

Estudo do desempenho catalítico de óxidos mistos no craqueamento de óleo de soja visando a produção de combustíveis sustentáveis

Maria do Carmo Marcelino^{1*}, Juan Felipe González¹, Celmy B.M. Barbosa¹, José Geraldo A. Pacheco¹, Santiago Arias¹, Roger Fréty¹, Florival R. Carvalho², Luiz Stragevitch²

¹Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas/ Departamento de Engenharia Química/ Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia/ Universidade Federal de Pernambuco/ Recife-PE, Brasil

²Laboratório de Combustíveis/ Departamento de Engenharia Química/ Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia/ Universidade Federal de Pernambuco/ Recife-PE, Brasil

*E-mail: maria.marcelino@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste estudo, foram desenvolvidos e caracterizados catalisadores de óxidos mistos NiAlZn e Mo/NiAlZn, com o objetivo de avaliar o seu desempenho no craqueamento catalítico do óleo de soja para a produção de combustíveis renováveis, como diesel verde, bioquerosene de aviação e gasolina. Os catalisadores foram preparados por coprecipitação, seguidos de calcinação e impregnação de molibdênio. A caracterização dos materiais foi realizada por difração de raios X, análise textural e testes de redução e dessorção a temperatura programada. O craqueamento foi conduzido em um microrreator acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrometria de massas. A adição de Mo ao catalisador NiAlZn resultou em redução da área superficial, porosidade e acidez forte. Ambos os catalisadores aumentaram a conversão dos produtos, com o catalisador Mo/NiAlZn favorecendo a formação de hidrocarbonetos saturados, monoinsaturados e aromáticos, além de reduzir a produção de frações leves, contribuindo para a geração de compostos na faixa de diesel, querosene. O estudo destaca o potencial desses catalisadores na produção de combustíveis sustentáveis.

Palavras-chave: combustíveis sustentáveis, craqueamento catalítico, óxidos mistos

ABSTRACT - In this study, mixed oxide catalysts NiAlZn and Mo/NiAlZn were developed and characterized with the aim of evaluating their performance in the catalytic cracking of soybean oil for the production of renewable fuels, such as green diesel, aviation bio-kerosene and gasoline. The catalysts were prepared by co-precipitation, followed by calcination and molybdenum impregnation. The materials were characterized by X-ray diffraction, textural analysis, and temperature-programmed reduction and desorption tests. The cracking reactions were conducted in a microrreator coupled to a gas chromatograph with mass spectrometry. The addition of Mo to the NiAlZn catalyst resulted in a decrease in surface area, porosity, and strong acidity. Both catalysts increased the conversion of products, with the Mo/NiAlZn catalyst favoring the formation of saturated, monounsaturated, and aromatic hydrocarbons, while also reducing the production of light fractions, thus contributing to the generation of compounds within the diesel and kerosene range. The study highlights the potential of these catalysts for the production of sustainable fuels.

Keywords: sustainable fuels, catalytic cracking, mixed oxides

Introdução

Devido ao impacto ambiental causado pela queima de combustíveis fósseis, a produção de diesel verde, bioquerosene de aviação e gasolina a partir da conversão termocatalítica de óleos vegetais destaca-se como uma estratégia promissora para a transição energética (1).

O óleo de soja é uma matéria-prima com potencial para a produção de combustíveis sustentáveis devido à sua ampla disponibilidade e à sua estrutura química favorável à geração de biocombustíveis. Além disso, processos como a decomposição térmica da biomassa em atmosfera livre de

oxigênio vêm sendo aprimorados para aumentar a eficiência de sua conversão em biocombustíveis (2).

Nesse contexto, o catalisador é essencial para garantir alta conversão e seletividade, com destaque para catalisadores de níquel, que possuem alta estabilidade térmica e química. O molibdênio atua de forma sinérgica com o Ni, potencializando sua atividade catalítica e reduzindo a hidrogenólise indesejada causada pelo Ni (3). O zinco tem excelente poder de redução e atua como promotor aumentando o rendimento total de hidrocarbonetos em frações mais pesadas (4). Já o uso de altos teores de alumínio favorece a formação de óxidos mistos com grande área de

superfície, basicidade e estabilidade térmica, além de permitir a segregação de fases, melhorando a dispersão do Ni e aumentando sua resistência à sinterização (5).

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar os catalisadores NiAlZn e Mo/NiAlZn, bem como aplicar esses materiais em reações de craqueamento de óleo de soja para avaliar o seu desempenho na conversão e na seletividade a hidrocarbonetos, visando à produção de combustíveis renováveis.

Experimental

Síntese dos catalisadores

O precursor do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL) de composição $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,6}(\text{OH})_2(\text{TA})_{0,3}\cdot\text{mH}_2\text{O}$, foi sintetizado pelo método de coprecipitação a partir do gotejamento lento e simultâneo - em água deionizada aquecida a 65 °C - das soluções dos nitratos metálicos e do ácido tereftálico em hidróxido de sódio, sob agitação e pH constante. O precipitado obtido foi mantido sob aquecimento e agitação contínuos por um período de 4 horas. Posteriormente, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente, ainda sob agitação, por 18 horas. Após esse tempo, o sólido foi separado por filtração, lavado, seco em estufa a 100 °C, moído, peneirado e, então, calcinado a 600 °C durante 3 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O material resultante corresponde ao catalisador de óxido misto NiAlZn, foi empregado como suporte para impregnação de molibdênio. A impregnação foi realizada por via úmida, visando alcançar uma fração mássica de 20% de molibdênio. Para isso, foi preparada uma solução de heptamolíbato de amônio em água deionizada, a qual foi adicionada gota a gota ao suporte, assegurando uma dispersão uniforme. Após a impregnação, o material foi submetido a uma nova calcinação, sob as mesmas condições descritas anteriormente, resultando no catalisador Mo/NiAlZn.

Caracterização dos catalisadores

Os materiais foram caracterizados via difração de raios-X (Rigaku Smartlab SE), análise textural por adsorção/dessorção de N₂ (Micromeritics ASAP 2020), redução por temperatura programada (Micromeritics Chemisorb 2720) e dessorção à temperatura programada de amônia (Termolab Equipamentos SAMP3).

Craqueamento do óleo de soja

O óleo de soja comercial foi impregnado nos catalisadores utilizando uma proporção mássica de 5:1 (catalisador:óleo). Os materiais foram colocados entre duas camadas de lã de quartzo dentro de tubos de quartzo, a fim de evitar perdas durante os ensaios. As reações foram conduzidas em duplicata em um microrreator Frontier Tandem modelo Rx-3050TR, acoplado a um cromatógrafo a gás/espectrômetro de massas (CG/EM) Shimadzu

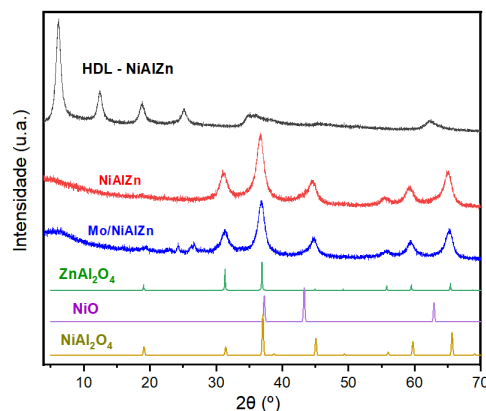
QP2020, empregando hélio como gás de arraste. Para a separação dos compostos, foi utilizada uma coluna SH-Rtx-5 com dimensões: 60 m × 0,25 mm × 0,25 µm. As amostras foram introduzidas no módulo de reação à temperatura de 600 °C. O tempo de residência dos gases no sistema foi de 18 segundos. O programa de temperatura do CG consistiu em um patamar inicial de 40 °C durante 5 minutos, seguido de um aquecimento gradual até 280 °C, com uma taxa de 5 °C/min, permanecendo nessa temperatura final por mais 20 minutos. A faixa de detecção adotada foi de 40 a 400 m/z. A identificação dos compostos foi realizada com base na comparação dos espectros de massas com a biblioteca NIST (6), sendo considerados identificáveis aqueles com grau de similaridade igual ou superior a 80%. Esses compostos foram agrupados nas seguintes categorias: CO₂, HC (hidrocarbonetos) e OXI (compostos oxigenados). Compostos com similaridade inferior a 80% foram classificados como NI (não identificados).

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

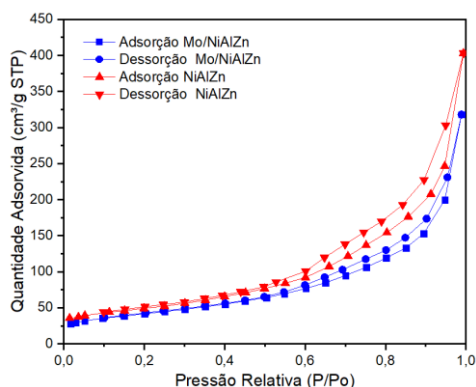
Os resultados da difração de raios-X para os catalisadores NiAlZn e Mo/NiAlZn e para o precursor HDL do catalisador mássico estão apresentados na Figura 1. Os picos característicos de materiais com estrutura de hidróxido duplo lamelar foram observados em 2θ (6,20°, 12,39°, 18,82°, 25,18°, 34,95° e 62,31°) (7). Após a calcinação, observa-se a alteração do padrão de difração em relação ao precursor original, evidenciando o colapso das lamelas devido à desidroxilação e à eliminação do ânion tereftalato, o que favorece a formação de óxidos metálicos (8). No catalisador NiAlZn, foram observados picos característicos do óxido de níquel (NiO) (37,28°, 43,44°), do aluminato de níquel (NiAl₂O₄) (31,46°, 37,06°, 45,08°, 59,72°, 65,64°), e do aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) (31,34°, 36,94°, 44,92°, 55,78°, 59,56°, 65,40°) que se sobrepõem aos do NiAl₂O₄. Estes resultados sugerem uma mistura de fases e que materiais com alto teor de alumínio apresentam espinélios sobrepostos de ZnAl₂O₄ e NiAl₂O₄ (9).

Figura 1. Difratogramas do precursor e dos catalisadores.



A Figura 2 exibe as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos materiais NiAlZn e Mo/NiAlZn, que correspondem ao tipo IV, acompanhadas por laços de histerese semelhantes ao tipo H3. Esse comportamento é característico de materiais mesoporosos com poros em formato de fenda (10).

Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores.



Os parâmetros texturais dos materiais preparados estão apresentados na Tabela 1. A incorporação de molibdênio resultou na redução da área superficial, do volume e do diâmetro dos poros, atribuída ao recobrimento e preenchimento dos poros existentes.

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores NiAlZn e Mo/NiAlZn*.

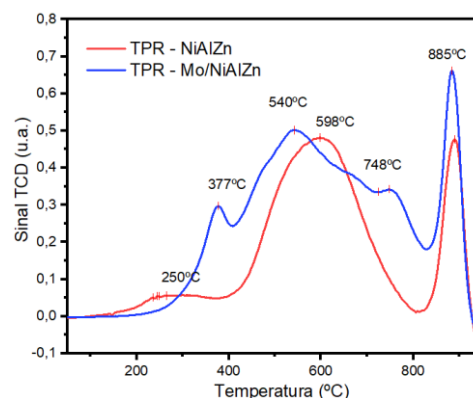
Catalisadores	S_{BET} / (m²/g)	V_p / (cm³/g)	$\bar{D}_p$ / (nm) [$4V_p/S_{BET}$]
NiAlZn	172	0,6	14,5
Mo/NiAlZn	148	0,5	13,3

* S_{BET} = área superficial, V_p = volume de poros, $\bar{D}_p$ = diâmetro de poros.

Ao analisar o perfil TPR- H_2 dos materiais na Figura 3, é possível observar um pico em 885 °C nos catalisadores, característico do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_3$) (11). No catalisador Mo/NiAlZn verifica-se a formação de um pico em torno de 377 °C, que pode estar relacionado à redução da fase $NiMoO_4$ na superfície para as fases Ni e MoO_3 e à redução de Mo^{6+} para Mo^{5+} ou Mo^{4+} de espécies octaédricas poliméricas de Mo (12). O pico em 598 °C, deslocado para 540 °C após a adição do Mo, pode estar relacionado às interações $NiO-Al_2O_3$, envolvendo a redução do $NiAl_2O_4$ e de parte do Mo^{4+} a Mo^0 (13). O pico em 748 °C também pode estar relacionado à interação entre o molibdênio e o

zinco. Ademais, a adição de Mo aos catalisadores apresentou um maior consumo de hidrogênio, o que pode estar atrelado à redutibilidade do catalisador ($V_{TPR-NiAlZn} = 694$ mL H_2 /g e $V_{TPR-Mo/NiAlZn} = 921$ mL H_2 /g).

Figura 3. Perfis de TPR- H_2 das amostras NiAlZn e Mo/NiAlZn



A partir do perfil de TPD- NH_3 apresentado na Figura 4 e dos valores de densidade de sítios ácidos da Tabela 2, verifica-se que a incorporação de molibdênio promoveu uma redistribuição da acidez do catalisador, resultando em uma redução na densidade de sítios ácidos fortes, acompanhada por um aumento na quantidade de sítios ácidos fracos.

Figura 4. Perfis de TPD- NH_3 dos catalisadores NiAlZn e Mo/NiAlZn*.

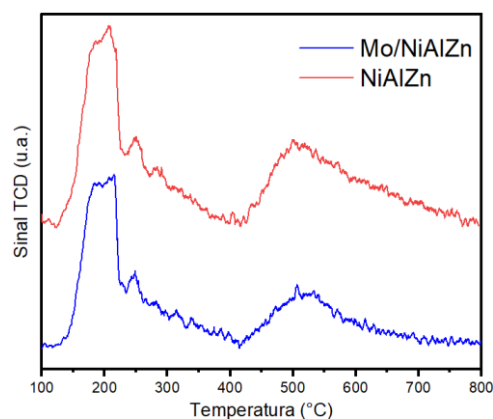


Tabela 2. Acidez dos catalisadores NiAlZn e Mo/NiAlZn*.

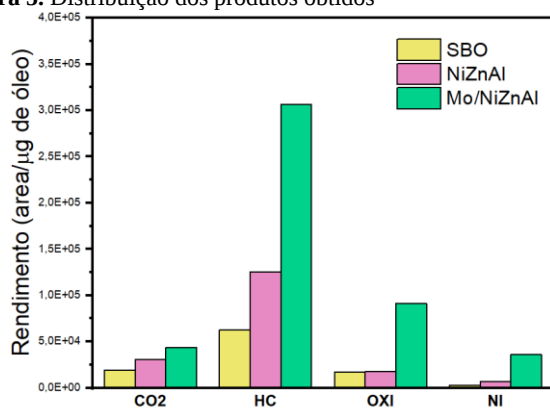
Catalisadores	D.G.A fracos ($\mu\text{mol } NH_3/\text{m}^2$)	D.G.A fortes ($\mu\text{mol } NH_3/\text{m}^2$)	D.G.A totais ($\mu\text{mol } NH_3/\text{m}^2$)
NiAlZn	8,38	6,48	14,86
Mo/NiAlZn	9,3	4,6	13,9

*D.G.A = densidade de grupos ácidos

Craqueamento do óleo de soja

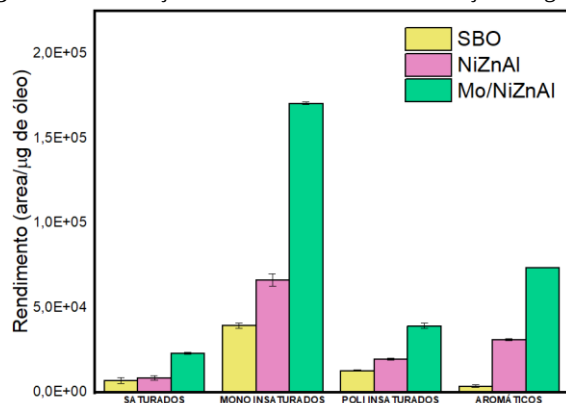
Ao avaliar o rendimento ajustado (área cromatográfica dos produtos/massa experimental de óleo de soja) mostrado na Figura 5, percebe-se que os catalisadores influenciaram positivamente na conversão dos produtos, com destaque para a seletividade na formação de hidrocarbonetos, especialmente quando utilizado o catalisador Mo/NiAlZn, embora também aumente a quantidade de oxigenados.

Figura 5. Distribuição dos produtos obtidos



Na Figura 6, os hidrocarbonetos obtidos foram agrupados em quatro categorias principais: saturados, monoinsaturados, poli-insaturados e aromáticos. A presença de catalisadores, em especial o Mo/NiAlZn, favoreceu a formação de compostos saturados (alcanos), mono insaturados (alcenos) e aromáticos em maiores proporções em comparação com os testes realizados sem catalisador. Além disso, o catalisador contendo molibdênio demonstrou maior seletividade e eficiência na conversão para compostos aromáticos, conhecidos por contribuírem para um índice de octanagem maior.

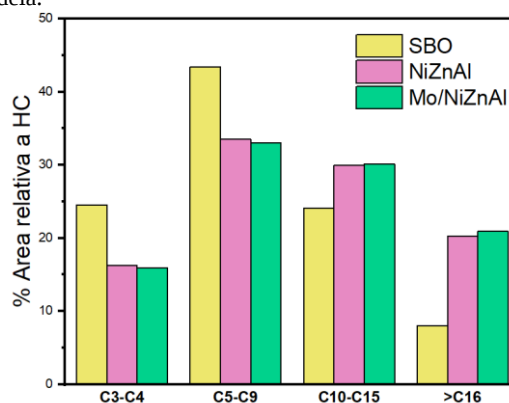
Figura 6. Distribuição dos hidrocarbonetos em relação aos grupos



Conforme apresentado na Figura 7, a distribuição dos produtos segundo o tamanho da cadeia de carbono revelou

a predominância na faixa de gasolina (C5–C9). No entanto, com a introdução dos catalisadores, houve uma redução nas frações mais leves de hidrocarbonetos, com um deslocamento favorável para cadeias mais longas, típicas das frações de diesel e querosene ($C \geq 10$), em comparação com o craqueamento sem catalisador. Essa observação experimental pode ser explicada pelo fato de o zinco atuar como promotor, aumentando a seletividade para hidrocarbonetos na faixa do diesel (4).

Figura 7. Distribuição dos hidrocarbonetos em relação ao tamanho da cadeia.



Conclusões

O craqueamento catalítico do óleo de soja com os catalisadores NiAlZn e Mo/NiAlZn demonstrou ser uma rota promissora para a obtenção de hidrocarbonetos nas faixas de diesel, bioquerosene de aviação e gasolina. Ambos os catalisadores promoveram alta conversão do óleo; o NiAlZn apresentou bom desempenho na conversão do óleo de soja em hidrocarbonetos, enquanto a adição de Mo ao sistema catalítico potencializou ainda mais essa conversão em produtos de interesse. A introdução de Mo resultou em melhorias significativas nas propriedades físico-químicas, como a redução da densidade de sítios de ácidos fortes e o aumento da redutibilidade, evidenciado pelo maior consumo de hidrogênio nos perfis de TPR-H₂. Essas alterações favoreceram a produção de hidrocarbonetos saturados, monoinsaturados e aromáticos, além de minimizarem o craqueamento excessivo, reduzindo a formação de frações leves. A promoção de frações mais pesadas favorece a produção de diesel e querosene, que possuem maior valor agregado do que a gasolina. Os resultados reforçam o potencial dos catalisadores à base de NiAlZn, especialmente com modificação por Mo, na conversão de óleo de soja em combustíveis sustentáveis, contribuindo para a transição energética.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

(ANP), especialmente ao PRH30.1 e ao CNPq (processo 408063/2022-0) pelo suporte financeiro.

Referências

1. G. Di Vito Nolfi; K. Gallucci; L. Rossi. Green Diesel Production by Catalytic Hydrodeoxygenation of Vegetables Oils. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **2021**, 18, 13041.
2. X. Lujiang; X. Geliang; Z. Xianjun; L. Yucheng; F. Zhen. Catalytic Pyrolysis of Soybean Oil with CaO/Bio-Char Based Catalyst to Produce High Quality Biofuel. *J. Renew. Mater.* **2022**, 10, 3107–3118.
3. A. K. Lup; F. Abnisa; W. Daud; M. K. Aroua. A Review on Reactivity and Stability of Heterogeneous Metal Catalysts for Deoxygenation of Bio-Oil Model Compounds. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 56, 1–34.
4. S. Lycourghiotis; et al. The Role of Promoters in Metallic Nickel Catalysts Used for Green Diesel Production: A Critical Review. *Fuel Process. Technol.* **2023**, 244, 107690.
5. S. Arias; J. G. Eon; R. A. S. San Gil; Y. E. Licea; L. A. Palacio; A. C. Faro. Synthesis and Characterization of Terephthalate-Intercalated NiAl Layered Double Hydroxides with High Al Content. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2084–2093.
6. S. Arias; J. F. González; L. V. Sousa; C. B. M. Barbosa; A. O. S. Silva; R. Fréty; J. G. A. Pacheco. Influence of Ni/Al Ratio on the Fast Pyrolysis of Myristic Acid When Adsorbed on Unsupported Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides. *Catal. Today* **2021**, 381.
7. E. Meza-Fuentes; J. I. Rodriguez Ruiz; M. C. Rangel Santos. Characteristics of NiO Present in Solids Obtained from Hydrotalcites Based on Ni/Al and Ni-Zn/Al. *Dyna* **2019**, 86(210), 58–65.
8. L. Reys. Catalisadores a base de hidrotalcitas Zn-Al com tereftalato como ânion de compensação. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.
9. A. C. Barros. Pirólise catalítica de resíduos agroindustriais com catalisadores de alumina e metais de transição, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2020.
10. M. Thommes; K. Kaneko; A.V. Neimark; J.P. Olivier; F. Reinoso; J. Rouquerol; K.S. Sing. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 9–10, 1051–1069.
11. C. A. Alves. Efeito da adição de ZnO em catalisadores Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂, Ni-MgO e Ni-ZrO₂ para reação de reforma seca de metano, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2014.
12. T. Klimova; L. Lizama; J. C. Amezcua; P. Roquero; E. Terrés; J. M. Domínguez. New NiMo Catalysts Supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization: Effect of the Alumination Method. *Catal. Today* **2004**, 98, 141–150.
13. R. Lima. Hidrodesoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores de níquel e molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.