



# 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](mailto:cristianescaldaferri@gmail.com)

## RESUMO

O fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ) foi investigado como catalisador em reações de hidroprocessamento do óleo de soja, a fim de obter biocombustíveis *drop-in*. O desempenho do  $\text{NbOPO}_4$  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  $\text{H}_2$ , 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  $\text{NbOPO}_4$  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  $\text{H}_2$ , 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  $\text{NbOPO}_4$  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 ( $\text{NbOPO}_4$  -pureza 98%) foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM.

### 2.2 Caracterização do catalisador

O catalisador  $\text{NbOPO}_4$  foi caracterizado por difração de raios-X, adsorção gasosa de  $\text{N}_2$  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  $2\theta$  na faixa de 5 a  $70^\circ$ .



As isotermas de adsorção e dessorção do  $\text{NbOPO}_4$  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  $\text{NH}_3$  (TPD-  $\text{NH}_3$ ) 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  $\text{NH}_3$  foi feita usando uma mistura de 0,1%  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  em um fluxo de 500 mL  $\text{min}^{-1}$ . A amostra foi aquecida a 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  usando  $\text{N}_2$  como gás de arraste, a um fluxo de 500 mL  $\text{min}^{-1}$ .

### 2.3 Reações

As reações de hidroprocessamento 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  $\text{NbOPO}_4$  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



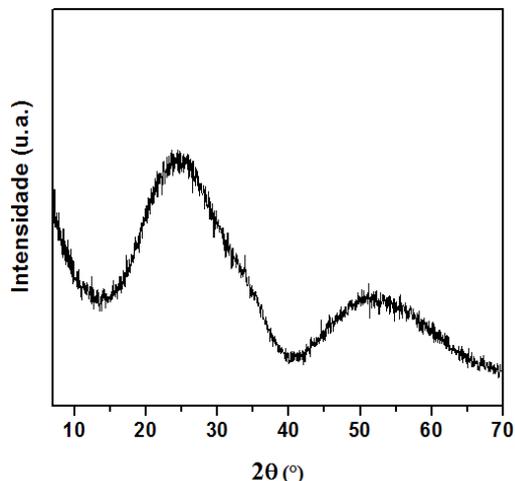
cm<sup>-1</sup> em célula de diamante. A composição dos produtos líquidos foi determinada usando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM). Utilizou-se o espectrômetro de massas no modo de ionização por impacto eletrônico, marca Shimadzu, modelo QP5050. O tratamento dos cromatogramas 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 NbOPO<sub>4</sub>

No difratograma de raios-X do catalisador NbOPO<sub>4</sub> (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 NbOPO<sub>4</sub>.

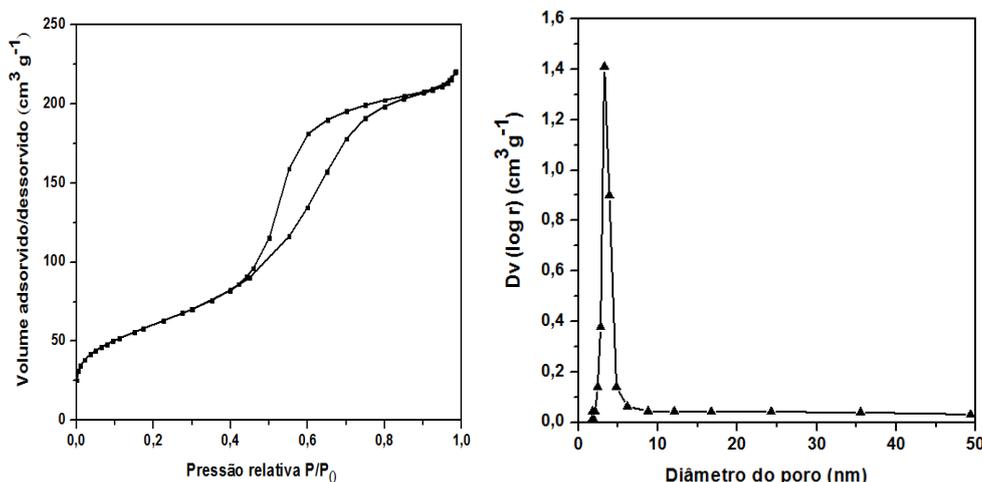


Nas Figuras 2.a e 2.b estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do fosfato de nióbio e as curvas de distribuição de tamanho médio de poros, respectivamente. A isoterma do catalisador NbOPO<sub>4</sub> (Figura 2.a) pode ser classificada como do tipo IV com histerese do 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 N<sub>2</sub> em



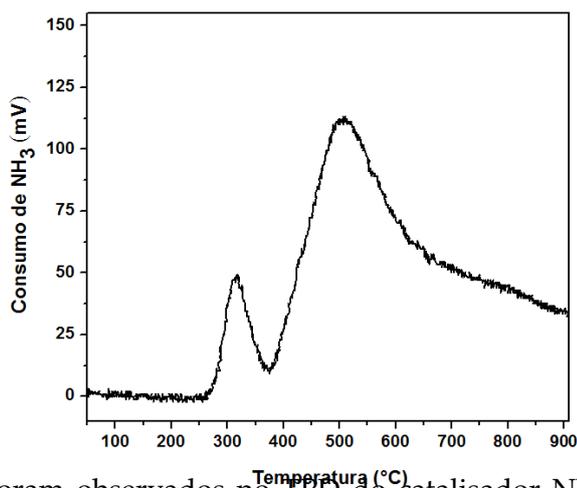
pressões relativas de até 0,2. O catalisador  $\text{NbOPO}_4$  exibiu área superficial de  $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e distribuição monomodal, com mesoporosidade na faixa entre 3 a 6 nm e volume de poro em torno de  $0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (Figura 2.b).

**Figura 2.a:** Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  e **b:** diâmetro médio de poros do  $\text{NbOPO}_4$ .



Na Figura 3 é apresentado o perfil de dessorção de  $\text{NH}_3$  para o catalisador  $\text{NbOPO}_4$ . Os perfis de dessorção podem ser classificados em três grupos, de acordo com o grau de interação das moléculas de  $\text{NH}_3$  com os sítios ácidos: sítios de força fraca (dessorção de  $\text{NH}_3$  entre  $100^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ ), sítios de força moderada (dessorção de  $\text{NH}_3$  entre  $200^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ ) e sítios ácidos fortes (dessorção de  $\text{NH}_3$  acima de  $400^\circ\text{C}$ ) (VERZIU, M. et al., 2008).

**Figura 3:** Perfil de dessorção a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  para o catalisador  $\text{NbOPO}_4$ .



Dois picos de dessorção foram observados no TPD do catalisador  $\text{NbOPO}_4$ , o primeiro pico com um máximo a  $315^\circ\text{C}$  e um segundo pico de dessorção com máximo em torno de  $510^\circ\text{C}$ . Estas temperaturas de dessorção indicam que o  $\text{NbOPO}_4$  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 NbOPO<sub>4</sub> no processo HEFA

A performance do catalisador NbOPO<sub>4</sub> 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 NbOPO<sub>4</sub>, em atmosfera de 10 bar de H<sub>2</sub>

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

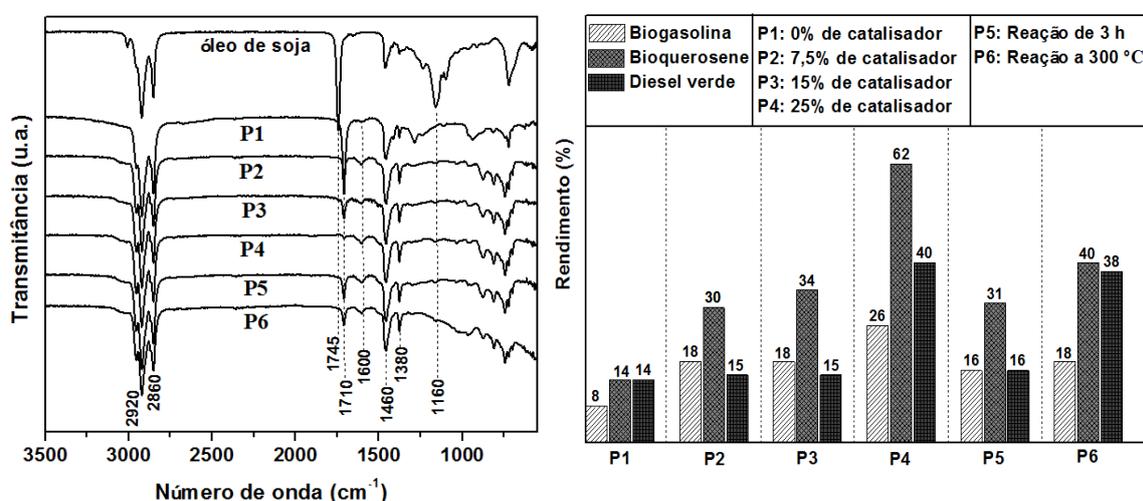
O grau de desoxigenação em função dos parâmetros de reação, tais como massa de catalisador (0, 7,5, 15 e 25% m/m), tempo de reação (3 e 5 h) e temperatura de reação (300 °C e 350 °C) está reunido na Tabela 1. Observou-se uma tendência de maiores graus de desoxigenação (maiores rendimentos de hidrocarbonetos) 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<sup>-1</sup>), 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<sup>-1</sup>, o que indica que a conversão do óleo envolveu a formação de ácidos graxos livres. A intensidade da banda de absorção em 1710 cm<sup>-1</sup> 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  $1710\text{ cm}^{-1}$  reduziu consideravelmente com o aumento da percentagem de  $\text{NbOPO}_4$ . 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  $1710\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{H}_2$ , 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  $\text{NbOPO}_4$  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 H<sub>2</sub>

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 NbOPO<sub>4</sub> revelou-se promissor em processos de desoxigenação empregando condições brandas de reação, apenas 10 bar de H<sub>2</sub>. 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 H<sub>2</sub>.

#### 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.