



USO DO CATALISADOR FOSFATO DE NIÓBIO NA CONVERSÃO DO ÓLEO DE SOJA EM BIO-HIDROCARBONETOS VIA HIDROPROCESSAMENTO

Cristiane Almeida Scaldaferri*, 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

O fosfato de nióbio (NbOPO_4) foi investigado como catalisador em reações de hidroprocessamento do óleo de soja, a fim de obter biocombustíveis *drop-in*. O desempenho do NbOPO_4 foi avaliado sob diferentes tempos de reação (3-5 h), quantidade de catalisador (0 a 25%) e temperatura (300–350 ° C), usando apenas 10 bar H_2 , em um reator Parr modo batelada. O processo de otimização levou à obtenção de elevados rendimentos em hidrocarbonetos na faixa de C9-C17 (até 97% de rendimento em hidrocarbonetos). A composição dos produtos de reação incluiu alcanos lineares (*n*-pentadecano, C15, *n*-heptadecano C17, *n*-tridecano, C13 e *n*-hexadecano, C16), alcanos ramificados, bem como compostos aromáticos. O catalisador NbOPO_4 permitiu simultaneamente reações de isomerização, ciclização e de desidrogenação. Foram obtidos em uma única etapa de reação 62% de bioquerosene de aviação, 40% de diesel verde e 18% de bio-hidrocarbonetos da faixa de gasolina. Os resultados obtidos são relevantes para o desenvolvimento sustentável de tecnologias inovadoras na área de produção de biocombustíveis *drop-in*. Destaca-se que rota de conversão desenvolvida se mostrou promissora por demandar baixas pressões de H_2 , portanto baixos investimentos e custo operacional, e envolve um catalisador eficiente e disponível em nosso país.

Palavras-chaves: Fosfato de nióbio, biocombustíveis *drop-in*, Bio-hidrocarbonetos, Bioquerosene e diesel verde.

1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis *drop-in* (bioquerosene de aviação e diesel verde) são biocombustíveis não oxigenados, compostos por bio-hidrocarbonetos produzidos a partir de diversos tipos de biomassa e processos. Atualmente, os óleos vegetais são as matérias-primas mais utilizadas nos processos comerciais via rota HEFA (Hydroprocessed Ester and Fatty Acids) (KARATZOS et al., 2017).



Diversos trabalhos visando à obtenção de bio-hidrocarbonetos via processo HEFA, utilizando diferentes catalisadores, são encontrados na literatura. Em geral, o uso de catalisadores nobres confere uma parcela considerável no custo do processo de produção dos combustíveis *drop-in*. Neste contexto, é de fundamental relevância as pesquisas relacionadas ao estudo de catalisadores inovadores e de baixo custo, eficientes para simultânea desoxigenação e isomerização de materiais graxos, no sentido de viabilizar o uso desta nova categoria de biocombustíveis (SCALDAFERRI; PASA, 2019).

Os materiais de nióbio vêm sendo relatados como catalisadores ácidos bastante importantes para diversas reações, tais como desidratação, hidratação, esterificação, craqueamento, isomerização, condensação e alquilação. Dentro desta classe, o fosfato de nióbio apresenta interessante atividade catalítica devido a suas propriedades ácidas, de resistência à água, estabilidade térmica (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar a conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos usando o catalisador NbOPO_4 via processo HEFA, usando condições brandas de hidrocessamento. Neste caso, diferentes parâmetros de reação como porcentagem de catalisador (0 a 25%), tempo de reação (3 e 5 h) e temperatura (300 e 350 °C) foram estudados.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Como matéria-prima foi utilizado o óleo de soja comercial (marca Liza) nas reações de hidrocessamento. O catalisador fosfato de nióbio (NbOPO_4 -pureza 98%) foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM.

2.2 Caracterização do catalisador

O catalisador NbOPO_4 foi caracterizado por difração de raios-X, adsorção gasosa de N_2 e dessorção a temperatura programada de amônia. O difratograma de raios-X foi obtido em um difratômetro Shimadzu, modelo 6000, em uma radiação $\text{Cu-K}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operado a uma voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura foi de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, em um intervalo de 2θ na faixa de 5 a 70° .



As isotermas de adsorção e dessorção do NbOPO_4 foram adquiridas em um analisador automático Quantachrome Autosorb1 à temperatura de nitrogênio líquido (77K). Previamente aos experimentos, as amostras foram degaseificadas a 200 °C por 15 h. As áreas superficiais específicas foram mensuradas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e as distribuições dos tamanhos de poros e o volume de poros foram determinadas a partir das isotermas de dessorção pelo método BJH (Barrett- Joyner-Halenda), usando o software Quantachrome ASi Qwin 2.0.

O perfil de dessorção termoprogramada de NH_3 (TPD- NH_3) foi obtido em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000. A mistura de gases foi administrada por controladores de fluxo de massa, enquanto a composição do gás no final do reator foi determinada por um analisador Multigas 2000 FTIR-ATR (MKS). A adsorção de NH_3 foi feita usando uma mistura de 0,1% NH_3/N_2 em um fluxo de 500 mL min^{-1} . A amostra foi aquecida a 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} usando N_2 como gás de arraste, a um fluxo de 500 mL min^{-1} .

2.3 Reações

As reações de hidrocessamento foram realizadas em um reator Parr em modo de batelada, modelo 4348, em um vaso de reação de 100 mL. Utilizou-se em todas as reações 10 g de óleo, sem a adição de solvente. Para a otimização da conversão e rendimento em hidrocarbonetos, avaliaram-se como parâmetros do processo a 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). Todas as reações foram realizadas sob agitação constante de 500 rpm. Previamente às reações, o catalisador NbOPO_4 foi aquecido a 200 °C por 5 h. Esta temperatura relativamente baixa foi escolhida para evitar a perda de sítios ácidos de Brønsted. 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. A descrição das reações e o código associado a cada produto de reação são especificados detalhadamente na parte de resultados.

2.4 Determinação da composição dos produtos

Os produtos líquidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho em um equipamento ARIS-ZONE ABB Bomem-MB Series, com scan de 16 leituras e resolução de 4



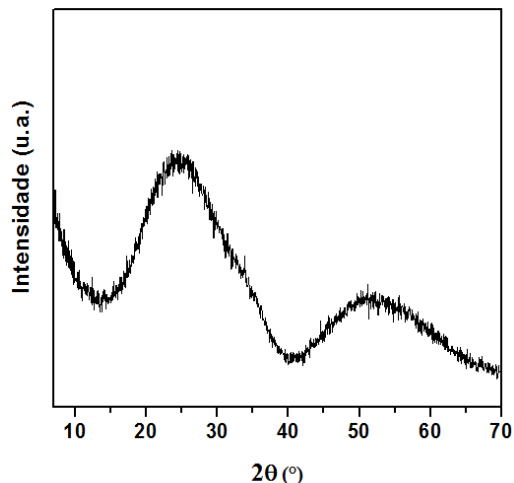
cm⁻¹ em célula de diamante. A composição dos produtos líquidos foi determinada usando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM). Utilizou-se o espectrômetro de massas no modo de ionização por impacto eletrônico, marca Shimadzu, modelo QP5050. O tratamento dos cromatogramas baseou-se 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 Caracterização do catalisador NbOPO₄

No difratograma de raios-X do catalisador NbOPO₄ (Figura 1) observa-se um elevado padrão de dispersão dos sinais, indicando o caráter amorfo deste material devido à ausência de linhas finas e picos definidos.

Figura 1: Difratograma de raios-X dos catalisador NbOPO₄.

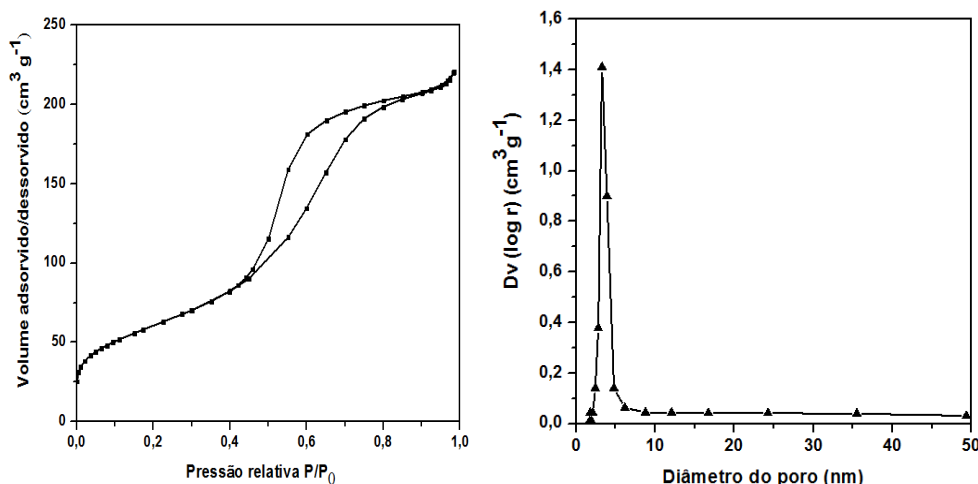


Nas Figuras 2.a e 2.b estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do fosfato de nióbio e as curvas de distribuição de tamanho médio de poros, respectivamente. A isoterma do catalisador NbOPO₄ (Figura 2.a) pode ser classificada como do tipo IV com histerese do tipo H1, típica de materiais mesoporosos segundo a classificação de Brunauer-Emmett-Teller (THOMMES et al., 2015). O perfil de adsorção-dessorção sugere a presença de mesoporos relativamente uniformes. A presença de microporos é pouco expressiva devido à baixa adsorção de N₂ em



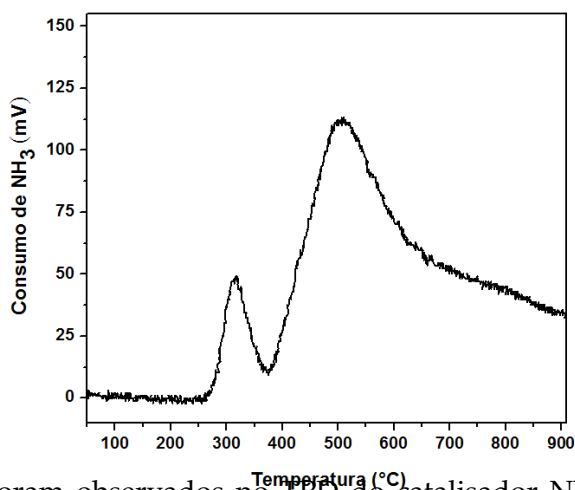
pressões relativas de até 0,2. O catalisador NbOPO_4 exibiu área superficial de $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e distribuição monomodal, com mesoporosidade na faixa entre 3 a 6 nm e volume de poro em torno de $0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Figura 2.b).

Figura 2.a: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e **b:** diâmetro médio de poros do NbOPO_4 .



Na Figura 3 é apresentado o perfil de dessorção de NH_3 para o catalisador NbOPO_4 . Os perfis de dessorção podem ser classificados em três grupos, de acordo com o grau de interação das moléculas de NH_3 com os sítios ácidos: sítios de força fraca (dessorção de NH_3 entre 100°C e 200°C), sítios de força moderada (dessorção de NH_3 entre 200°C e 400°C) e sítios ácidos fortes (dessorção de NH_3 acima de 400°C) (VERZIU, M. et al., 2008).

Figura 3: Perfil de dessorção a temperatura programada de NH_3 para o catalisador NbOPO_4 .



Dois picos de dessorção foram observados no TPD do catalisador NbOPO_4 , o primeiro pico com um máximo a 315°C e um segundo pico de dessorção com máximo em torno de 510°C . Estas temperaturas de dessorção indicam que o NbOPO_4 apresenta considerável força ácida, com sítios



ácidos de força moderada e forte, de acordo com as temperaturas de dessorção observadas. Segundo os dados obtidos há maior presença de sítios ácidos fortes, uma vez que a área do pico centrado em 510 °C é bem superior ao do pico em 315 °C.

3.2 Performance do NbOPO₄ no processo HEFA

A performance do catalisador NbOPO₄ foi investigada sob diferentes condições de reação. As condições de reação, bem como os códigos associados com cada reação e seu respectivo produto são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Códigos dos produtos das reações de hidroprocessamento do óleo de soja em diferentes condições experimentais, usando o catalisador NbOPO₄, em atmosfera de 10 bar de H₂

Códigos	% de catalisador (m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Grau de desoxigenação (%)
P1	0	5	350	30
P2	7,5	5	350	60
P3	15	5	350	77
P4	25	5	350	97
P5	15	3	350	61
P6	15	5	300	70

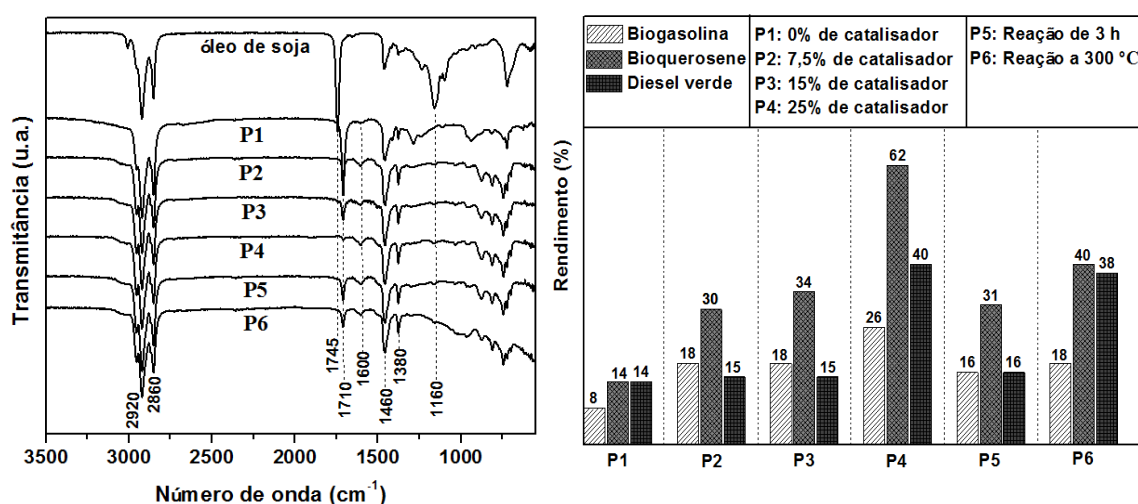
O grau de desoxigenação em função dos parâmetros de reação, tais como massa de catalisador (0, 7,5, 15 e 25% m/m), tempo de reação (3 e 5 h) e temperatura de reação (300 °C e 350 °C) está reunido na Tabela 1. Observou-se uma tendência de maiores graus de desoxigenação (maiores rendimentos de hidrocarbonetos) com o aumento da massa do catalisador. Neste caso, o teor de hidrocarbonetos foi de 30%, 60%, 77% e 97%, para as reações com 0% (branco), 7,5%, 15% e 25% de catalisador, respectivamente. De um modo geral, quanto maior a quantidade do catalisador, o tempo e temperatura da reação, maiores são os graus de desoxigenação.

Avaliou-se a conversão e o grau de desoxigenação, qualitativamente (Figura 4.a), a partir dos espectros no IV dos produtos P1-P6. Comparando os espectros de IV dos produtos com o espectro no IV do óleo de soja, não foi observada a banda referente a ésteres (1745 cm⁻¹), o que significa que ocorreu a conversão total dos triglicerídeos, em todas as reações. Por consequência, observou-se a presença de bandas característica de ácidos carboxílicos em 1710 cm⁻¹, o que indica que a conversão do óleo envolveu a formação de ácidos graxos livres. A intensidade da banda de absorção em 1710 cm⁻¹ é também aqui correlacionada com grau de desoxigenação. De acordo com os espectros no IV dos produtos P1 (branco), P2 (7,5% de catalisador), P3 (15% de catalisador) e P4 (25% de



catalisador), o grau de desoxigenação aumentou gradualmente com o aumento da massa de catalisador, uma vez que a intensidade da banda em 1710 cm^{-1} reduziu consideravelmente com o aumento da percentagem de NbOPO_4 . Menores tempos, 3 h, (P5) e temperatura $300\text{ }^\circ\text{C}$ (P6) em comparação com maiores tempo e temperatura, 5 h e $350\text{ }^\circ\text{C}$ (P3) não afetaram significativamente no grau de desoxigenação, pois a intensidade da banda de absorção em 1710 cm^{-1} nos três espectros foi similar.

Figura 4.a: Espectros na região do IV do óleo de soja e dos produtos P1-P6 e **b:** distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos P1-P6.



Os percentuais estimados por CG-EM das frações de biogasolina (C5-C9), bioquerosene (C9-C16) e diesel verde (C15-C21) nos produtos das reações conduzidas em atmosfera de H_2 , de acordo com os diferentes parâmetros de reação avaliados são mostrados na Figura 4.b. As frações de biogasolina foram obtidas com rendimentos entre 8% e 18%, bioquerosene entre 14% e 62% e diesel verde entre 14% e 40%. A distribuição das frações de biocombustíveis indicou a predominância de maiores rendimentos de bioquerosene, sendo menos favorecida a obtenção de biogasolina.

Na Tabela 2 são apresentadas as composições dos produtos de cada reação, incluindo o teor de compostos oxigenados e o seu complementar, o teor total de hidrocarbonetos. Em termos de rendimento obtiveram-se de 22 a 46% de alcanos saturados, entre 2-14% de isoalcanos e de 24 a 37% de compostos aromáticos. Observa-se que maiores porcentagens de NbOPO_4 levaram ao maior rendimento dos compostos desejados para formulações como combustíveis, como por exemplo, compostos saturados constituídos por alcanos lineares e alcanos ramificados.



Tabela 2: Conteúdo de cada classe de hidrocarbonetos, de compostos oxigenados e de hidrocarbonetos totais nos produtos líquidos obtidos a partir das reações em atmosfera de H₂

Produtos	Teor de compostos (%)						Total (%) de hidrocarbonetos
	Alcanos	Isoalcanos	Cicloalcanos	Olefinas	Aromáticos	Oxigenados	
P1	22	2	1	3	2	70	30
P2	24	8	1	1	26	40	60
P3	30	10	2	0	35	23	77
P4	46	14	0	0	37	3	97
P5	30	10	2	0	19	39	61
P6	25	14	1	1	29	30	70

4. CONCLUSÕES

O catalisador NbOPO₄ revelou-se promissor em processos de desoxigenação empregando condições brandas de reação, apenas 10 bar de H₂. Devido a suas propriedades ácidas e redox verificou-se que houve reações simultâneas de desoxigenação, craqueamento, isomerização, ciclização e desidrogenação. A partir destas reações obteve-se uma grande variedade de compostos, como alcanos lineares e ramificados, bem como compostos aromáticos. A seletividade observada para alcanos ramificados com cadeias carbônicas de tamanho intermediário é bastante relevante para melhorar as propriedades a frio do combustível de aviação. Este catalisador é bastante eficaz para produção de hidrocarbonetos que possam ser formulados como biogasolina, bioquerosene de aviação e diesel verde. Obteve-se rendimento máximo de 62% de bioquerosene de aviação, em um único estágio de reação nas condições de 350 °C, 5 h e 10 bar de H₂.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel*, v. 245, p. 458-466, 2019.
- THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- VERZIU, Marian et al. Sunflower and Rapeseed oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. *Green Chemistry*, v. 10, p. 373-381, 2008.
- ZIOLEK, M; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 285, p. 211–225, 2017.