para formulações como bioquerosene de aviação e diesel verde, a partir do desenvolvimento de rotas eficientes e de baixo custo. Comparou-se a performance do catalisador NbOPO₄ com a dos catalisadores convencionais zeólita HBeta, ZSM-5, FCC e o catalisador Pd/C, no processo de conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos, em atmosfera de nitrogênio. Além disso, avaliou-se a performance do catalisador NbOPO₄ no processo de conversão do óleo de soja em diferentes condições de reação (temperatura, tempo e porcentagem de catalisador), em atmosfera de N₂.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

O catalisador fosfato de nióbio (NbOPO₄ -pureza 98%) foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM. Com o intuito de comparar o desempenho do NbOPO₄ com catalisadores heterogêneos convencionais quatro diferentes catalisadores foram testados. Estes foram: 1) a zeólita utilizada no processo de craqueamento catalítico durante o refino do petróleo, Fluid Catalytic Cracking (FCC), fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores com as seguintes especificações: óxido de sílica: 2,0 a 60% (m/m), zeólita: 5 a 45% (m/m), óxido de alumínio 25 a 60% (m/m) e Caulim: 10 a 45% (m/m), 2) zeólita do tipo Beta (HB) com razão molar SiO₂/Al₂O₃ = 25, com cátions amônio como íons de compensação, concedida pela empresa Zeolyst International, 3) zeólita do tipo ZSM-5 com razão molar SiO₂/Al₂O₃ = 23, com cátions amônio como íons de



compensação, concedida pela empresa Zeolyst International e 4) paládio em carbono ativado (Pd/C), 5% paládio (m/m), adquirido da empresa Sigma Aldrich.

2.2 Reações

Previamente às reações, o catalisador fosfato de nióbio foi aquecido a 200 °C por 5 h. Esta temperatura relativamente baixa foi escolhida para evitar a perda de sítios ácidos de Brønsted. As zeólitas HBeta e ZSM-5 foram calcinadas a 550 °C por 5 h em uma mufla, com o objetivo de trocar a forma dos contra-íons NH_4^+ para H^+ . As reações referentes aos testes com diferentes catalisadores foram realizadas na temperatura de 350 °C, pressão de 10 bar de N_2 , 5 h, sob agitação constante de 500 rpm, em um reator de batelada (marca Parr, modelo 4348), com capacidade de 100 mL. Em cada reação foram usados 15% (m/m) de catalisador em relação à massa de óleo de soja (10 g). Uma reação sem a utilização de catalisador foi conduzida nas mesmas condições (reação branco), com o objetivo de avaliar o efeito térmico na decomposição ou craqueamento do óleo de soja. Ao término de cada reação, os produtos foram centrifugados a 5000 rpm por 30 min e a fase líquida de cada reação foi filtrada para separação do catalisador. Como o fosfato de nióbio apresentou melhor desempenho na etapa de avaliação, um estudo mais completo foi realizado para este catalisador. A atividade catalítica do NbOPO_4 foi avaliada sob diferentes parâmetros de reação, tais como porcentagem de catalisador em relação à massa de óleo de soja (0 a 25%), tempo de reação (3 e 5 h) e temperatura (300 e 350 °C). Utilizou-se em todas as reações 10 g de óleo, sem a adição de solvente. Todas as reações foram realizadas sob agitação constante de 500 rpm.

2.3 Determinação da composição dos produtos

Os principais constituintes dos produtos líquidos das reações foram determinados pela identificação e semi-quantificação dos compostos de cada produto, usando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM), modelo Shimadzu QP5050. O tratamento dos cromatogramas baseou-se na semi-quantificação dos principais componentes em função da área percentual dos picos. Identificaram-se os compostos presentes nos produtos por comparação dos espectros de massas das espécies investigadas com os espectros das bibliotecas WILEY e NIST, utilizando o software GCMS solution - Shimadzu e considerando similaridades acima de 85%.



3. RESULTADOS E DISCURSÃO

3.1 Testes com diferentes catalisadores

Na Tabela 1 são apresentados os teores de hidrocarbonetos, especificando a classe de compostos, o teor de compostos oxigenados e o teor total de hidrocarbonetos (HCs) em cada produto de reação, usando diferentes catalisadores.

Tabela 1: Teor (% m/m) de cada classe de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e total de hidrocarbonetos obtidos nos produtos líquidos das reações conduzidas em atmosfera de N₂, sem catalisador (Branco) e usando diferentes catalisadores, de acordo com a análise por CG-EM

Catalisador	Teor de compostos (%)						Total de HCs (%)
	Alcanos	Isoalcanos	Cicloalcanos	Olefinas	Aromáticos	Oxigenados	
Branco	29	2	2	12	2	47	53
NbOPO ₄	36	19	5	1	25	14	86
FCC	43	1	2	0	22	32	68
HBeta	7	0	0	1	23	69	31
ZSM-5	1	0	0	0	83	16	84
Pd/C	26	25	0	2	46	1	99

Condições de reação: 350 °C, 15% de catalisador (m/m), 10 bar de N₂, 5 h e 500 rpm

De acordo com a Tabela 1, os principais hidrocarbonetos formados ao longo das reações usando-se diferentes catalisadores foram alcanos (lineares e ramificados), cicloalcanos, olefinas e compostos aromáticos. Observaram-se altos rendimentos de compostos aromáticos, principalmente a partir dos catalisadores ZSM-5 (83%) e Pd/C (46%). A partir das zeólitas HBeta e ZSM-5 foram produzidos basicamente compostos aromáticos e um baixo teor de alcanos saturados (7% e 1%, respectivamente), isso provavelmente devido à ocorrência predominante de reações de craqueamento que levam à formação de olefinas, as quais são precursores para a formação de compostos aromáticos. Cabe ressaltar que a presença de alto teor de compostos aromáticos nos combustíveis pode causar problemas na combustão, como por exemplo formação de fuligem, mas também pode ser um bom componente para gasolinas aumentando sua octagem, desde que destile



na faixa deste combustível. Portanto, nas condições de reação investigadas, tanto o catalisador Pd/C quanto as zeólitas ZSM-5 e HBeta mostraram-se inadequados para a obtenção majoritária de hidrocarbonetos saturados, com teores inferiores ao da reação Branco, não catalisada.

O catalisador mais promissor neste estudo foi o NbOPO_4 , em razão da obtenção de maiores rendimentos em alcanos lineares e ramificados, resultando em um produto com teor de alcanos de 60%. Apresentou também atividade catalítica com seletividade para formação de alcanos ramificados e cicloalcanos, o que é bastante relevante para a obtenção de biocombustíveis com boas propriedades a frio, principalmente para o bioquerosene de aviação.

Em termos de grau de desoxigenação (considerando a porcentagem de compostos oxigenados), os catalisadores HBeta e FCC não favoreceram significativamente as reações de desoxigenação quando comparados com a reação branco, resultando em baixos teores de hidrocarbonetos (31% e 68%, respectivamente). A partir da zeólita ZSM-5 obteve-se um alto grau de desoxigenação, presumivelmente devido a elevada taxa de reações de craqueamento. Também tanto o catalisador NbOPO_4 quanto o Pd/C mostraram-se bastante eficientes para a desoxigenação do óleo de soja e, conseqüentemente, na obtenção de elevados rendimentos de hidrocarbonetos (86% e 99%, respectivamente). O produto da reação não catalisada apresentou baixo teor de hidrocarbonetos (53%), o que destaca a importância dos catalisadores neste processo de desoxigenação.

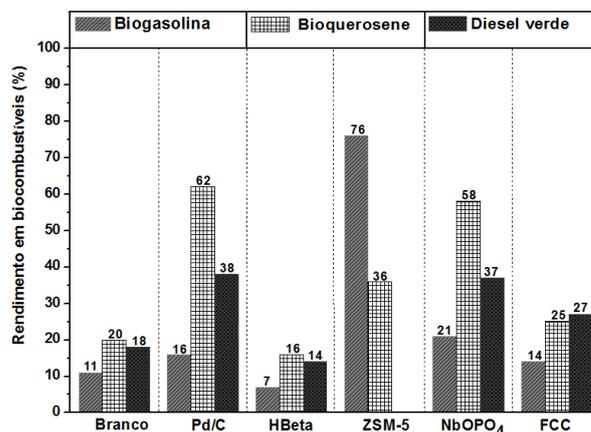
O teor teórico dos diferentes tipos de biocombustíveis, passíveis de serem obtidos, foi estimado levando em consideração o tamanho das cadeias de hidrocarbonetos, de acordo com os dados obtidos por CG-EM. Na Figura 1 estão apresentadas as porcentagens de biocombustíveis que poderiam ser formulados como biogasolina, bioquerosene de aviação e diesel verde. Considerou-se para a fração de biogasolina, o intervalo de hidrocarbonetos de C5 e C9, para o bioquerosene de aviação entre C9 e C16 e para diesel verde a fração de hidrocarbonetos de C15 a C21 (KARATZOS et al., 2017; ZHANG; ZHAO, 2015). Nota-se que a soma do percentual das frações de combustíveis para cada produto pode ser superior a 100%, devido à ocorrência de cadeias com o mesmo número de carbonos sendo contabilizadas para mais de um tipo de biocombustível.

Com base na Figura 1 observou-se que o produto da reação branco e dos obtidos a partir dos catalisadores HBeta e FCC apresentaram distribuições similares e baixos rendimentos nos



biocombustíveis de interesse. A zeólita ZSM-5 favoreceu substancialmente a produção de biogasolina, enquanto os catalisadores Pd/C e NbOPO₄ favorecem significativos rendimentos em bioquerosene de aviação.

Figura 1: Rendimento teórico de biocombustíveis nos produtos líquidos obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de N₂, sem catalisador (Branco) e usando diferentes catalisadores.



Apesar do uso do catalisador Pd/C resultar em maiores rendimentos em biocombustíveis (bioquerosene de aviação, 62%; diesel verde, 38% e biogasolina, 16%) quando comparado com o desempenho do catalisador NbOPO₄, deve-se ressaltar que a composição destes biocombustíveis incluem grandes quantidades de compostos aromáticos, o que não é desejável. Destaca-se que o catalisador NbOPO₄ apresentou grande potencial para a produção de bioquerosene (58% de rendimento), biogasolina (21%) e diesel verde (37%), com composição mais adequada em termos de hidrocarbonetos saturados. Portanto, estes testes de catalisadores indicou que o NbOPO₄ apresentou melhor desempenho nestas condições de reação, levando a um produto interessante, que apresenta bons rendimentos em alcanos e isoalcanos, em condições brandas de reação e em atmosfera de N₂.

3.2 Performance do NbOPO₄ em atmosfera de N₂ em diferentes condições de reação

A performance do catalisador NbOPO₄ foi investigada sob diferentes condições de reação. Variou-se a quantidade de catalisador (0, 7,5, 15 e 25% m/ m), o tempo de reação (3 e 5 h) e a temperatura de reação (300 °C e 350 °C). As condições de reação, bem como os códigos associados com cada reação e seu respectivo produto são apresentadas na Tabela 2.



Tabela 2: Códigos dos produtos das reações de desoxigenação do óleo de soja em diferentes condições experimentais, usando o catalisador NbOPO₄, em atmosfera de 10 bar de N₂

Códigos	% de catalisador (m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
R1	0	5	350
R2	7,5	5	350
R3	15	5	350
R4	25	5	350
R5	15	3	350
R6	15	5	300

Na Figura 2.a são mostrados os teores de hidrocarbonetos nos produtos líquidos em função da massa de catalisador, tempo e temperatura de reação, para todas as reações conduzidas na atmosfera de N₂. A partir da reação realizada sem catalisador (R1) obtiveram-se 53% de hidrocarbonetos no produto líquido. Esta percentagem razoável de hidrocarbonetos é resultado do craqueamento térmico, que levou à formação de alcanos e olefinas. O aumento da quantidade de catalisador afetou substancialmente os rendimentos de hidrocarbonetos. Aumentando a percentagem de NbOPO₄ de 7,5% para 25% (R2 e R4), os teores de hidrocarbonetos aumentaram gradualmente de 76% para 90%. Para a reação conduzida com 15 % de catalisador (R3) observou-se um rendimento de 86% de hidrocarbonetos.

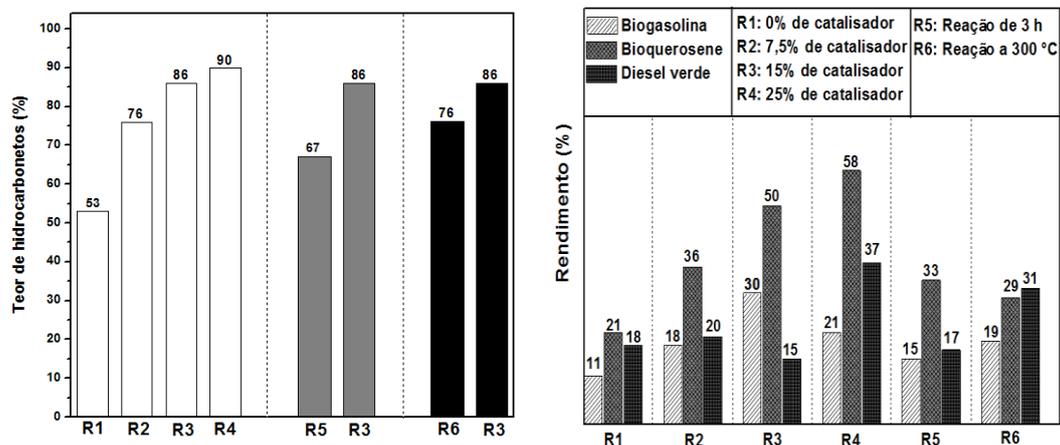
Comparando os rendimentos de hidrocarbonetos em diferentes tempos de reação (Fig. 2.a), notou-se que o aumento do tempo de reação de 3 h (R5) para 5 h (R3) resultou em maior teor de hidrocarbonetos, de 67% para 86%. A reação conduzida a 350 °C (R3) resultou em maior rendimento de hidrocarbonetos (86%) do que a 300 °C (R6), a qual apresentou 76% de hidrocarbonetos (Fig. 2.a). Portanto, os resultados evidenciaram que a quantidade de catalisador, o tempo e a temperatura de reação são fatores muito importantes nesse processo de conversão e afetam os rendimentos de hidrocarbonetos. Quanto maior os valores destes parâmetros, maior a conversão.

Na Figura 2.b são apresentadas as distribuições das frações de biocombustíveis nos produtos das reações em atmosfera de N₂, segundo diferentes condições experimentais. Observou-se baixas porcentagens de hidrocarbonetos que correspondem a gasolina automotiva, isto é, hidrocarbonetos mais leves. As frações de biogolina foram as frações menos favorecidas sob estas condições de reação, obtendo-se rendimentos de 11% a 30%. O rendimento em hidrocarbonetos que correspondem à fração de diesel verde variou de 15% a 37%. Em contraste, é



notável o grande potencial do catalisador NbOPO_4 para a produção de bioquerosene de aviação (hidrocarbonetos na faixa de C9 a C15), com rendimentos entre 21% e 58%.

Figura 2.a: Teor de hidrocarbonetos nos produtos líquidos em função da massa de catalisador, tempo e temperatura de reação, determinado por CG-EM e **b:** Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações R1-R6.



4. CONCLUSÕES

Os catalisadores Pd/C e o NbOPO_4 foram os mais eficientes para a desoxigenação do óleo de soja a 350 °C, no entanto os produtos da reação usando NbOPO_4 apresentaram menor teor de aromáticos (25%) em comparação ao Pd/C, 46%. As propriedades redox e ácidas do NbOPO_4 levaram à formação de hidrocarbonetos, tais como alcanos lineares e ramificados e compostos aromáticos. Os experimentos de otimização com o catalisador NbOPO_4 proporcionaram em um único estágio elevados teores de hidrocarbonetos (90% em apenas 10 bar de N_2). Este catalisador é bastante eficaz para produção de bio-hidrocarbonetos que possam ser formulados como biogasolina, bioquerosene de aviação (até 58%) e diesel verde.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- OH, Kwan *et al.* Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresource Technology*, v. 257, p. 320–333, 2018.
- KARATZOS, Sergios *et al.* Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 11, p. 344–362, 2017.
- ZHANG, Jingjing; ZHAO, Chen. A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. *Chemical Communications*, v. 51, n. 97, p. 17249–17252, 2015.
- SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 98–109, 2019.