

Craqueamento catalítico do óleo de licuri em presença de hidrogênio para a produção de combustíveis sustentáveis

Girlane Gomes da Rocha^{1*}, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa¹, Gabriel Ferreira e Silva¹, José Geraldo A. Pacheco¹, José Marcos F. Silva¹, Santiago Arias¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Instituto de Pesquisa de petróleo e Energia (i-LITPEG), Laboratório de Refino e Tecnologia Limpas (LabRefino/Lateclim), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50740-550, Brasil;

*girlane.gomes@ufpe.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Diante da dependência do uso de fontes não renováveis e seus impactos, como o aquecimento global, torna-se urgente a busca por alternativas sustentáveis. Nesse contexto, este estudo avaliou o óleo de licuri como matéria-prima para a obtenção de biocombustíveis via hidrocraqueamento catalítico (hidropirólise). Para isso, utilizaram-se catalisadores de MoO₃ (15%) e NiO (3,5%) suportados em SiO₂, caracterizados por DRX, adsorção de N₂ e TPR. A hidropirólise foi conduzida a 400 °C em microreator acoplado a CG/MS. Os resultados revelaram que a impregnação dos metais reduziu a área superficial e o diâmetro de poros com relação à sílica. O catalisador NiMo/SiO₂ aumentou a seletividade a hidrocarbonetos na faixa de alcanos e querosene. Dessa forma, o craqueamento catalítico do óleo de licuri em presença de hidrogênio surge como uma rota altamente promissora para a produção de biocombustíveis renováveis e compostos de alto valor agregado.

Palavras-chave: Biocombustível, Hidrocraqueamento, óleo de licuri, catalisadores

ABSTRACT - Given the dependence on non-renewable energy sources and their impacts, such as global warming, the search for sustainable alternatives has become urgent. In this context, this study evaluated licuri oil as a raw material for the production of biofuels through catalytic hydrocracking (hydropyrolysis). For this purpose, MoO₃ (15%) and NiO (3.5%) catalysts supported on SiO₂ were used and characterized by XRD, N₂ adsorption, and TPR. The hydropyrolysis was conducted at 400 °C in a microreactor coupled to GC/MS. The results showed that metal impregnation reduced the surface area and pore diameter compared to silica. The NiMo/SiO₂ catalyst increased selectivity toward hydrocarbons in the alkane and kerosene range. Thus, the catalytic cracking of licuri oil in the presence of hydrogen emerges as a highly promising route for the production of renewable biofuels and high-value-added compounds.

Keywords: Biofuel, Hydrocracking, Licuri oil, Catalysts

Introdução

A crescente dependência de fontes de energia não renováveis e seus impactos ambientais, como o aquecimento global, têm intensificado a busca por alternativas sustentáveis. Nesse cenário, os biocombustíveis derivados da biomassa surgem como soluções viáveis, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico (1). Dentre as diversas matérias-primas disponíveis, os óleos vegetais se destacam, como o óleo de licuri, que apresenta elevado teor lipídico e predominância de ácido láurico (C12), tornando-o promissor para a produção de combustíveis leves como a gasolina e querosene (2).

Considerando esse potencial, rotas avançadas como a hidropirólise catalítica vêm sendo estudadas para a conversão de óleos vegetais em combustíveis sustentáveis. Esse processo consiste na remoção de oxigênio em altas

temperaturas, na presença de hidrogênio e catalisadores. Neste trabalho, propõe-se o uso dessa rota para a valorização do óleo de licuri, utilizando catalisadores de baixo custo e baixa acidez, com maior seletividade e resistência térmica, como o NiMo/SiO₂. O objetivo é maximizar a conversão em hidrocarbonetos na faixa do querosene, reduzindo o craqueamento e favorecendo a formação de compostos de maior valor agregado.

Experimental

Caracterização dos catalisadores

Foi sintetizado um catalisador contendo aproximadamente 15% de trióxido de molibdênio (MoO₃) e 3,5% de óxido de níquel (NiO), suportados em sílica (SiO₂), por meio do método de impregnação seca sucessiva, com calcinação intermediária. Os reagentes utilizados foram o

heptamolibdato de amônio (MERCY-99%) e o nitrato de níquel (Sigma Aldrich -99%). O catalisador NiMo/SiO₂ foi obtido após secagem a 100 °C por 24 horas e calcinação final a 500 °C por 3 horas. As caracterizações foram realizadas por difração de raios X, redução à temperatura programada e adsorção/dessorção de N₂.

Hidropirólise óleo de licuri

Para a reação de hidropirólise, foram utilizadas 150 µg de óleo de licuri puro e 900 µg de catalisador, SiO₂ e NiMo/SiO₂, impregnado com óleo, na proporção de 1:5 (óleo:cat). As amostras foram inseridas em um reator Frontier Tandem Rx 3050 TR, previamente aquecido a 400 °C e acoplado a um sistema de GC-MS, usando hidrogênio como gás de arraste com vazão de 184 ml/min. A análise cromatográfica foi realizada com temperatura inicial de 40 °C por 2 minutos, seguida de aquecimento até 280 °C a uma taxa de 10 °C/min, mantendo essa temperatura por 15 minutos. As reações ocorreram em duplicata, com tempo de residência de 18 segundos.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A partir do difratograma de raios-X do catalisador NiMo/SiO₂ foi possível identificar picos correspondentes às fases de MoO₃ e NiMoO₄ com baixa cristalinidade. Ao se analisar o TPR observou-se um pico de redução a 463 °C, que corresponde à redução de espécies de NiO em contato com molibdênio (3). Porém, a formação de compostos mistos devido à interação com SiO₂ e MoO₃ como silicatos e molibdatos de níquel e sua redução não deve ser descartada. Outra zona de redução também observada em 675 °C e está associada a diferentes etapas de redução de MoO₃ (Mo⁴⁺ e/ou Mo²⁺ a MoO). Os dados obtidos pela Adsorção e dessorção de N₂ indicam as propriedades texturais dos catalisadores, confirmando que com a adição dos metais houve uma diminuição considerável na área (de 133 para 103 m².g⁻¹) e volume de poros (de 0,93 para 0,78 cm³.g⁻¹). Além disso, as isotermas da sílica (SiO₂) e do catalisador bimetalico NiMo/SiO₂ foram do tipo IV e laço de histerese do tipo H3, considerada uma adsorção típica de materiais meso/macroporosos.

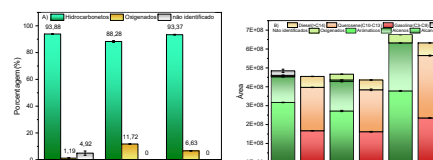
Hidropirólise do óleo de licuri

Os resultados da hidrocrackeamento do óleo de licuri mostraram maior produção de hidrocarbonetos com o catalisador NiMo/SiO₂ (93,37%) em comparação à sílica pura (88,28%), embora ligeiramente inferior ao processo térmico (93,88%), como visto na Figura 1-A. A Figura 1-B revela que o uso dos catalisadores aumentou o rendimento de alcenos (noneno, deceno e undeceno) em relação ao craqueamento do óleo puro, efeito atribuído à baixa acidez da sílica, que limita o craqueamento e favorece compostos de cadeia mais longa. A adição de Ni e Mo intensifica reações de desoxigenação, hidrogenação e craqueamento, já que o NiMo é eficiente na ativação de H₂, remoção de

oxigênio e quebra de ligações C–O, elevando a atividade catalítica e a conversão de compostos oxigenados em alcenos e alcanos.

Os hidrocarbonetos obtidos foram classificados ainda segundo o número de carbono presentes nas cadeias como mostrado na Figura 1-B. Distinguiram-se três categorias: faixa de gasolina (C3–C9), querosene (C10–C13) e diesel (>C14). Em comparação com os resultados da hidropirólise do óleo puro, destaca-se o aumento de hidrocarbonetos na faixa de querosene e gasolina com a adição dos metais na sílica, não houve alteração na fração mais pesada, correspondente à faixa de diesel.

Figura 1. Distribuição de produtos de hidropirólise a 400 °C do óleo de licuri



Conclusões

O óleo de licuri é uma matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis por hidropirólise catalítica, apresentando boa desoxigenação e geração de compostos de alto valor (hidrocarbonetos na faixa de biocombustíveis). A aplicação de catalisadores como NiMo/SiO₂ possibilitou a obtenção de frações como gasolina e querosene, reforçando seu potencial sustentável e sua contribuição para o desenvolvimento energético e socioeconômico.

Agradecimentos

Agradecemos ao Programa de Recursos Humanos (PRH) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), especialmente ao PRH30.1, pelo suporte financeiro desta pesquisa.

Referências

- DE LA, K., T. D. S., Meneghetti, S. M. P., de La Salles, W. F., Meneghetti, M. R., Dos Santos, I. C. F., Da Silva, J. P. V., ... & Soletti, J. I, *Characterization of Syagrus coronata (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. Industrial crops and products*, **2010**;v. 32, n. 3, p. 518-52.
- Cortez, L. A. B. (Ed.). (2014). *Roadmap for sustainable aviation Biofuels for Brazil: a Flightpath to aviation biofuels in Brazil*, Ed.; Blucher, Brazil, **2014**; Vol.1, 1-272.
- REINA, T. Ramirez et al. Anthracene aquacacking using NiMo/SiO₂ catalysts in supercritical water conditions. *Fuel*, **2016**; v. 182, p. 740-748.