Hidroprocessamento de ácido oleico empregando catalisadores de Ni e Pt suportado em zeólita HY

Carla Rhaira Teófilo1,2, Carlos Eduardo Valdés-de-Freitas3, Jonas Santana Albuquerque3, Ernesto Antonio Urquieta-González3, Cristiane Alves Pereira2, Zuy Maria Magriotis2\*

*1 Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais, Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, Brasil.*

*2Laboratório de Catálise e Biocombustíveis/Departamento de Engenharia/Escola de Engenharia/Universidade Federal de Lavras, Lavras, C. Postal 3037, CEP 37200-000 – Lavras, MG – Brasil*

*3 Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, C. Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil*

*\*E-mail: zuy@ufla.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, catalisadores de Ni e Pt suportados em HY (NiPt/HY) e HY modificada com óxido de nióbio sulfatado (NiPt/SNb-HY) foram avaliados no hidroprocessamento de ácido oleico. Os catalisadores e suportes foram caracterizados por Difratometria de Raios X (DRX), redução com H2 à temperatura programada (TPR – H2) e adsorção de piridina seguido de análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Py-FTIR). Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de leito fixo com fluxo contínuo a 290 ºC e pressão de 5 MPa. Os produtos líquidos da reação foram quantificados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). As análises de DRX revelaram que o procedimento de sulfatação não modificou a estrutura cristalina da HY. A presença do grupo sulfato contribuiu para diminuir a temperatura de redução do óxido de níquel. Por meio da análise de Py-FTIR foi possível verificar um aumento na proporção de sítios ácido de Brønsted após a sulfatação. O NiPt/SNb-HY apresentou desempenho catalítico superior ao NiPt/HY. O grupo sulfato contribuiu para aumentar o rendimento de hidrocarbonetos.

*Palavras-chave: biocombustíveis; sítios ácidos; desoxigenação.*

ABSTRACT – In this work, Ni and Pt catalysts supported on HY (NiPt/HY) and HY modified with sulfated niobium oxide (NiPt/SNb-HY) were evaluated in the hydroprocessing of oleic acid. The catalysts and supports were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), H2-temperature-programmed reduction (TPR – H2) and pyridine adsorption followed by analysis by Fourier transform infrared spectroscopy (Py-FTIR). The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor with continuous flow at 290 ºC and pressure of 5 MPa. The liquid products of the reaction were quantified by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID). XRD analyzes revealed that the sulphation procedure did not change the crystalline structure of HY. The presence of the sulfate group contributed to decrease the nickel oxide reduction temperature. Through Py-FTIR analysis it was possible to verify an increase in the proportion of Brønsted acid sites after sulphation. NiPt/SNb-HY presented superior catalytic performance than NiPt/HY. The sulfate group contributed to increase the hydrocarbons yield.

*Keywords: biofuel, acid sites, deoxygenation.*

## Introdução

Os biocombustíveis são uma alternativa promissora para diversificação da matriz energética e redução dos gases intensificadores do efeito estufa que são causados, principalmente, pela queima de combustíveis fósseis [1]. Dentre os principais biocombustíveis utilizados na matriz energética brasileira, podemos citar o etanol e o biodiesel [2].

Outra classe de biocombustíveis que vem recebendo atenção são os combustíveis *drop-in*. Esses combustíveis são constituídos de hidrocarbonetos estruturalmente equivalentes aos combustíveis provenientes do petróleo e podem ser misturados aos combustíveis fósseis em maior proporção se comparado, por exemplo, ao biodiesel que não pode ser adicionado em proporção elevada ao diesel [3].

O hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos é uma das rotas que podem ser empregadas na obtenção dos combustíveis *drop-in*. A curto prazo, essa rota é promissora para obtenção dos biocombustíveis devido à disponibilidade de infraestrutura. Os combustíveis *drop-in* incluem a biogasolina, o bioquerosene e o *green* diesel, que são equivalentes, respectivamente à gasolina, querosene de aviação e ao diesel de petróleo [3,4].

Na obtenção dos combustíveis *drop-in* a partir do hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos é necessária uma etapa de hidrogenação das duplas ligações dos ácidos graxos e remoção do oxigênio. A remoção do oxigênio pode ocorrer por meio da hidrodesoxigenação, quando ocorre perda de oxigênio formando H2O, pela descarbonilação quando o oxigênio é removido na forma de CO ou pela descarboxilação, quando o oxigênio é removido na forma de CO2 [5]. As reações de hidrogenação e desoxigenação podem ser realizadas empregando catalisadores que apresentam sítios metálicos [6].

Os catalisadores metálicos suportados em zeólitas são comumente investigados no hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos, pois além de fornecer os sítios metálicos necessários para as reações de desoxigenação e hidrogenação, os sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes nas zeólitas atuam nas reações de isomerização e craqueamento [7]. As reações de craqueamento contribuem para obtenção de hidrocarbonetos de cadeia carbônica menor e a formação de isômeros contribuem para redução da temperatura de congelamento desses combustíveis, que é uma característica importante para o bioquerosene [8,9]. Uma das desvantagens da utilização das zeólitas é sua natureza microporosa, o que dificulta a difusão de moléculas de elevado diâmetro cinético.

A adição de grupos funcionais, como, por exemplo, o grupo sulfato é uma alternativa para criação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted em catalisadores. A força desses sítios ácidos é aumentada devido ao efeito indutivo causado pelo grupo sulfato [10]. Óxidos sulfatados suportados em zeólitas contribuem para o aumento da acidez externa e para o aumento da proporção de sítios ácidos de Brønsted [11]. Além disso, a utilização de óxidos sulfatados suportados pode contribuir para inserção de sítios ácidos em materiais que não apresentam acidez, tais como, as sílicas mesoporosas [12].

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho dos catalisadores bimetálicos de Ni e Pt suportados em zeólita HY (NiPt/HY) e Ni e Pt suportados em zeólita HY modificada com óxido de nióbio sulfatado (NiPt/SNb-HY) no hidroprocessamento de ácido oleico em reator de fluxo contínuo.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

A zeólita HY, em sua forma protônica, foi fornecida pela Tosoh Corporation e apresenta razão Si/Al = 3. A HY foi calcinada em forno tipo mufla em atmosfera estática empregando taxa de aquecimento de 1 °C min-1 da temperatura ambiente até 200 °C, com patamar de 1 h, seguido de aquecimento até 500 °C a 2 °C min-1 e patamar de 3 h.

O Nb2O5 utilizado foi obtido a partir do tratamento térmico do ácido nióbico (HY340) a 500 ºC por 5 h sob atmosfera estática. O ácido nióbico foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

 A zeólita HY modificada com óxido de nióbio sulfatado (SNb-HY) foi preparada empregando 10% (m/m) de Nb2O5 em relação à HY + Nb2O5. Para a síntese do SNb-HY, 4,5 g da HY e 0,5 g de Nb2O5, previamente secos, foram mantidos sob agitação a 25 ºC por 24 h com 45 mL de uma solução de (NH4)2SO4 (VETEC, 99%), 3,0 mol L-1. Após esse período, o material obtido foi filtrado, seco em estufa a 60 ºC por 12 h e submetido ao mesmo tratamento térmico empregado para a HY pura.

O Ni foi suportado na HY e na SNb-HY por impregnação à umidade incipiente na proporção de 5% (m/m) em relação à HY ou à SNb-HY. O Ni(NO3)2.6H2O (Sigma-Aldrich, 97%) foi utilizado como precursor de Ni, o qual foi solubilizado em volume mínimo de água e a solução obtida foi gotejada sobre os suportes e homogeneizada extensivamente com o auxílio de um almofariz e pistilo. Após a impregnação o material obtido foi seco em estufa a 60 ºC por 12 h e submetido a tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (25 mL min-1) empregando a mesma programação de temperatura anteriormente mencionada. Os materiais obtidos foram denominados Ni/HY e Ni/SNb-HY.

A platina, na proporção de 0,5% (m/m), foi adicionada ao Ni/HY e Ni/SNb-HY empregando nanopartículas coloidais de as quais foram obtidas de acordo com a metodologia de Song e colaboradores (2006) com algumas modificações [13]. Para a síntese das nanopartículas de platina, 0,096 g de (NH4)2PtCl4 foi solubilizada em 6,6 mL de etilenoglicol puro em um balão de fundo redondo de duas bocas de 50 mL. Em seguida, 6,6 mL de solução de NaOH 0,5 mol L-1 em etilenoglicol foi adicionada ao balão. A mistura foi aquecida até 120 °C. Para definir o tempo de agitação para completa redução de Pt, após atingir 120 °C, alíquotas do sobrenadante foram retiradas do balão a cada 30 min e analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível empregando espectrofotômetro (Thermo Scietific, Genesys 10S UV-Vis) na região de 200 a 800 nm. Dessa forma, definiu-se que o período empregado para a síntese das nanopartículas de Pt era de 180 min.

Após o período de agitação, as nanopartículas foram obtidas por precipitação utilizando 1,1 mL de solução de HCl 2 mol L-1 seguida de centrifugação a 3500 rpm até a completa precipitação das nanopartículas. O sobrenadante foi retirado do tubo Falcon e o precipitado foi redisperso em uma solução de PVP (polinilpirrolidona, Merck, 99%) em etanol na razão de PVP/Pt de 10 (mol/mol), uma vez que foi a melhor condição reportada por Ribeiro e colaboradores [14]. A redispersão foi conduzida utilizando banho ultrassônico (Solidsteel).

O NiPt/HY e a NiPt/SNb-HY foram obtidos, respectivamente por impregnação à umidade incipiente de Ni/HY e Ni/SNb-HY, empregando as nanopartículas obtidas anteriormente. Nesse caso, a solução coloidal das nanopartículas foi gotejada sobre o suporte e distribuída sobre Ni/HY e Ni/SNb-HY com o auxílio de uma espátula. Os materiais foram secos em estufa a 60 °C por 12 horas e submetidos a tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (75 mL min-1) empregando a mesma programação de temperatura utilizada para a HY pura.

*Caracterização dos catalisadores*

A presença de estruturas cristalinas nos materiais foi avaliada por DRX, entre 5° e 80° ângulos 2θ, com velocidade do ganiômetro de 2° min-1 em equipamento Rigaku Miniflex empregando radiação Cu-kα (comprimento de onda de 0,15406 nm), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

As análises de redução com H2 à temperatura programada foram realizadas com intuito de identificar espécies redutíveis presentes nos materiais e a faixa de temperatura de redução. As análises de TPR-H2 foram realizadas em equipamento AutoChem 2920 (Micromeritics) equipado com um detector de condutividade térmica. Antes das análises, as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N2, 50 mL min-1, a 200 °C por 30 min empregando taxa de aquecimento de 20 °C min-1. Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e aquecida até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10°C min-1, sob fluxo de H2 (10% V/V em N2).

A acidez de Brønsted e de Lewis dos materiais foi determinada por meio da técnica de espectroscopia na região de infravermelho utilizando piridina como molécula sonda em um Bruker (Vertex 70), com resolução de 4 cm-1 e 64 scans. Antes de cada análise foi realizado um *background* na temperatura de aquisição dos espectros (150 ºC) com fluxo de argônio (100 mL min-1). As amostras, na forma de pastilhas de aproximadamente 10 mg, foram submetidas a um tratamento térmico a 350 ºC por 60 min sob fluxo de argônio. Após o tratamento térmico, a temperatura do sistema foi reduzida para 150 ºC e o espectro da amostra foi obtido nessa temperatura. Em seguida, vapor de piridina (Sigma-Aldrich, 99,0%) foi injetado ao sistema contendo a amostra até a saturação dos sítios ácidos. Após atingir a saturação, o excesso de molécula sonda e a porção fisicamente adsorvida foram purgados com argônio (100 mL min-1). Espectros foram adquiridos de modo acompanhar a dessorção da piridina, o que foi observado até que não houvesse mais variação da intensidade das bandas. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis foram determinadas empregando as áreas das bandas de absorção em torno de 1545 e 1450 cm-1, respectivamente. As absortividades utilizadas para o cálculo da concentração dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted foram 1,23 cm µmol-1 e 1,73 cm µmol-1 para a ligação da piridina nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente [15].

*Testes catalíticos*

Os testes catalíticos foram realizados empregando ácido oleico (VETEC) 5% (m/m) diluído em cicloexano (Sigma-Aldrich, 99,5%) em reator de leito fixo operado com fluxo contínuo (PID-ENG&Tech Microactivity Reactor modelo 11198). Para os testes empregaram-se 200 mg de catalisador diluídos em 200 mg de carbeto de silício (SiC), 60 Mesh. Antes de cada teste, o reator foi pré-aquecido por 1 h a 350 ºC sob fluxo de N2 (30 mL min-1) com intuito de remover umidade e preparar o reator para a ativação do catalisador. Após esse período, a alimentação de N2 foi trocada por H2 (30 mL min-1) e os catalisadores foram reduzidos a 350 ºC por 2 h. Em seguida, a temperatura do reator foi reduzida para 290 ºC. A mistura reacional (solução de ácido oleico 5% (m/m) em ciclohexano) foi alimentada ao reator empregando uma bomba de alta pressão (Gilson, modelo 307) com vazão de 0,1 mL min-1. Simultaneamente, o sistema reacional foi pressurizado até 5 MPa. O efluente do reator foi direcionado a um separador gás/líquido e os compostos líquidos foram condensados em um sistema resfriado. As amostras líquidas foram coletadas em intervalo de 20 min em vials de 2 mL empregando um amostrador automático. A reação foi conduzida por 10 h e os resultados coletados a partir de 6 h, pois se alcançou o estado estacionário. Portanto, os dados empregados para os cálculos de conversão e distribuição dos produtos líquidos são correspondentes às últimas 4 horas do teste.

As amostras líquidas foram analisadas em cromatógrafo Shimadzu (GC-2014) com detector de ionização em chama. Após derivatização com BSTFA:TMSC (N,O-Bis (trimetilsili)trifluoracetamida:trimetilclorosilano, Sigma-Aldrich, 99:1). Para tanto, 20 µL da amostra coletada foi adicionada em um vial de 2,0 mL juntamente com 20 µL de BSTFA:TMCS (99:1). O vial foi fechado, a mistura foi agitada e mantida sob aquecimento em banho de glicerina a 70 °C por 30 min. Após esse período, com a mistura a temperatura ambiente, 960 µL de ciclohexano foi adicionado ao vial e as amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás equipado com FID e coluna Rtx-5ms (30 m x 0,25 µm x 0,25 mm).

A conversão do ácido oleico (X) foi calculada de acordo com a Equação 1.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | $$X=\frac{C\_{AO, 0}-C\_{AO}}{C\_{AO, 0}}×100$$ | (1) |

em que *CAO,0* é concentração de ácido oleico na mistura reacional e o *CAO* é a concentração de ácido oleico após a reação.

A distribuição (Y*i*) aos produtos presentes na fase líquida foi determinada de acordo com a Equação 2.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | $$Y\_{i}=\frac{C\_{i}}{\sum\_{n=1}^{n}(C\_{i})}×100$$ | (2) |

em que *Ci* é a concentração do produto i e $\sum\_{n=1}^{n}(C\_{i})$ é o somatório da concentração de todos os produtos líquidos.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para a HY, NiPt/HY, Nb2O5, SNb-HY e NiPt/SNb-HY. A HY apresenta padrão de difração característico das faujasitas com picos de difração em 2θ igual a 6,4°, 10,2°, 12°, 15,9°, 18,8°, 20,6°, 24°, 27,5° e 31,95° correspondendo aos planos cristalográficos (111), (220), (311), (331), (511), (440), (533), (642) e (555), respectivamente [ICSD – 049555]. O perfil de difração obtido para o NiPt/HY é similar ao obtido para a HY pura. Não foram observados picos de difração do NiO, o que pode estar relacionado com a elevada dispersão do óxido no suporte. Além disso, o NiO apresenta picos de difração de em 2θ igual a 37,4º, 43,4º e 62,9º que coincidem com os picos de difração da HY [16]. Em 2θ igual a 39,7º, pode ser observado um pico de baixa intensidade para o NiPt/HY que está associado à Pt metálica (14). Após a adição dos metais ao suporte, observa-se uma redução na intensidade dos picos de difração que pode estar associado à absorção de raios X pelo Ni e Pt.

****

**Figura 1.** Difratogramas de Raios X obtidos para a HY, NiPt/HY, Nb2O5, SNb-HY e NiPt/SNb-HY.

O SNb-HY apresentou perfil de difração similar à HY e, além disso, apresentou picos de difração do Nb2O5, conforme pode ser observado pela Figura 1. Assim como observado para o NiPt/HY, para o NiPt/SNb-HY não foram observados picos de difração do NiO. O pico de baixa intensidade em torno de 39,7º pode estar associado à presença de Pt metálica [14].

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de TPR-H2 obtidos para o NiPt/HY, SNb-HY, NiPt/SNb-HY e Nb2O5. O NiPt/HY apresenta máxima redução em torno de 474 ºC correspondente à redução do Ni2+ a Ni0. A temperatura de redução do NiO mássico é em torno de 300 – 380 °C, o que sugere forte interação das espécies NiO com a HY [16]. Observa-se que o NiPt/SNb-HY apresentou máxima redução em torno de 386 ºC, ou seja, a redução do NiPt/SNb-HY ocorreu em menor temperatura se comparado com o NiPt/HY. O NiPt/SNb-HY apresentou um sinal de redução em torno de 840 ºC que está associado à redução do Nb2O5, o que pode ser confirmado pela redução do Nb2O5 puro que apresenta redução na mesma região [10]. O SNb-HY apresentou duas regiões de redução, a primeira em torno de 657 ºC está associada à redução do grupo sulfato e outra em torno de 840 ºC está associada à redução do Nb2O5. A redução do grupo sulfato no NiPt/SNb-HY ocorreu em menor temperatura se comparado com o SNb-HY puro. Desse modo, à presença do Ni e da Pt no NiPt/SNb-HY contribuiu para redução do grupo sulfato em menor temperatura. Resultado similar foi obtido para o catalisador de Pt suportada em céria-zircônia sulfatada [17]. Além disso, o grupo sulfato também contribuiu para redução do Ni, visto que a temperatura de redução do metal no NiPt/SNb-HY foi menor se comparado com NiPt/HY. A temperatura de redução dos catalisadores escolhida para os testes catalíticos foi de 350 ºC de modo que o Ni fosse reduzido e que parte do grupo sulfato fosse mantido no catalisador.

**Figura 2.** Perfis de TPR-H2 obtidos para HY, NiPt/HY, Nb2O5, SNb-HY e NiPt/SNb-HY.

Na Figura 3 estão apresentados os espectros de FTIR de piridina adsorvida sobre a HY, NiPt/HY, SNb-HY e NiPt/SNb-HY. A banda em torno de 1540 cm-1 e em torno de 1450 cm-1 correspondem à adsorção de piridina nos sítios ácido de Brønsted e de Lewis, respectivamente. Já a banda em torno de 1488 cm-1 corresponde à adsorção de piridina nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted [18].



**Figura 3.** Py-FTIR obtidos para a HY, NiPt/HY, SNb-HY e NiPt/SNb-HY.

Na Tabela 1 estão apresentadas a concentração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis obtidos por meio da técnica de Py-FTIR. Após a adição de Ni e Pt à HY (NiPt/HY) houve redução da quantidade de sítios ácidos de Brønsted, o que está associado à presença de Ni e Pt nos sítios ácidos de Brønsted da zeólita [19]. Por outro lado, foi observado um aumento na quantidade de sítios ácidos de Lewis.

**Tabela 1.** Sítios ácidos de Brønsted e Lewis determinados por Py-FTIR.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Material** | **[B]a (µmol g-1)** | **[L]b (µmol g-1)** | **[B]/[L]** |
| HY | 303 | 63 | 4,80 |
| NiPt/HY | 180 | 189 | 0,95 |
| SNb-HY | 368 | 55 | 6,71 |
| NiPt/SNb-HY | 199 | 128 | 1,55 |
| a[B]: concentração de sítios ácidos de Brönsted; b[L]: concentração de sítios ácidos de Lewis. |

O SNb-HY apresentou aumento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted se comparado com a HY pura. Esse aumento pode estar associado à formação de sítios ácidos de Brønsted após o procedimento de sulfatação. Comparando o NiPt/HY com o NiPt/SNb-HY, observa-se aumento na razão entre os sítios ácido de Brønsted e de Lewis para o NiPt/SNb-HY se comparado ao NiPt/HY, o que está associado ao aumento da concentração de sítios de Brønsted e redução na concentração de sítios de Lewis.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de conversão do ácido oleico e distribuição dos principais produtos líquidos obtidos empregando o HY, NiPt/HY, SNb-HY, NiPt/SNb-HY e para o material inerte (SiC).



**Figura 4.** Conversão e distribuição dos produtos líquidos obtidos para a HY, NiPt/HY, SNb-HY, NiPt/SNb-HY e SiC.

Conforme pode ser observado, a HY e o SNb-HY apresentaram elevada conversão do ácido oleico. Entretanto, o principal produto formado foi o ácido elaidico, 99% para ambos. Para o SiC também foi identificado conversão do ácido oleico e o principal produto formado também foi o ácido elaidico. O ácido elaidico é formado a partir da isomerização do ácido oleico. Enquanto o ácido oleico apresenta isomeria cis, o ácido elaidico apresenta isomeria trans. A isomerização do ácido oleico a ácido elaidico pode ocorrer pelo efeito da temperatura [20].

O NiPt/HY e NiPt/SNb-HY apresentaram elevada conversão do ácido oleico. Para ambos, os principais produtos formados foram o ácido elaidico e ácido esteárico. O ácido esteárico é formado a partir da hidrogenação do ácido oleico e do ácido elaidico. A distribuição do ácido esteárico foi maior para o NiPt/SNb-HY o que pode estar associado ao aumento da distribuição dos hidrocarbonetos para o NiPt/SNb-HY.

Para o NiPt/SNb-HY houve um aumento da distribuição do heptadecano e heptadecenos se comparado ao NiPt/HY. Esse aumento pode estar associado à presença do grupo sulfato que contribuiu para o aumento dos sítios ácidos de Brønsted. De acordo com Phan e Lee (2020) os sítios ácidos de Brønsted podem atuar na descarboxilação do ácido oleico, levando a um aumento no rendimento aos heptadecenos e heptadecano [21]. Sendo assim, o NiPt/SNb-HY apresentou melhor desempenho para obtenção de combustíveis *drop-in*, nesse caso correspondendo à faixa do *green* diesel.

## Conclusões

Catalisadores bimetálicos de Ni e Pt suportados em zeólita HY e SNb-HY foram avaliados no hidroprocessamento de ácido oleico. O DRX do NiPt/HY e do NiPt/SNb-HY apresentou perfil característico das faujasitas. No NiPt/SNb-HY também foram observados picos característicos do óxido de nióbio. O procedimento de sulfatação não modificou a estrutura cristalina da HY. Por meio da análise de TPR-H2, foi possível verificar que o grupo sulfato favoreceu a redução do óxido de níquel. O grupo sulfato contribuiu para o aumento da proporção de sítios ácidos de Brønsted. Os principais produtos identificados no hidroprocessamento do ácido oleico foram o ácido elaidico, ácido esteárico, heptadecenos e heptadecano. O NiPt/SNb-HY apresentou maior rendimento aos hidrocarbonetos em relação ao NiPt/HY.

## Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro. À CBMM pelo fornecimento do ácido nióbico (HY340). À Tosoh Corporation pelo fornecimento da zeólita HY. Ao Laboratório de Catálise e Adsorção Aplicada (LACAp) do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia da Universidade Federal de São Carlos (CPqMAE/UFSCar) pelas análises de DRX, TPR-H2 e Py-FTIR.

## Referências

1. M.L.N.M Carneiro; F. Pradelle; S.L. Braga; M.S.P. Gomes; A.R.F.A. Martins; F. Turkovics F. *Renew Sustain Energy Rev*. **2017**;73;632–53.

2. Brasil. Balanço Energético Nacional (BEN) 2022: Ano base 2021 - Relatório Final. 2022;264. Available from: http://www.epe.gov.br

3. S. Karatzos; S. van Dyk; J.D. McMillan, J. Saddler; *Biofuels, Bioprod Biorefining*. **2017**;11;344–62.

4. U. Neuling; M. Kaltschmitt; *Fuel Process Technol*. **2018**;171:54–69.

5. M.F. Wagenhofer; E. Baráth; O.Y. Gutiérrez; J.A. Lercher. *ACS Catal*. **2017**;7;1068–76.

6. S. Janampelli; S. Darbha. *Catal Today*. **2021**; 375;174-180.

7. F. Feng F; X. Niu; L. Wang; X. Zhang; Q. Wang. *Microporous Mesoporous Mater*. **2020**;291;109705.

8. L. Yang; S. Xing; H. Sun; C. Miao; M. Li; P. Lv P, et al. *Fuel Process Technol*. **2019**;187;52–62.

9. M. Li; S. Xing; L. Yang; J. Fu; P. Lv. *Appl Catal A*. **2019**;587;117112.

10. N.R.M Sturt; S.S. Vieira; F.C.C. Moura. *Environ Chem Eng*. **2019**;7; 102866.

11. S.S. Vieira; I. Graça; A. Fernandes; J.M.F.M. Lopes; M.F. Ribeiro; Z.M. Magriotis. *Microporous Mesoporous Mater*. **2018**; 270; 189–99.

12. K. Barbera; P. Lanzafame; A. Pistone; S. Millesi; G. Malandrino; A. Gulino; S. Perathoner; G. Centi. *J Catal*. **2015**;323:19–32.

13. H. Song; R.M. Rioux; J.D. Hoefelmeyer; R. Komor; K. Niesz; M. Grass; et al. *J Am Chem Soc*. **2006**;128;3027–37.

14. R.U. Ribeiro; M.D. Meira; C.B. Rodella; D.C. Oliveira; J.M.C. Bueno; D. Zanchet. *Appl Catal A Gen*. **2014**;485;108–17.

15. M. Tamura; K.I. Shimizu; A. Satsuma. *Appl Catal A Gen*. **2012**;433–434:135–45.

16. S.R. Yenumala; S.K. Maity; D. Shee. *Catalysis Science & Technology*. **2016**;3156–65.

17. L. Gu; X. Chen; Y. Zhou; Q. Zhu; H; Huang; H. Lu; **2017**;38;607–15.

18. V. Zholobenko; C. Freitas; M. Jendrlin; P. Bazin; A. Travert; F. Thibault-Starzyk. *J Catal*. **2020**;385;52–60.

19. C. Wang; M. Tian; Y. Han; T. Zong; N. Wang; L. Li, et al. *Appl Catal B Environ*. **2023**;325;122334.

20. C. He; L. Qin; J. Yang;Y. Zhu; *LWT*. **2023**;173;114293.

21. D.P. Phan; E.Y. Lee. *J Catal.* **2020**;386;19–29.