

# Efeito da sequência de impregnação do promotor Re em catalisadores bimetaличicos NiRe/HZSM-5 aplicados nas reações simultâneas de desoxigenação e isomerização do ácido oleico

Camilla Rocha de Oliveira Fontoura<sup>1</sup>, Cristiane Assumpção Henriques<sup>1,2</sup>, Fabio Souza Toniolo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 21941-972

<sup>2</sup> Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 20550-900

\*toniolo@peq.coppe.ufrj.br

## Resumo/Abstract

**RESUMO** – Este trabalho avaliou o efeito da sequência de impregnação de Ni e Re em catalisadores NiRe/HZSM-5 na conversão de ácido oleico via DO-HI. Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto de umidade incipiente, caracterizados por DRX, fissoirção de N<sub>2</sub> e TPR, e testados em reator de leito fixo (30 bar H<sub>2</sub>, 340 °C, WHSV = 5 h<sup>-1</sup>) com redução *in situ* (500 °C, 1 h). A coimpregnação favoreceu a formação de aromáticos (tolueno, etilbenzeno e xileno), enquanto a impregnação sequencial (Re primeiro) resultou em maior seletividade para 2,6,10-trimetil-tetradecano. Após 24 h, todos os sistemas apresentaram queda na atividade de DO e aumento na formação de ácido esteárico. A ordem de impregnação modulou o mecanismo, devido à dominância de sítios ácidos ou maior sinergia metal–ácido.

**Palavras-chave:** Desoxigenação, hidroisomerização, aromatização, catalisadores bifuncionais, HZSM-5.

**ABSTRACT** - This study evaluated the effect of Ni and Re impregnation sequence on NiRe/HZSM-5 catalysts for oleic acid conversion via DO-HI. Catalysts were prepared by incipient wetness impregnation, characterized by XRD, N<sub>2</sub> physisorption, and TPR, and tested in a fixed-bed reactor (30 bar H<sub>2</sub>, 340 °C, WHSV = 5 h<sup>-1</sup>) with *in situ* reduction (500 °C, 1 h). Co-impregnation favored the formation of aromatics (toluene, ethylbenzene, and xylene), whereas sequential impregnation (Re first) led to higher selectivity for 2,6,10-trimethyl-tetradecane. After 24 h, all systems showed a decrease in DO activity and increased stearic acid formation. The impregnation order influenced the reaction mechanism by modulating acid site dominance or enhancing metal–acid synergy.

**Keywords:** Deoxygenation, hydroisomerization, aromatization, bifunctional catalysts, HZSM-5.

## Introdução

A conversão de triglicerídeos em combustíveis renováveis com boas propriedades de fluxo a frio requer a integração das reações de desoxigenação (DO) e hidroisomerização (HI), viabilizadas por catalisadores bifuncionais com sítios metálicos e ácidos. Catalisadores monometálicos como os de Ni, enfrentam limitações quanto à seletividade e estabilidade, exigindo a modulação da razão Ni/promotor e da acidez do suporte (1). Nesse sentido, esse trabalho busca desenvolver um catalisador NiRe/HZSM-5 para a conversão de ácido oleico por reações de DO-HI simultâneas, avaliando inicialmente o efeito da ordem de impregnação. O Re foi selecionado como promotor devido à sua afinidade com grupos oxigenados e à elevada densidade de vacâncias de oxigênio, favoráveis à DO (1–3).

## Experimental

### Preparo dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido da zeólita HZSM-5 (SAR = 25) com soluções aquosas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, visando teores

nominais de 6 % Ni e 2 % Re. Após secagem a vácuo (120 °C / 12 h), os materiais foram calcinados (150 °C / 1 h e 550 °C por 3 h, 2 °C min<sup>-1</sup>). A ordem de impregnação foi variada, obtendo os seguintes materiais: 6Ni2Re/HZSM-5\_coimp (coimpregnação), 6Ni-2Re/HZSM-5 (impregnação inicial de Ni) e 2Re-6Ni/HZSM-5 (impregnação inicial de Re).

### Caracterização dos catalisadores

As fases presentes no suporte e nos catalisadores foram identificadas por difração de raios X (DRX - Rigaku Miniflex, radiação CuK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1,5406 Å) e por redução à temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR), realizada em unidade multipropósito com detector de condutividade térmica (TCD). As amostras (100 mg) foram pré-tratadas sob fluxo de Ar (30 mL min<sup>-1</sup>) a 150 e 500 °C / 1 h (5 °C min<sup>-1</sup>). Após resfriamento, foram reduzidas até 1000 °C (10 °C min<sup>-1</sup>), com 10 % H<sub>2</sub>/Ar (30 mL min<sup>-1</sup>). Os catalisadores 6Ni2Re/HZSM-5\_coimp e 2Re-6Ni/HZSM-5 foram caracterizados ainda por fissoirção de N<sub>2</sub> (ASAP – Micromeritics, 2020), com pré-tratamento a 350 °C.

### Testes catalíticos

As reações de DO-HI foram conduzidas em reator de aço inox de leito fixo, utilizando um sistema Microactivity-Reference (PID Eng&Tech). A carga reacional consistiu em 20 % (m/m) de ácido oleico em ciclohexano. Os catalisadores (200 mg, WHSV = 5 h<sup>-1</sup>), diluídos em SiC ( $m_{SiC}/m_{cat} = 3$ ), foram reduzidos *in situ* a 500 °C por 1 h (10 °C min<sup>-1</sup>, 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>). Após resfriamento a 100 °C, a pressão foi ajustada para 30 bar, com vazões de H<sub>2</sub> e carga reacional de 30 mL min<sup>-1</sup> e 0,1 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente, operando a 340 °C por 48 h. Os efluentes líquidos foram derivatizados com hidróxido de trimetilsulfônio e analisados via GC-FID e CG-MS.

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas apresentaram os picos característicos da HZSM-5 ( $2\theta = 7\text{--}9^\circ$  e  $22\text{--}25^\circ$ ), indicando elevada cristalinidade. Após a impregnação, observou-se discreta redução na intensidade entre  $22\text{--}25^\circ$ , usada para o cálculo da cristalinidade relativa, evidenciando para os materiais uma perda de cristalinidade entre 6,7 % (coimpregnado) e 13,7 % (Ni). A presença de NiO (#PDF 44-1159) foi confirmada por picos em  $2\theta = 3,2^\circ$ ,  $43,3^\circ$  e  $62,9^\circ$ , de baixa intensidade, sugerindo alta dispersão e/ou cristalitos pequenos. Não foram detectados picos atribuíveis a espécies de Re e sua adição não promoveu deslocamento significativo nos picos de NiO, conforme usualmente reportado na literatura (1,2,4). Os tamanhos de cristalito de NiO variaram de 9,31 – 10,8 nm, mas não apresentaram diferença estatística ( $p = 0,601$ ; ANOVA).

A interação entre Ni e Re foi avaliada por H<sub>2</sub>-TPR. O catalisador monometálico de Ni exibiu perfil largo (350–650 °C), com picos a 385 e 560 °C, sugerindo a presença de uma ampla distribuição de tamanho de partículas e com interações metal-suporte distintas (3). Atribui-se o primeiro pico à redução de NiO com interação mais fraca ao suporte, já o segundo pico corresponde à redução de NiO *bulk* para Ni metálico e/ou partículas de maior interação com a HZSM-5 (2). Já o catalisador monometálico de Re apresentou pico único e simétrico a 349 °C, indicando redução em único evento. Nos bimetálicos, o pico de redução do Ni deslocou-se para temperaturas menores (343, 338 e 370 °C), sugerindo que o Re favorece a redução do Ni por efeito de *spillover* de H<sub>2</sub> (2). Esse efeito é corroborado pelo aumento no grau de redução de 74 % (Ni) para 90 % (bimetálicos).

A fisisorção de N<sub>2</sub> revelou menor área específica para o catalisador coimpregnado (281,8 m<sup>2</sup>/g) em comparação ao 2Re-6Ni/HZSM-5 (300,3 m<sup>2</sup>/g), além de redução no volume de poros totais (0,157 vs. 0,179 cm<sup>3</sup>/g). López-Martins *et al.* atribuem tal comportamento à elevada mobilidade do Re, favorecendo sua migração dos microporos para a superfície

externa — ou mesmo sua sublimação — durante a segunda calcinação (5).

### Testes catalíticos

Os catalisadores bimetálicos foram avaliados frente a reação de DO-HI do ácido oleico por 48 h, observando-se no máximo 5 % de redução da conversão. O catalisador 6Ni2Re/HZSM-5\_coimp apresentou alta seletividade à formação de aromáticos, sobretudo nas primeiras 10 h de reação (94 – 63 %), sugerindo um predomínio dos sítios ácidos de Brønsted, capazes de aromatizar intermediários olefínicos (6). Já para os catalisadores obtidos por impregnação sequencial, a formação de aromáticos foi menor (57 – 17 %), sobretudo para o 2Re-6Ni/HZSM-5, que favoreceu a formação de hidrocarbonetos. Nesse caso, observou-se uma sinergia entre os sítios metálicos e ácidos, promovendo a formação de isoparafinas (51 – 37 % de 2,6,10 - trimetil – tetradecano) como produto majoritário nas primeiras horas (6). Lópes-Martins *et al.* sugerem que o Re, na impregnação sequencial, se localizaria preferencialmente nos sítios ácidos fortes e, consequentemente, modificaria o estado das espécies metálicas impregnadas posteriormente (5). Conforme a desativação ocorria, o principal produto observado para todos os catalisadores passou a ser ácido esteárico, oriundo da saturação da dupla ligação do ácido oleico, indicando a redução na capacidade de DO.

## Conclusões

A adição de Re aumentou a redutibilidade do Ni e a seletividade nas reações simultâneas de DO-HI do ácido oleico foi significativamente influenciada pela ordem de impregnação. Quando inserido inicialmente, o Re parece ocupar os sítios ácidos disponíveis e sua alta mobilidade pode interferir na incorporação subsequente do Ni.

## Agradecimentos

Agradeço ao apoio financeiro do PRH-ANP 3.1 e da FAPESP.

## Referências

- Guo X, Wang W, Liu P, Lu Y, Zhao P, Xu J, et al. *Fuel*. **2024**; 364:131115.
- Chuseang J, Itthibenchapong V, Srifa A, Praikaew W, Tuntithavornwat S, Rungtaweevoranit B, et al. *ChemCatChem*. **2023**; 15(19).
- Park CW, Kim JW, Kim HU, Park Y, Lam SS, Ha J, et al. *Int J Energy Res*. **2021**; 45(11):16349–61.
- Cao X, Zhao J, Long F, Liu P, Jiang X, Zhang X, et al. *Appl Catal B Environ*. **2022**; 312:121437.
- López-Martín A, Sini MF, Cutrufello MG, Caballero A, Colón G. *Appl Catal B Environ*. **2022**; 304:120960.
- Li M, Xing S, Yang L, Fu J, Lv P, Wang Z, et al. *Appl Catal Gen*. **2019**; 587:117112