Hidropirólise de resíduos oleosos industriais para a produção de combustíveis avançados

Santiago Arias1\*, Djhony Barbosa de Oliveira1, Denisson de Oliveira Libório1, Juan Felipe González1, Celmy B.M. Barbosa1, Roger Fréty2, Jose Geraldo A. Pacheco1

1 Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas / Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – LITPEG / Universidade Federal de Pernambuco – UFPE / Recife-PE, Brasil

2 Departamento de Fisicoquímica / Instituto de Química / Universidade Federal da Bahía / Salvador-BA, Brasil

\*E-mail: santiago.arias@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Uma alternativa promissora para a produção de combustíveis avançados é a utilização de resíduos oleosos provenientes da indústria de processamento de óleos vegetais com alta acidez via hidropirólise. Neste trabalho, foi estudada a pirólise rápida de um resíduo de óleo vegetal industrial sob atmosfera de hidrogênio em um microreator Frontier Rx-3050TR acoplado a um GC/MS para produção de hidrocarbonetos, avaliando o efeito de catalisadores à base de níquel e alumínio com duas naturezas diferentes: mássico e suportado. Ambos os catalisadores tiveram vantagem na desoxigenação com relação à hidropirólise térmica com maior seletividade a hidrocarbonetos. O catalisador mássico NiAl apresentou maior área superficial e maior interação entre o níquel e o alumínio com formação de aluminato de níquel, sendo mais seletivo para alcanos e aromáticos, produzindo hidrocarbonetos com número de carbonos na cadeia em uma faixa ampla (gasolina, querosene e diesel). O catalisador suportado foi seletivo para hidrocarbonetos na faixa do diesel.

*Palavras-chave: biocombustíveis, craqueamento, desoxigenação, catalisadores mássicos, catalisadores suportados*

ABSTRACT - A promising alternative for the production of advanced fuels is the use of oily residues from the vegetable oil processing industry with high acidity via hydropyrolysis. In this work, the fast pyrolysis of an industrial vegetable oil residue under a hydrogen atmosphere was studied in a Frontier Rx-3050TR microreactor coupled with GC/MS for hydrocarbon production, evaluating the effect of nickel and aluminum-based catalysts with two different natures: bulk and supported. Both catalysts had an advantage in deoxygenation over thermal hydropyrolysis, with higher selectivity towards hydrocarbons. The bulk NiAl catalyst presented a higher surface area and greater interaction between nickel and aluminum, forming nickel aluminate and being more selective towards alkanes and aromatics, producing hydrocarbons with a wide range of carbon chain lengths (gasoline, kerosene, and diesel). The supported catalyst was selective towards hydrocarbons in the diesel range.

*Keywords: biofuels, cracking, deoxygenation, bulk catalysts, supported catalysts*

## Introdução

A crescente demanda por fontes de energia renovável e a necessidade de reduzir a pegada de carbono da indústria têm motivado o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis renováveis avançados a partir de resíduos (1). Entre os resíduos que podem ser aproveitados estão os gerados no processo de refino de óleos vegetais, que podem ser convertidos em combustíveis líquidos por meio de processos como a pirólise, que consiste na decomposição térmica dos resíduos em ausência de ar ou oxigênio, resultando em três produtos diferentes – gás não condensável (biogás), sólido (biochar) e líquido (bio-óleo) (2). O bio-óleo obtido diretamente da pirólise possui baixo poder calorífico e alta instabilidade, por conter altos teores de compostos oxigenados, o que impede a sua utilização de forma direta nos motores atuais. Portanto, é preciso submeter o bio-óleo a um processo de melhoramento por meio da desoxigenação que comumente se faz por processos de hidrodesoxigenação (HDO) em presença de hidrogênio e catalisadores.

Pesquisas recentes mostram que a pirólise sob atmosfera de hidrogênio (hidropirólise) é um método promissor para a produção de combustíveis líquidos livres de oxigênio com rendimentos altos de orgânicos condensáveis (hidrocarbonetos C4+) (3), menor consumo de hidrogênio e menores pressões de operação do que processos de HDO tradicional; portanto, é necessário o desenvolvimento de catalisadores que possuam alta resistência mecânica, alta atividade e seletividade de HDO, que sejam capazes de fazer reações de acoplamento C–C, como condensação aldólica, cetonização e alquilação, tenham baixa tendência a formar coque (o que aumentará a vida útil do catalisador) e sejam resistentes a metais alcalinos, que estão presentes na maioria dos tipos de biomassas (4,5).

O uso de catalisadores à base de níquel tem sido amplamente estudado como forma de melhorar a seletividade e a qualidade dos produtos obtidos na desoxigenação, devido à sua alta atividade catalítica pela promoção da quebra seletiva de ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, sua disponibilidade e baixo custo em relação a metais nobres (6). No entanto, ainda existem diferenças importantes entre as características e propriedades de catalisadores suportados e catalisadores mássicos em relação à seletividade do processo e ao rendimento dos produtos (7).

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a hidropirólise catalítica de um resíduo oleoso industrial de alta acidez (RO) com catalisadores à base de níquel-alumínio preparados pelos métodos de coprecipitação ou impregnação estudando o efeito na desoxigenação da carga e na seletividade a hidrocarbonetos.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

O material suportado Ni/Al2O3 foi sintetizado pelo método de impregnação seca visando à obtenção de um catalisador com 20 % de níquel. A solução de nitrato de níquel Ni(NO3)2.6H2O (Sigma-Aldrich, 99%) foi adicionada em γ-Al2O3 comercial (Oxiteno 99%) mantendo-se a agitação do sistema com um bastão de vidro. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 100 ºC por 24 horas e logo calcinado com taxa de aquecimento de 10 ºC.min-1 até 600 ºC, temperatura mantida por 3 horas.

O catalisador mássico NiAl foi preparado pela calcinação (em condições similares ao material suportado) a partir de um material precursor do tipo hidróxido duplo lamelar preparado pelo método de coprecipitação a pH controlado (8). Resumidamente, duas soluções de 200 mL foram adicionadas gota a gota lentamente de forma simultânea a um balão contendo 200 mL de água deionizada previamente fervida. O sistema foi mantido em agitação magnética a 55ºC, o pH controlado em 6.5±0.3 pela adição das soluções. Uma das soluções foi preparada com os sais metálicos Al(NO3)3.9H2O (Vetec, 98%) e Ni(NO3)2.6H2O. A outra solução continha ácido tereftálico, C8H6O4 (Aldrich, 98%) fonte do ânion tereftalato (TA) e NaOH (Neon, 99,2%). As quantidades adicionadas foram determinadas a partir da fórmula Ni0.2Al0.8(OH)2[TA]0.4.mH2O. O precipitado formado foi envelhecido por 20 horas (as 4 primeiras horas na mesma temperatura de síntese) e depois recuperado por filtração e lavado com abundante água desmineralizada. Em seguida, o sólido foi seco em estufa a 100°C por 24 h e calcinado de forma similar ao material suportado Ni/Al2O3.

O resíduo oleoso (RO) foi adicionado nos catalisadores homogeneizando com agitação manual em temperatura ambiente numa relação mássica catalisador:RO de 5:1. Os materiais contendo o resíduo oleoso foram identificados como RO-NiAl e RO-NiAl2O3.

*Hidropirólise do resíduo oleoso*

Os testes de hidropirólise do resíduo oleoso e do resíduo adsorvido nos catalisadores foram realizados num µ-reactor Frontier Tandem modelo Rx-3050TR acoplado a um CG/MS Shimadzu QP2020. A amostra foi pesada num cadinho de aço inox inertizado, lã de quartzo foi colocada sobre a amostra para prevenir fuga de partículas sólidas. As quantidades de amostra RO/catalisador nos testes foram mantidas em torno de 1500 µg e 250 µg para o caso da hidropirólise apenas contendo o resíduo oleoso. Posteriormente, o cadinho com a amostra foi inserido no modulo de reação, pré-aquecido a 400°C. A reação aconteceu por 18 s. O hidrogênio foi utilizado tanto como gás de reação como gás carreador para transferir os produtos da reação desde o reator até o sistema de CG/MS. Foi utilizada uma coluna SH-Rtx-5 60m x 0.25mm x 0.25µm. A programação do CG iniciou em 45ºC por 5 min, seguido de aquecimento a 5°C min-1 até 280 °C, temperatura que foi mantida por 10 min. As temperaturas do injetor e da fonte de íons permaneceram em 250°C e a da interface GC–MS em 290ºC. O modo de varredura na faixa de 40–400 m/z foi utilizado e a identificação de compostos foi realizada por comparação dos espectros com a base de dados NIST. Compostos com similaridade igual ou superior a 85% foram processados como identificados para análise semiquantitativa através das áreas dos picos nos cromatogramas. Todos os testes de pirólise foram realizados em duplicata.

*Caracterização dos catalisadores e resíduo oleoso*

A análise química para determinação do teor de níquel nos catalisadores foi realizada por fluorescência de raios X por energia dispersiva utilizando um espectrômetro Rigaku NEX DE, atmosfera de Hélio (200 ml.min-1), 60kV, 100 s. Os difratogramas foram obtidos num difratômetro Rigaku Smartlab SE na faixa de 2θ entre 10 e 80° usando radiação CuKα (λ = 1.54056 Å), 40 kV, 40 mA, velocidade 2°min-1 e passo 0,02°. Um aparelho QuantaChrome Nova1000 foi utilizado para a determinação de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio em -196°C e posterior cálculo de área superficial pelo modelo BET e distribuição e tamanho de poros pelo modelo BJH. Os perfis de redução dos catalisadores foram obtidos no equipamento Chemisorb 2720 da marca Micromeritics. Inicialmente os materiais foram aquecidos até 300 ºC por 60 minutos sob fluxo de argônio para remover umidade e impurezas e logo esfriados até temperatura ambiente. Posteriormente foram aquecidos a 10 ºC.min-1 sob mistura hidrogênio/argônio (10%), vazão 50 mL.min-1 até 1000ºC.

A quantificação da porcentagem de ácidos graxos livres (FFA) (número de gramas de ácido graxo como ácido oleico em 100 g de RO) foi estimada de acordo com o método AOCS Ca 5a-40 em triplicata: cerca de 1,0 g de RO foram colocados em um frasco contendo 12,5 mL de etanol, duas gotas de fenolftaleína como indicador e posteriormente titulados pela adição gota a gota de uma solução padrão de NaOH 0,25 mol.L-1. O perfil de perda de massa foi obtido através de um instrumento NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. A amostra foi colocada em um cadinho de alumina e aquecida de 25 até 900°C a uma taxa de 10°C min-1 sob fluxo de ar sintético de 50 mL.min-1. Os espectros na região do infravermelho do RO e dos RO-catalisadores foram obtidos utilizando um aparelho Bruker Tensor II com módulo ATR (Attenuated Total Reflectance), 30 varreduras para cada amostra e o mesmo número de varreduras para o background na faixa de 4000 e 850 cm-1.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1 é possível comparar os difratogramas de raios-X dos catalisadores com os padrões de NiO, NiAl2O4 e Al2O3 encontrados na base de dados Inorganic Crystal Structure Database.

Em ambos os catalisadores foram identificadas fases fracamente cristalizadas e difratogramas semelhantes. Particularmente, no material Ni/Al2O3 foram identificadas as fases de óxido de níquel, NiO (ICSD 9866), e alumina, Al2O3 (ICSD 38876), adicionalmente pela considerável largura dos picos em 2θ ~20, 45 e 66º, também não se descarta a presença de NiAl2O4 mal cristalizado. No caso do catalisador mássico, NiAl, foi observada mistura de óxido de níquel com fase espinélio de aluminato de níquel NiAl2O4 (ICSD 211117) com baixa cristalinidade.



**Figura 1.** Difratogramas de raios-X dos catalisadores e padrões.

A identificação da fase de aluminato de níquel demonstra uma maior interação do metal com o alumínio no material mássico. Evidência deste fato, pode ser encontrada na Figura 2 que compara os perfis de redução de ambos os catalisadores. O catalisador NiAl apresenta dois picos de redução perto de 590 e 725ºC de intensidade similar no consumo de hidrogênio, correspondentes com os dois ambientes químicos do níquel identificados por difração de raios-X: NiO e NiAl2O4. Por sua vez, no catalisador suportado Ni/Al2O3, é possível observar três picos principais em 540, 660 e 750 ºC, correspondentes com NiO, níquel em interação com a alumina e aluminato de níquel, respectivamente, sendo mais expressivo o consumo de hidrogênio pelo primeiro evento de redução (NiO); portanto, para este material há pouca interação do níquel com a alumina.



**Figura 2.** Perfis de redução dos catalisadores NiAl e Ni/Al2O3

As isotermas de adsorção-dessorção e distribuição de tamanho de poro estão na Figura 3. Os materiais apresentaram isotermas do tipo IV indicando que são mesoporosos. De acordo com a mesma classificação, o laço de histerese para Ni/Al2O3 é do tipo H2b, característico de materiais mesoporosos ordenados com uma distribuição de tamanho da cavidade de poro relativamente larga; enquanto o óxido de NiAl tem um laço de histerese H3, típico de materiais com mesoporos bem ordenados (9). Essas observações são confirmadas através do gráfico de distribuição de tamanho de poros com a distribuição de poros do catalisador mássico NiAl estreita (faixa 3 a 16 nm) e unimodal com máximo em 4 nm, enquanto o catalisador suportado apresentou uma distribuição bimodal na faixa de 3 a 60 nm com máximos em 4 e 9 nm.

As áreas superficiais dos materiais calculadas pelo modelo BET se encontram na Tabela 1; NiAl possui área maior do que o catalisador Ni/Al2O3, fato que pode estar relacionado com a maior presença de poros com menor tamanho (menor diâmetro médio de poro na Tabela 1), os quais são responsáveis pelo aumento da área, sugerindo assim que o método de preparação por coprecipitação pode garantir a obtenção de materiais com maiores áreas superficiais, já que por impregnação pode acontecer a oclusão e entupimento dos poros.

Os teores de níquel nos catalisadores obtidos por EDX foram semelhantes e próximos dos valores esperados e se encontram reportados na Tabela 1.



**Figura 3.** Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de tamanho de poros dos catalisadores NiAl e Ni/Al2O3

**Tabela 1.** Propriedades texturais e análise química dos catalisadores.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | A.S.1(m2.g-1) | Vol. poro(cm3.g-1) | Diâmetro médio poro(nm) | %Ni |
| NiAl | 234 | 0.277 | 4.735 | 15,9 |
| Ni/Al2O3 | 146 | 0.282 | 7.726 | 14,9 |

1 Área superficial pelo modelo BET

Por espectroscopia na região do infravermelho, apresentada na Figura 4, foram identificados os principais grupos funcionais presentes no resíduo oleoso puro e adsorvido nos catalisadores. As bandas na região entre 1400–1200 cm−1, 2930 e 2842 cm−1 estão relacionadas com grupos alifáticos de CH2 e CH3 presentes em triglicerídeos e ácidos graxos livres. As bandas em 1285 cm−1 e 1750 cm−1 são típicas do estiramento éster C-O relacionado com triglicerídeos. A banda intensa em 1710 cm-1 é atribuída ao estiramento dos grupos carbonila -C=O assimétricos e está relacionada com a presença de ácidos graxos livres, e sua intensidade é fortemente diminuída quando o resíduo é adsorvido nos catalisadores; mostrando a forte interação entre o catalisador e os ácidos graxos (10).

A alta acidez foi confirmada pelo método de titulação oficial AOCS Ca 5a-40, a quantidade de ácidos graxos livres encontrada na amostra de resíduo oleoso foi de 38 %, percentagem similar à perda mássica encontrada por análise termogravimétrica (10).

Com relação às reações de pirólise do resíduo oleoso, foi identificado o heptadecano como o principal dos compostos formados para todas as condições estudadas, seguido de outros alcanos de cadeia longa como octadecano, pentadecano, hexadecano, etc., principalmente nas pirólises catalíticas. A Figura 5 mostra a distribuição geral dos produtos obtidos classificados em hidrocarbonetos, compostos oxigenados e não identificados. Distingue-se que a hidropirólise térmica conduz à formação de aproximadamente 50% de hidrocarbonetos, porém uma maior seletividade a estes compostos é conseguida com o uso dos catalisadores, sendo mais pronunciada com o catalisador mássico NiAl (89%).



**Figura 4.** Espectros na região do infravermelho do resíduo oleoso puro e adsorvido nos catalisadores

Como consequência disto, o rendimento de compostos oxigenados foi menor na hidropirólise do resíduo oleoso com NiAl, mostrando que este catalisador é o mais eficiente para desoxigenação, fato que pode estar relacionado à forte adsorção do resíduo oleoso na superfície do catalisador, favorecida pela maior área superficial específica e à maior interação do níquel com alumina como evidenciado pela identificação de aluminato de níquel pelas técnicas de caracterização (8).



**Figura 5.** Distribuição geral de produtos da hidropirólise do resíduo oleoso.

Na Figura 6 se encontra a distribuição dos hidrocarbonetos identificados classificados como alcanos, alcenos, aromáticos e polienos. Como principal resultado se destaca a alta seletividade a alcanos com o catalisador mássico e o favorecimento da formação de alcenos com o catalisador suportado, sugerindo que a descarboxilação, a descarbonilação (reações de-COx) têm um papel importante nos mecanismos de pirólise em presença dos catalisadores e a hidrogenação é muito mais efetiva usando o catalisador NiAl.

Também é importante destacar a pouca formação de aromáticos como tolueno apenas com o catalisador mássico, isto pode estar relacionado à maior acidez do catalisador NiAl que favorece a quebra das moléculas (craqueamento) e reações de transferência de hidrogênio associadas à aromatização (11). A presencia em baixas quantidades de compostos aromáticos em todas as condições, também pode estar atrelada à baixa temperatura de pirólise.

Pela distribuição de compostos oxigenados, apresentada na Figura 7, é possível afirmar que a hidropirólise térmica apresentou maior quantidade de compostos oxigenados (46%), principalmente álcoois como nonadecanol, heptadecanol e hexadecanol, aldeídos (heptadecanal e hexadecanal), ácidos carboxílicos e ésteres que evidencia que apenas a temperatura e a atmosfera de hidrogênio não são suficientes para a conversão total do resíduo oleoso e sua desoxigenação. Nas hidropirólises catalíticas foi possível distinguir álcoois como principais compostos oxigenados, de forma mais pronunciada com o catalisador suportado; sendo que a diferença na percentagem de álcoois entre o NiAl e o Ni/Al2O3 (~15%), é próxima da diferença entre a percentagem de hidrocarbonetos obtidos entre ambos os catalisadores, e portanto, poderia estar relacionada com o mecanismo de reação do catalisador mássico que favorece a desoxigenação de álcoois produzindo alcanos via desidratação e hidrogenação (6).



**Figura 6.** Distribuição de hidrocarbonetos na hidropirólise de resíduo oleoso.



**Figura 7.** Distribuição de compostos oxigenados na hidropirólise de resíduo oleoso.

A Figura 8 mostra a distribuição dos hidrocarbonetos segundo o número de carbonos presentes na cadeia. Observa-se que o catalisador mássico, NiAl, promove uma distribuição mais ampla e uniforme dos compostos, com presença de hidrocarbonetos na faixa da gasolina C5-C9, querosene de aviação C10-C13 e diesel (C14+). A hidropirólise com o catalisador suportado favorece predominantemente hidrocarbonetos na faixa do diesel e em menor grau na faixa do querosene e a hidropirólise térmica se destaca pela seletividade a hidrocarbonetos na faixa de diesel exclusivamente. Estes resultados são importantes para explicar o efeito do catalisador que além de promover a desoxigenação, também favorece as reações de craqueamento e aromatização para a obtenção de uma vasta gama de hidrocarbonetos, e pelas propriedades examinadas, o catalisador mássico é quem apresenta melhor efeito.



**Figura 8.** Distribuição de hidrocarbonetos obtidos da hidropirólise de resíduo oleoso segundo o número de carbonos na cadeia.

## Conclusões

O método de preparo de catalisadores à base de níquel e alumínio influenciou significativamente nas propriedades texturais e estruturais dos catalisadores sintetizados, embora tenham composição química similar, o catalisador mássico apresentou maior área superficial e maior interação entre os metais devido à formação de aluminato de níquel.

A presença dos catalisadores durante a pirólise dos resíduos oleosos favoreceu a desoxigenação dos produtos e aumentou o rendimento a hidrocarbonetos quando comparada com a pirólise térmica (sem catalisador).

A natureza do catalisador influencia radicalmente na distribuição final de produtos da hidropirólise de resíduos oleosos. Dessa forma o catalisador mássico favoreceu a produção de alcanos, contribuiu com a maior desoxigenação dos produtos e maior variedade de hidrocarbonetos, favorecendo produtos na faixa da gasolina, querosene e diesel. O catalisador suportado por sua vez, teve um menor craqueamento, foi o mais seletivo a alcenos e dentre dos oxigenados, álcoois.

A conversão de resíduos oleosos através da hidropirólise possui um grande potencial de aplicação na indústria, contribuindo para a redução de resíduos, a diversificação da matriz energética, a mitigação das emissões de gases de efeito estufa de origem fóssil, promoção da economia circular e a sustentabilidade.

## Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP, em especial ao PRH30.1 da UFPE, pelo apoio financeiro, à empresa Lógica Ambiental pelo fornecimento do resíduo oleoso e ao LITPEG-UFPE.

## Referências

1. D. Chiaramonti, *Energy Procedia* **2019,** *158*, 1202-1207.
2. A.R.T. Cardoso; N.M. Conrado; M.C. Krause; T.R. Bjerk; L.C. Krause; E.B. Camarão, *J. Environ. Chem. Eng*. **2019,** *7*, 102970.
3. M.Z. Stummann; M. Høj; J. Gabrielsen; L.R. Clausen; P.A. Jensen; A.D.A. Jensen, *Renewable Sustainable Energy Rev*. **2021,** *143*, 110960.
4. S. Oh; J.H. Lee; I.G. Choi; J.W. Choi, *Renew. Energ*. **2020,** *149*, 1-10.
5. F.L. Resende, *Catal. Today,* **2016,** *269*, 148-155.
6. N. Hongloi, P. Prapainainar, C. Prapainainar, *J. Mol. Catal.* **2022,** *523,* 111696.
7. S. Arias; Y.E Licea; L.A. Palacio; A.C. Faro Jr, *Catal. Today,* **2013,** *213*, 198-205.
8. S. Arias; J.F. González; L.V. Sousa; C.B. Barbosa; A.O.S. Silva; R. Fréty; J.G.A. Pacheco, *Catal. Today*, **2021**, *381,* 171.
9. M. Thommes; K. Kaneko; A.V. Neimark; J.P. Olivier; F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol; K.S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015,** *87*, 1051-1069.
10. S. Arias; D.P. Vascocelos; D.D.O Libório; J.F. Gonzalez; A.G. Câmara; C.M. Barbosa; R. Fréty; J. G. A. Pacheco, *Mol. Catal.* **2022,** *529,* 112554.
11. A. Kubátová; J. Št’ávová; W.S. Seames; Y. Luo; S.M. Sadrameli; M.J. Linnen; G.V. Baglayeva; I.P. Smoliakova; E.I. Kozliak, *Energ. Fuel.* **2012,** *26*, 672-685.