

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Micropirólise catalítica de óleo de soja para produção de combustíveis avançados

AUTORES:

Juan Felipe González Alba
Santiago Arias
Roger Frèty
Luiz Stragevitch
Florival Rodrigues de Carvalho
Celmy M.B.M. Barbosa
José Geraldo A. Pacheco

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

MICROPIRÓLISE CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS AVANÇADOS

Resumo

Neste estudo, exploramos a utilização de óleos vegetais, especificamente o óleo de soja, como uma fonte sustentável e renovável para a produção de biocombustíveis por meio da micropirólise rápida como estratégia ecológica e eficiente. Esta abordagem se alinha com a transição energética global para tecnologias de baixo carbono as quais visam reduzir a pegada de carbono. Esta reação foi estudada em um *μ-Reactor Tandem* da Frontier Laboratories modelo Rx-3050TR, acoplado a um CG/MS Shimadzu modelo QP2020 Plus, na condição de 600°C por 18 segundos, utilizando aproximadamente 200 µg de amostra para o óleo de soja puro e 1200 µg para a mistura óxido misto: óleo, mistura esta que foi preparada mantendo a proporção mássica 5:1. Assim, foram utilizados como catalisadores, dois óxidos mistos obtidos de hidrotalcita com formulação $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}(\text{OH})_2(\text{TA})_{0,4}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}_{0,7}(\text{OH})_2(\text{TA})_{0,35}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ (em que TA representa o ácido tereftálico, que age como ânion de compensação) seguindo o método de coprecipitação a pH controlado (6,5). O desempenho dos catalisadores foi avaliado com base na seletividade dos produtos resultantes, usando a base de dados da NIST para identificação dos compostos e um critério de similaridade $\geq 85\%$. Diferentes técnicas foram usadas na caracterização dos materiais, como análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X, Fluorescência de Raios X, Redução a Temperatura Programada (TPR- H_2) e Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD- NH_3) e Adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C. Os catalisadores demonstraram aspectos importantes para a eficiente conversão de óleo em hidrocarbonetos como são: uma maior capacidade de craqueamento ($>20\%$), uma maior formação de hidrocarbonetos ($>50\%$) e de alcanos ($\sim 30\%$) quando comparado com a pirólise não catalítica do óleo de soja. Foi observado que os alcenos são os principais hidrocarbonetos tanto na pirólise não catalítica quanto na catalítica, sendo favorecida a faixa da gasolina (C5-C9). Além disso, houve um aumento na produção de compostos aromáticos com o uso dos catalisadores. Esses resultados indicam o potencial desta rota para o desenvolvimento de tecnologias avançadas e sustentáveis para a produção de biocombustíveis avançados, contribuindo para a transição energética e a adoção de tecnologias de baixo carbono.

Palavras-chave: combustíveis avançados, pirólise, catalisadores bifuncionais.

Abstract

In this study, we explore the use of vegetable oils, specifically soybean oil, as a sustainable and renewable source for the production of biofuels through fast micropyrolysis as an ecological and efficient strategy. This approach aligns with the global energy transition towards low-carbon technologies aimed at reducing the carbon footprint. We investigated this reaction using a *μ-Reactor Tandem* from Frontier Laboratories (model Rx-3050TR) coupled with a CG/MS Shimadzu (model QP2020 Plus) at 600°C for 18 seconds. Approximately 200 µg of pure soybean oil and 1200 µg of a mixed oxide:oil blend were used, maintaining a mass ratio of 5:1. As catalysts, we employed two mixed oxides derived from hydrotalcite: $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}(\text{OH})_2(\text{TA})_{0,4}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ and $\text{Ni}_{0,20}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}_{0,7}(\text{OH})_2(\text{TA})_{0,35}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ (where TA represents terephthalic acid, acting as a compensating anion). These catalysts were synthesized via controlled pH coprecipitation (pH 6.5). We evaluated their performance based on product selectivity, using the NIST database for compound identification and a similarity criterion of $\geq 85\%$. Various techniques were employed for material characterization, including thermogravimetric analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, temperature-programmed reduction (TPR- H_2), temperature-programmed desorption

of ammonia (TPD-NH₃), and N₂ adsorption/desorption at -196°C. The catalysts exhibited key features for efficient oil-to-hydrocarbon conversion, including enhanced cracking capacity (>20%), increased hydrocarbon formation (>50%), and alkane production (~30%) compared to conventional pyrolysis. It has been observed that alkenes are the primary hydrocarbons in both non-catalytic and catalytic pyrolysis, favoring the gasoline range (C₅-C₉). Additionally, there was an increase in the production of aromatic compounds with the use of catalysts. These results indicate the potential of this route for the development of advanced and sustainable technologies for the production of advanced biofuels, contributing to the energy transition and the adoption of low-carbon technologies.

Keywords: advanced fuels, pyrolysis, bifunctional catalysts.

Introdução

No contexto das mudanças climáticas globais, a redução das emissões de gases de efeito estufa tornou-se uma prioridade incontestável, impulsionando a adoção de tecnologias de baixo carbono, como pode ser o aproveitamento de óleos vegetais para produção de combustíveis avançados (Hájek, M. *et al.* 2021). Nesse cenário, os combustíveis avançados ganham destaque devido ao seu potencial para diminuir a pegada de carbono (Tanzil *et al.* 2021). Dentre as matérias-primas disponíveis para a produção de biocombustíveis, o óleo de soja se destaca por sua abundância e composição favorável, tornando-se um candidato promissor para a geração de combustíveis avançados. Além disso, tecnologias inovadoras, como a pirólise rápida, que envolve a decomposição térmica e química da biomassa em um ambiente isento de oxigênio, estão sendo desenvolvidas para a produção eficiente de biocombustíveis. Para aprimorar a qualidade desses biocombustíveis, processos como a desoxigenação com catalisadores específicos, estão sendo amplamente investigados, visando melhorar a estabilidade térmica e aumentar a densidade energética (Gousi *et al.* 2020). Esses avanços não apenas contribuem para a sustentabilidade, mas também se alinham com a transição energética global. Assim, neste estudo, tem-se como objetivo, sintetizar e caracterizar catalisadores do tipo óxido misto NiAl e NiZnAl, materiais estes de baixo custo, versáteis e de área superficial significativa. Estes catalisadores são obtidos de hidróxidos duplos lamelares (HDL ou hidrotalcita), e será avaliado seu efeito na pirólise catalítica do óleo de soja comercial, para a produção de combustíveis avançados.

Metodologia

• Síntese dos hidróxidos duplos lamelares e obtenção dos óxidos mistos

Foram sintetizados dois hidróxidos duplos lamelares (HDL): NiAl e NiAlZn (relação molar Ni:Al 0.2:0.8 e Ni:Zn:Al 0.2:0.1:0.7 respectivamente), seguindo o método de coprecipitação a pH controlado (Figura 1). O catalisador foi obtido por calcinação dos HDL a 600 °C a 10°C.min⁻¹ durante 3 horas.



Figura 1. Método de obtenção dos catalisadores de tipo óxido misto a partir de hidróxidos duplos lamelares.

- **Caracterização físico-química dos materiais: hidróxidos duplos lamelares e óxidos mistos.**

Os materiais foram caracterizados quanto a sua composição química via EDX (Rigaku NEX DE), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Bruker TENSOR 27), análise estrutural via DRX (Rigaku Smartlab SE), análise termogravimétrica (Netzsch STA 449 F3), redução por temperatura programada (Micromeritics Chemisorb 2720), dessorção à temperatura programada de amônia (Termolab Equipamentos SAMP3) e análise textural por adsorção/dessorção de N₂ (Micromeritics ASAP 2020).

- **Impregnação do óleo de soja (SBO) nos catalisadores NiAl e NiZnAl e testes de pirólise.**

O óleo de soja comercial (SBO) foi impregnado nos óxidos mantendo a relação mássica de 5:1 óxido:SBO. Os testes de pirólise rápida foram realizados a 600 °C por 18 segundos em um μ -Reactor Frontier Tandem modelo Rx-3050TR acoplado a um CG/MS Shimadzu QP2020 utilizando aproximadamente 200 μ g para o SBO puro e 1200 μ g para a mistura SBO/óxido (Figura 2) dentro de um cadinho de aço inox de 80 μ L de capacidade. Foi utilizada uma coluna SH-Rtx-5 de 60m $\times$ 0,25mm $\times$ 0,25 μ m e o modo de varredura na faixa de 40–400 m/z. A identificação de compostos foi realizada por comparação com a base de dados NIST, com similaridade $\geq$ 85% (Arias *et al.* 2022). Todos os testes de pirólise foram realizados em duplicata.

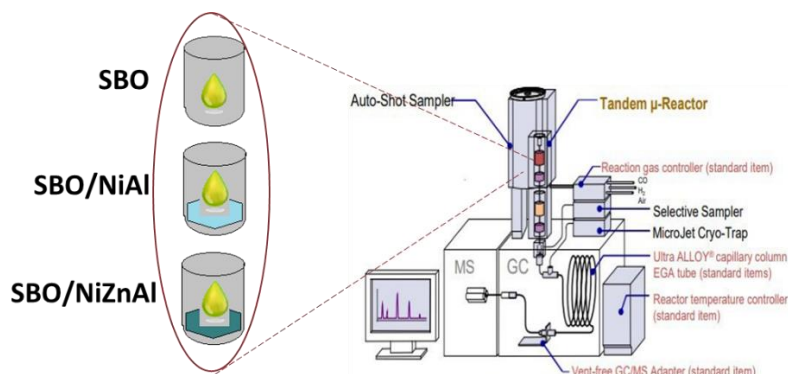


Figura 2. Ilustração do óleo puro e adsorvido nos catalisadores junto com a montagem do μ -Reactor Frontier Tandem modelo Rx-3050TR

Resultados e Discussão

- **Caracterização físico-química dos materiais: hidróxidos duplos lamelares**

A partir da análise de difração por raios-X dos materiais sintetizados (Figura 3, esquerda), confirmou-se a formação de hidróxidos duplos lamelares, já que os materiais apresentaram picos e intensidades característicos deste tipo de materiais: $2\theta \approx (6,4^\circ ; 12,7^\circ ; 19,0^\circ ; 25,6^\circ ; 63,0^\circ)$, referentes aos planos: 003, 006, 009, 0012, 110. No entanto, devido ao alto teor de Al na formulação dos materiais, em $2\theta \approx 21^\circ$ houve o aparecimento de uma fase diferente em baixa quantidade ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Em $2\theta \approx 62^\circ$, devido à inserção de Zn, o plano cristalográfico (110) é influenciado pela composição/quantidade dos cátions e do raio catiônico (Arias *et al.* 2013).

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos HDL, foi realizada a análise termogravimétrica dos materiais em ar sintético, onde são apresentadas as curvas de perda de massa com a sua primeira derivada (TG/DTG, Figura 3, centro), sendo observados três eventos de perda

de massa na faixa de 50°C a 550°C: Um primeiro evento (50-150°C), referente à saída da água adsorvida e interlamelar da estrutura do HDL. Um segundo evento (150 a 350 °C) referente ao processo de desidroxilação interlamelar e um terceiro evento (> 300°C), associado à decomposição do ânion tereftalato e consequente colapso da estrutura da HDL. Assim, foi determinada a condição de temperatura de calcinação dos materiais: 600°C, durante 3 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Por último, os materiais foram analisados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Figura 3, direita), onde comprova-se a incorporação da água e das hidroxilas tanto no espaço interlamelar como nas lamelas (3600 a 3000 cm^{-1}), assim como também, confirmou-se a presença do ânion tereftalato como ânion de compensação, devido à presença das bandas características (1550 e 1390 cm^{-1}) correspondentes aos modos vibracionais simétricos e antissimétricos do grupo carboxila, onde também em 820 e 743 cm^{-1} encontram-se bandas atribuídas ao anel de Benzeno presente no ânion tereftalato (Arias *et al.* 2018).

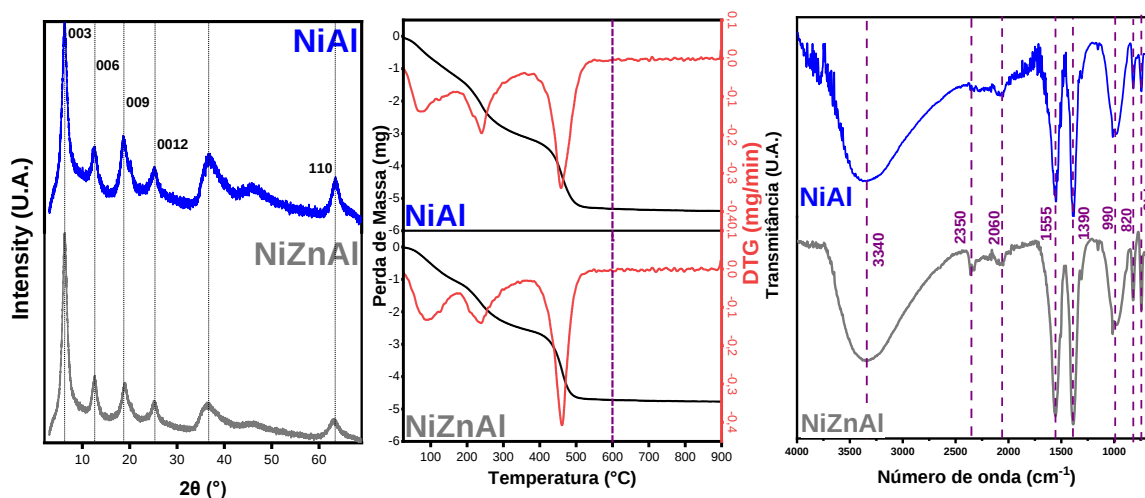


Figura 3. Resultados da caracterização por DRX, TG e FTIR para os HDL NiAl e NiZnAl.

• Caracterização físico-química dos óxidos mistos NiAl e NiZnAl

Na tabela 1 estão apresentados os resultados da análise elementar dos metais Ni, Al e Zn, presentes nos óxidos mistos, obtidos por fluorescência de raios-X por energia dispersiva. Os resultados mostram ao Al como o metal de maior teor, no entanto, não foi atingido o valor teórico desejado de incorporação de Al (0,80 e 0,70) devido a possíveis impedimentos de tamanho e carga nas lamelas e no espaço intralamelar. É de destacar que a quantidade de Ni foi igual para os dois materiais (0,22), como desejado na formulação, no entanto, um pouco longe do valor teórico desejado (0,20). Comprovou-se também a incorporação satisfatória do Zn na estrutura do catalisador, com uma porcentagem próxima ao valor desejado (0,10).

Tabela 1. Composição elementar dos catalisadores por fluorescência de raios-X.

Elemento	NiAl	NiZnAl
Al	0,78	0,67
Ni	0,22	0,22
Zn	0,00	0,11

Na tabela 2, encontram-se os valores determinados dos principais parâmetros texturais para os óxidos mistos NiAl e NiZnAl (figura 4, esquerda), destacando-se o valor de área superficial para materiais deste tipo e o efeito da incorporação do Zn na estrutura do catalisador, afetando a formação dos poros, especialmente na faixa de 60 a 250 Å, fato observado na distribuição de tamanho de poros na figura 4 (direita). Isto se reflete nos menores valores de área superficial e volume total de poros e em um maior valor de diâmetro médio de poros. Os catalisadores NiAl e NiZnAl, apresentaram ciclos de histerese de tipo H3, típicos de materiais predominantemente mesoporosos, com poros no formato de fenda (Thommes *et al.* 2015).

Tabela 2. Principais parâmetros texturais para os óxidos mistos NiAl e NiZnAl.

Propriedade /Material	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume Total Poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (nm) [4V/A]
NiAl	254	0,77	12,1
NiZnAl	220	0,74	13,5

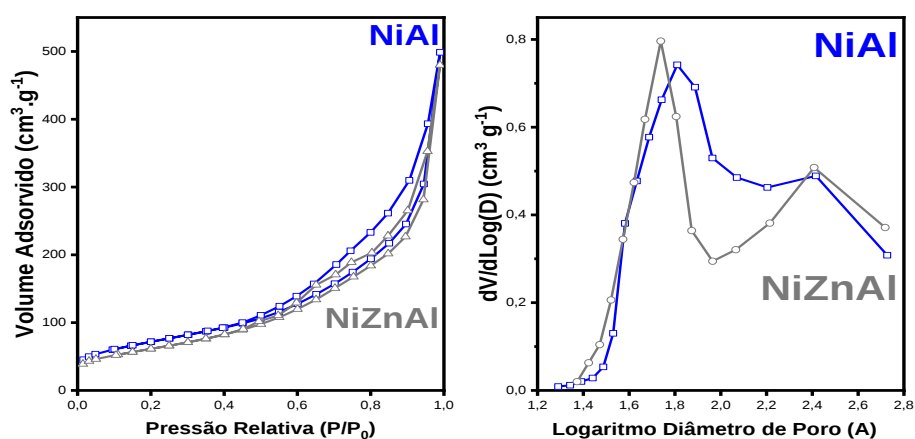


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C e a distribuição de tamanho de poro (BJH-Dessorção) para os óxidos mistos NiAl e NiZnAl.

A partir da caracterização por difração de raios-X dos catalisadores, foram encontradas fases - maioritariamente- do tipo espinélio NiAl₂O₄ e ZnAl₂O₄ (Figura 5, esquerda), devido ao alto teor de Al nos materiais, fato já constatado por fluorescência de raios-X. Ao observar o perfil do TPR-H₂ dos materiais (Figura 5, centro), é possível observar o efeito da interação do Zn com o Ni e o Al: aumentando a redutibilidade do material NiZnAl quando comparado com o NiAl, melhorando a dispersão do Ni, já que a baixa temperatura, não foi observado mais o pico de redução de NiO (115°C). Ao analisar o perfil de TPD-NH₃ (Figura 5, direita), observa-se uma diminuição na acidez de aproximadamente 34%, ao comparar as áreas do perfil, normalizadas estas pela massa da amostra. Esta variação na acidez está relacionada diretamente com a diminuição dos sítios ácidos considerados de força média/alta, na faixa de temperatura acima dos 403 °C, o que pode estar atribuído à diminuição do teor de Al dos materiais.

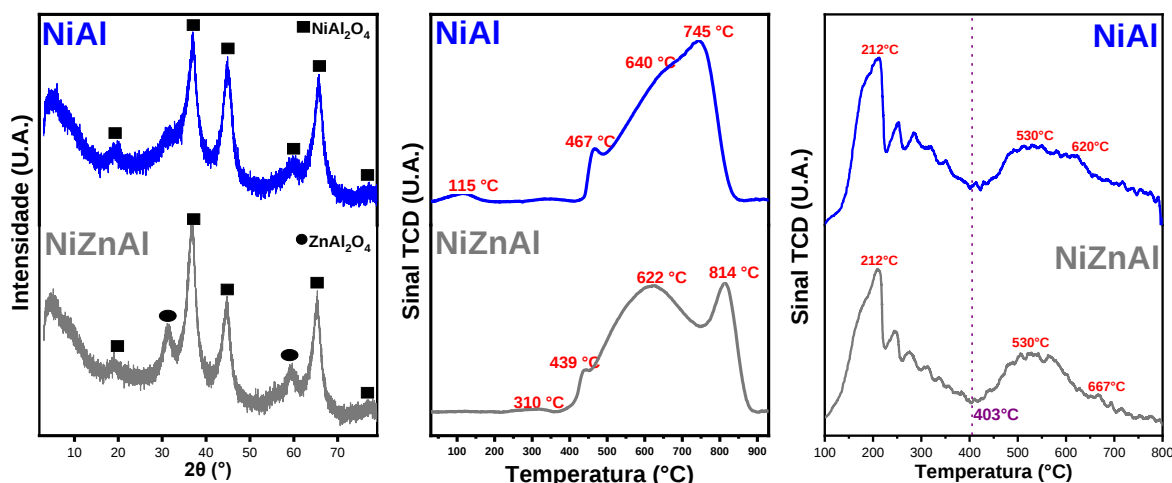


Figura 5. Resultados da caracterização por DRX, TPR e TPD-NH₃ para os óxidos mistos NiAl e NiZnAl.

- **Pirólise rápida e catalítica do SBO com catalisadores tipo óxido misto NiAl e NiZnAl: Efeito dos catalisadores no rendimento, seletividade e distribuição de produtos.**

Ao analisar os cromatogramas da pirólise rápida e catalítica do óleo de soja (SBO) com os catalisadores NiAl e NiZnAl, observa-se o aumento da geração dos produtos da reação, relacionado com a área total, sendo observado um aumento de, aproximadamente, 20% na área total dos produtos, sendo calculado como indica a equação 1:

$$\text{Aumento no craqueamento} = \left(\frac{\text{Área pirólise catalítica} - \text{Área pirólise rápida}}{\text{Área pirólise rápida}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

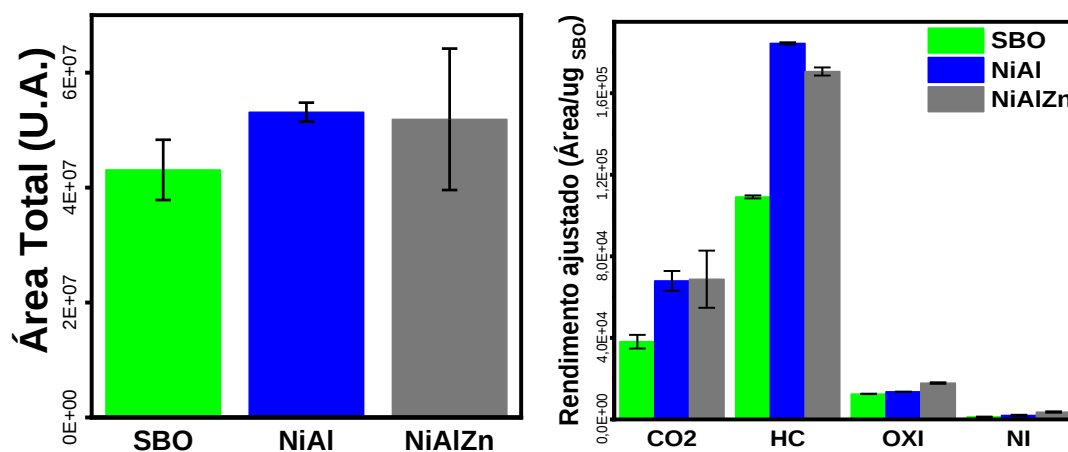


Figura 6. Área total média dos produtos obtidos na pirólise rápida e catalítica do SBO.

Os produtos da pirólise são classificados em quatro (4) principais grupos: CO₂, HC (Hidrocarbonetos), OXI (Compostos Oxigenados) e NI (Não identificados, com similaridade < 85%). Assim, ao analisar o rendimento ajustado (área/massa de SBO) observamos um comportamento diferente (Figura 6 direita): os catalisadores tiveram um efeito positivo na formação de produtos, especialmente hidrocarbonetos (>50%), no entanto, existe também um aumento na

quantidade de CO₂ e compostos oxigenados. Isto está relacionado com o aumento do rendimento da reação, mencionado anteriormente, mas o catalisador NiZnAl gera um pouco mais de oxigenados e menos hidrocarbonetos do que o NiAl.

Os hidrocarbonetos foram classificados em quatro grupos: Alcanos, Alcenos (Mono e Poli), e Aromáticos (Figura 7, esquerda): Ao analisar a formação de hidrocarbonetos, observa-se que o principal grupo de hidrocarbonetos formados são os alcenos e percebe-se o efeito do catalisador: diminuição de poli alcenos e aumento de aromáticos, sendo este efeito determinado também pelo teor de Al, já que o material NiAl, que é mais ácido, promoveu maior formação de alcanos (~30% quando comparado com a pirólise rápida de SBO), evidenciado na diminuição comparativa com NiZnAl no tocante à formação de monoalcenos. Já em relação à distribuição de carbonos (figura 7, direita), a faixa mais favorecida foi a de (C5-C9), no entanto, observa-se que o catalisador NiZnAl influenciou na formação de uma fração mais leve de hidrocarbonetos, enquanto que NiAl favoreceu a faixa mais pesada (C10 até C17), quando comparado com a pirólise rápida.

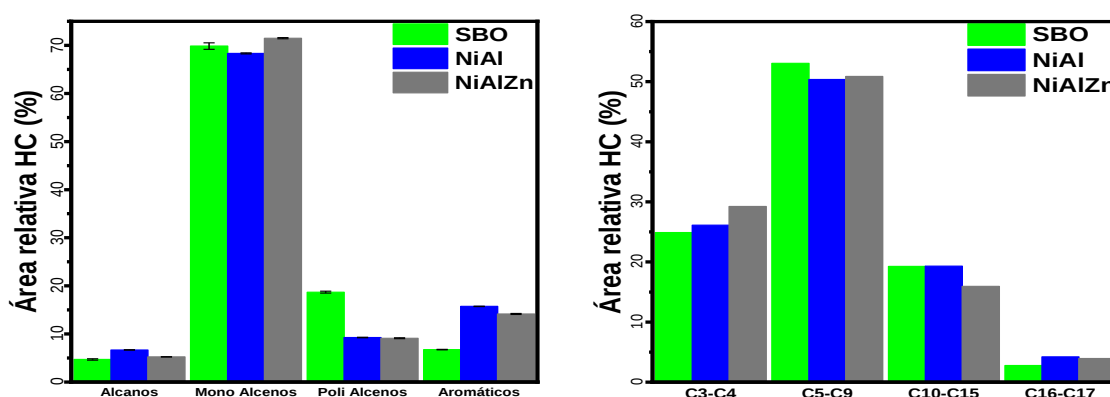


Figura 7. Distribuição de hidrocarbonetos e número de Carbonos dos produtos da pirólise rápida e catalítica do SBO.

Conclusões

Foram sintetizados satisfatoriamente, hidróxidos duplos lamelares (HDL) com formulação NiAl e NiZnAl e usados como precursores para a obtenção de óxidos mistos, materiais estes testados como catalisadores na micropirólise catalítica de óleo de soja. Após a caracterização tanto dos catalisadores como dos produtos obtidos da reação, foi possível observar o efeito da formulação tanto nas propriedades físico-químicas dos materiais como no rendimento e seletividade dos produtos da reação testada de micropirólise de óleo de soja, ao promover reações de craqueamento e influenciando também a distribuição de hidrocarbonetos, especialmente nas parafinas e aromáticos. Esta abordagem demonstrou potencial significativo na produção de combustíveis avançados, alinhando-se com as metas de desenvolvimento sustentável e a transição para tecnologias de baixo carbono.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelos recursos financeiros, mediante o Projeto N°408063/2022- 0.

Referências Bibliográficas

- ARIAS, S.; EON, J. G.; SAN GIL, R. A.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A., & FARO, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 6, p. 2084-2093, 2013.
- ARIAS, S.; SOUDA, L.V.; BARBOSA, C.B.M.; SILVA, A.I.S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J.G.A. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. **Applied Clay Science** v.166 p. 137–145, 2018.
- ARIAS, S.; VASCONCELOS, D.P.; LIBÓRIO D.D.O.; GONZALEZ J.F.; CÂMARA A.G.; BARBOSA C.M.B.M.; FRÉTY R.; PACHECO J.G.A. Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. **Molecular Catalysis**, 2022, v. 529, p. 112554.
- GOUSI, M.; KORDOULI E.; BOURIKAS K.; SIMIANAKIS E.; LADAS S.; PANNAGIOTOU G.D.; KORDULIS C.; LYCOURGHOTIS A. Green diesel production over nickel-alumina nanostructured catalysts promoted by zinc. **Catalysis today**, 2020, v. 355, p. 903-909.
- HÁJEK, M.; VÁVRA A.; CARMONA H.D.P.; KOCÍK J. The catalyzed transformation of vegetable oils or animal fats to biofuel and bio-lubricants: A review. **Catalysts**, 2021, v. 11, p. 1118.
- TANZIL, A.H.; BRANDT K.; ZHANG X.; WOLCOTT M.; STOCKLE C.; GARCIA-PEREZ M. Production of sustainable aviation fuel in petroleum refineries: evaluation of new bio-refinery concepts. **Frontiers in Energy Research**, 2021, v. 9.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.