

HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE GIRASSOL E ÁCIDOS GRAXOS
EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPOSTADO EM ALUMINA

Leandro Alves de Sousa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

José Luiz Zotin

Rio de Janeiro
Agosto de 2013

HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE GIRASSOL E ÁCIDOS GRAXOS
EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA

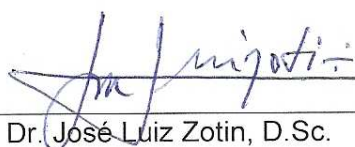
Leandro Alves de Sousa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:



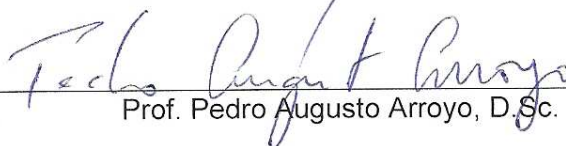
Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.



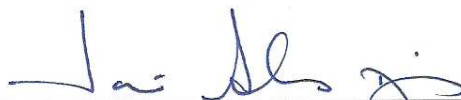
Dr. José Luiz Zotin, D.Sc.



Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.



Prof. Pedro Augusto Arroyo, D.Sc.



Prof. José Alves Dias, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2013

Sousa, Leandro Alves de

Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina / Leandro Alves de Sousa – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013

VIII, 162 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
José Luiz Zotin

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 138-152.

1. Hidrotratamento. 2. Ácidos graxos. 3. Carbeto de molibdênio. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE GIRASSOL E ÁCIDOS GRAXOS EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPOSTADO EM ALUMINA

Leandro Alves de Sousa

Agosto/2013

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
José Luis Zotin

Programa: Engenharia Química

O principal objetivo desta tese foi verificar o efeito da variação das condições reacionais na hidrodessoxigenação (HDO) de moléculas modelo de ácidos graxos (esteárico e oléico), utilizando como catalisador β -Mo₂C/Al₂O₃, bem como propor rotas de reação. O catalisador foi sintetizado *in situ* empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC) de uma amostra 20 % (m/m) MoO₃/Al₂O₃ preparada por impregnação ao ponto úmido. No TPC utilizou-se uma mistura carburante 20 % (v/v) CH₄/H₂ e temperaturas de síntese de 650, 700 e 750 °C / 2 h. As técnicas de caracterização empregadas (fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N₂ a 77 K, quimissorção de CO e dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)) permitiram determinar o teor real de molibdênio, confirmar a obtenção do β -Mo₂C/Al₂O₃, quantificar o número de sítios disponíveis, além de constatar a existência de tipos de sítios distintos. As técnicas de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) e TPD do ácido 2-propenóico foram empregadas como forma de elucidar a rota de reação que ocorre na transformação dos ácidos provenientes da pirólise dos óleos vegetais. O β -Mo₂C/Al₂O₃ foi avaliado na reação de hidrotreamento do óleo de girassol e os resultados indicaram que nas condições empregadas (T = 360 °C e P = 50 bar) houve a formação seletiva de hidrocarbonetos n-C₁₈. Nas reações de HDO dos ácidos oléico e esteárico, em diferentes condições reacionais, o principal produto foi o n-C₁₈, permitindo concluir que a reação ocorreu via hidrogenação da carboxila com pequena contribuição das rotas de descarboxilação e descarbonilação. O β -Mo₂C/Al₂O₃ sintetizado a 650 °C / 2h apresentou, nas mesmas condições de reação, um desempenho superior às amostras obtidas a 700 e 750 °C / 2h.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

HYDROTREATING SUNFLOWER OIL AND FATTY ACIDS USING
ALUMINA-SUPPORTED MOLYBDENUM CARBIDE

Leandro Alves de Sousa

Agosto/2013

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
José Luiz Zotin

Department: Chemical Engineering

The main objective of this thesis was to investigate the effect of the variation of the reaction conditions in the hydrodeoxygenation (HDO) of fatty acids model molecules (stearic and oleic), using β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as catalyst as well as to propose reaction routes. The catalyst was synthesized *in situ* by means of Temperature-Programmed Carburization (TPC) of a 20 % (w/w) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample prepared by the incipient wetness impregnation. For the TPC a 20 % (v/v) CH_4/H_2 gas mixture was employed and 650, 700 and 750 °C / 2 h as synthesis temperatures. Characterization was performed using several techniques such as X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), N_2 physisorption at 77 K, CO chemisorption and Temperature-Programmed Desorption of CO (CO TPD). By using these techniques it was possible to determine the real concentration of molybdenum, to confirm carbide formation, quantify the number of sites available, and verify the existence of different types of sites. By coupling Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and the 2-propenoic acid TPD it was possible to propose a reaction route by which the fatty acids originated from the pyrolysis of the vegetable oils are transformed into n-alkanes. The catalyst was evaluated in the sunflower oil hydrotreating and the obtained results indicate that for the employed conditions ($T = 360$ °C and $P = 50$ bar) there was the selective formation of n- C_{18} hydrocarbons. In the HDO reactions of oleic and stearic acids, in different reaction conditions, the main product was n- C_{18} , allowing to conclude that the reaction occurred via hydrogenation of carboxylic group with small contribution from the decarboxylation and decarbonylation routes. The β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ synthesized at 650 °C / 2h presented, for the same reaction conditions, a performance superior than those observed for the samples synthesized 700 and 750 °C / 2h.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Ácidos graxos.....	6
2.2 Triacilgliceróis.....	9
2.3 Ocorrência e caracterização de óleos e gorduras.....	10
2.4 Utilização direta de óleos vegetais como combustível.....	12
2.4.1 Microemulsificação.....	14
2.4.2 Craqueamento térmico (pirólise).....	14
2.4.3 Transesterificação de óleos vegetais.....	19
2.4.3.1 A questão do glicerol.....	20
2.5 Hidrotratamento (HDT).....	21
2.5.1 Aplicação do processo de HDT na obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais.....	22
2.5.1.1 Catalisadores, suportes e condições de reação.....	32
2.5.2 Estudo cinético da reação de hidrodessoxigenação (HDO) de ácidos graxos e triacilglicerídeos.....	36
2.6 Utilização de carbetos de metais de transição em reações de HDT.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Materiais utilizados.....	47
3.1.1 Gases.....	47
3.1.2 Reagentes.....	47
3.1.3 Padrões cromatográficos.....	48
3.2 Metodologia experimental.....	49
3.2.1 Unidade experimental.....	49
3.2.2 Síntese do precursor do carbeto.....	50
3.2.3 Síntese do β -Mo ₂ C suportado.....	51
3.2.4 Caracterização.....	52
3.2.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	52
3.2.4.2 Difractometria de Raios X (DRX).....	53

3.2.4.3 Fisissorção de N ₂	53
3.2.4.4 Quimissorção de CO.....	55
3.2.4.5 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD)...	57
3.2.4.6 Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	57
3.2.4.6.1 Corrente de He.....	60
3.2.4.6.2 Corrente de H ₂	61
3.2.4.7 Dessorção do ácido 2-propenóico à temperatura programada (TPD do ácido 2-propenóico).....	61
3.2.5 Testes catalíticos.....	62
3.2.5.1 Unidade de hidrotreatamento.....	62
3.2.5.2 Reação de hidrodessoxigenação.....	64
3.2.5.3 Análises cromatográficas.....	67
3.2.5.3.1 Análise dos produtos líquidos da reação com os ácidos graxos.....	68
3.2.5.3.2 Análise dos produtos líquidos da reação com o óleo de girassol.....	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.1 Precursor do carbeto.....	72
4.1.1 Caracterização do precursor.....	72
4.1.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	72
4.1.1.2 Fisissorção de N ₂	73
4.1.1.3 Difractometria de Raios X (DRX).....	73
4.2 Síntese do carbeto.....	75
4.2.1 Carburação a diferentes temperaturas.....	75
4.2.2 Caracterização do carbeto.....	78
4.2.2.1 Fisissorção de N ₂	78
4.2.2.2 Difractometria de Raios X (DRX).....	79
4.2.2.3 Quimissorção de CO.....	80
4.2.2.4 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD)...	81
4.3 Avaliação catalítica.....	86
4.3.1 Testes catalíticos com o óleo de girassol (OG).....	86
4.3.1.1 Teste em branco com SiC.....	87
4.3.1.2 Teste em branco com Al ₂ O ₃	90
4.3.1.3 Teste catalítico com β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	92

4.3.2 Testes catalíticos com ácido oléico (AO).....	95
4.3.2.1 Avaliação dos catalisadores sintetizados a diferentes temperaturas.....	95
4.3.2.2 Influência da temperatura e da pressão de hidrogênio.	99
4.3.2.3 Influência da variação do tempo espacial (W/F_{A0}).....	104
4.3.2.4 Influência da concentração da carga reacional.....	105
4.3.2.5 Distribuição dos produtos da reação com ácido oléico.	107
4.3.3 Testes catalíticos com ácido esteárico (AE).....	117
4.3.4 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	122
4.3.5 Dessorção do ácido 2-propenóico à temperatura programada....	129
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	136
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
APÊNDICE A: Determinação das condições de reação para o regime de escoamento do tipo “ <i>trickle-flow</i> ”.....	153
APÊNDICE B: Análises cromatográficas.....	155
B.1 Cromatogramas típicos da carga e dos produtos da reação de hidrodesoxigenação do ácido oléico.....	155
B.2 Cromatogramas típicos da carga e dos produtos da reação de hidrodesoxigenação do ácido esteárico.....	156
B.3 Cromatogramas típicos da carga e dos produtos da reação de hidrodesoxigenação do óleo de girassol.....	157
B.4 Curvas de calibração.....	158
B.4.1 Curva de calibração para o ácido oléico.....	158
B.4.2 Curva de calibração para o ácido esteárico.....	159
B.4.3 Curva de calibração para o óleo de girassol.....	160
APÊNDICE C: Avaliação difusional.....	161

CAPÍTULO 1

Introdução

Nas últimas décadas houve um aumento global no consumo de energia que ocorreu não só devido ao crescimento demográfico mundial, mas também pelo crescimento dos setores industrial e de transportes, principalmente nos chamados países em desenvolvimento. De fato, enquanto relatórios estatísticos mostram que a demanda por produtos derivados do petróleo tenha se estabilizado nos Estados Unidos e Europa, nos países do grupo BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) esta tende a aumentar ano a ano.

No cenário de referência do *International Energy Outlook* (EIA, 2010) o consumo mundial de energia, de acordo com as projeções, aumentará cerca de 1,4 % ao ano, totalizando cerca de 49 % até 2035, atingindo a marca de 739×10^{18} Joules, como pode ser verificado pela Figura 1.1 (IEO, 2010).

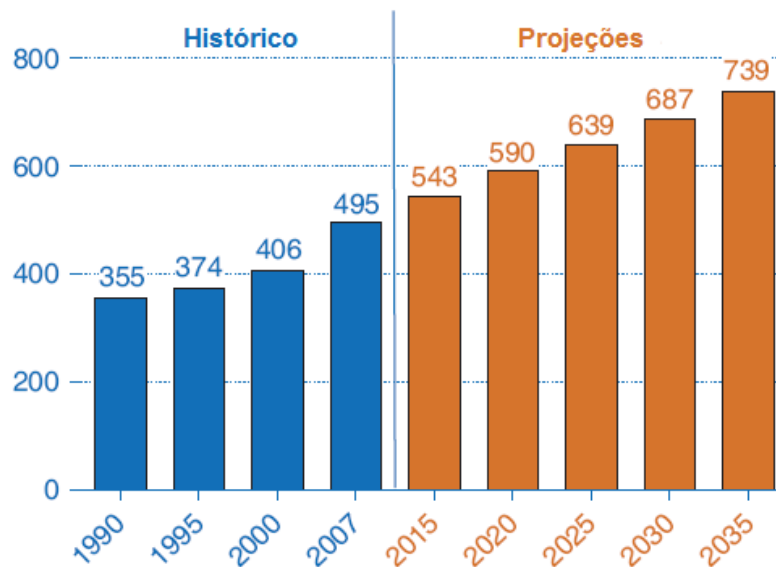


Figura 1.1 – Consumo mundial de energia, 1990 – 2035 em Joules ($\times 10^{18}$).
(Fonte: International Energy Outlook, July, 2010 – EIA).

O Brasil, país de dimensões continentais, é o maior consumidor de derivados de petróleo das Américas Central e do Sul, sendo que o segmento que mais consome é o de transportes (53 %) devido à primazia pelo transporte rodoviário (MME, 2010).

Além das crescentes preocupações no que concerne ao aumento do consumo dos derivados do petróleo e carvão, para gerar toda a energia necessária principalmente para os setores industriais e de transportes, existem aquelas referentes às questões ambientais que acabaram por impulsionar a criação de legislações mais severas. O CO₂, proveniente da queima de combustíveis fósseis, é um dos componentes dos gases do efeito estufa que geram maior preocupação devido às elevadas quantidades lançadas na atmosfera. Nesse sentido, a busca por fontes alternativas de energia que não contribuam para o agravamento do efeito estufa e de caráter renovável se faz necessária.

Atualmente, além do bio-etanol que é utilizado no Brasil para o transporte automotivo na forma pura ou misturado à gasolina, o biocombustível que já é bastante utilizado em diversos países, puro ou misturado ao petrodiesel, é o biodiesel. Esse biocombustível é obtido a partir do processo de transesterificação de triacilglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras) que reagem com álcool na presença de catalisadores básicos (KOH, NaOH, alcóxidos e etc.). Esse processo tem como desvantagem a produção de grandes quantidades de glicerol, causando impactos potenciais no mercado desse produto. A implantação de tal processo em países de dimensões continentais como, por exemplo, Brasil, Estados Unidos e China, está gerando uma enorme oferta de glicerol que o mercado já não consegue mais absorver, o que acaba causando principalmente problemas quanto à sua destinação. Ao mesmo tempo, para atender à grande demanda desse biocombustível, no caso da substituição em parte ou no todo pelos combustíveis fósseis, seria necessária a construção de novas plantas para produção, o que acarretaria em investimentos altamente dispendiosos (KNOTHE *et al.*, 2005).

Diversos estudos da literatura mostram que o processo de hidrotratamento (HDT) empregado em refinarias de todo o mundo pode ser utilizado para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel e da gasolina a partir de óleos vegetais puros ou misturados ao próprio diesel, utilizando catalisadores convencionais de hidrotratamento (NUNES *et al.*, 1986; GUSMÃO *et al.*, 1989; CRAIG *et al.*, 1991; STUMBORG *et al.*, 1996; HUBER *et al.*, 2007; ŠIMÁČEK *et al.*, 2009; DONNIS *et al.*, 2009; PRIECEL *et al.*, 2011).

O hidrotratamento de óleos vegetais já é uma realidade industrial. Empresas como a Neste Oil (NO – NExBTL Diesel, 2013), UOP (UOP – Green Diesel, 2013), Syntroleum (Syntroleum – Bio-Synfining, 2013), ConocoPhillips (CP – Heavy Oil, 2013) e PETROBRAS (Petrobras – H-Bio, 2012) possuem tecnologia para produção de biocombustíveis a partir do processamento de óleos vegetais puros (ou usados) ou misturados ao diesel empregando a tecnologia existente de hidrotratamento. Por exemplo, a Neste Oil afirma que o diesel obtido pelo processo NExBTL (*Next Generation Biomass To Liquid*), doravante chamado de *Hydrotreated Vegetable Oil* (HVO) é produzido em duas plantas de diesel renovável em Porvoo, Finlândia, totalizando uma capacidade de 170.000 t / ano bem como nas maiores refinarias de diesel renovável do mundo e da Europa localizadas em Singapura (800.000 t/a) e Roterdã (800.000 t/a), respectivamente. Diz ainda que em abril de 2010 disponibilizou num projeto piloto o chamado *Green 100 Diesel*, um combustível que é constituído 100% por HVO produzido pelo processo NExBTL, em três estações de serviço na grande Helsinque.

O HVO pode, de acordo com a propaganda das diversas companhias produtoras, ser misturado em qualquer proporção ao petrodiesel. Além disso, gera menores emissões de particulados, NO_x, CO e HC (até 80 % menos em comparação ao petrodiesel), não requer modificações na infraestrutura de distribuição ou de tecnologia veicular e pode ser estocado por longos períodos de tempo sem degradação das suas propriedades. Entretanto, LAPUERTA *et al.* (2011) ressaltam que quando comparado ao petrodiesel, o HVO apresenta algumas desvantagens como alto número de cetano (apresentando propensão à auto-ignição), baixa lubricidade e menor densidade energética. Estas desvantagens podem ser contornadas empregando-se um segundo estágio de tratamento: por exemplo, os n-alcenos formados no processo NExBTL são hidroisomerizados num segundo estágio empregando catalisadores a base de Pt (Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-5/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ ou Pt/SAPO-11/SiO₂) em temperaturas entre 200 – 500 °C e pressões na faixa de 7,0 MPa, atingindo especificações semelhantes às do petrodiesel (MONDAL *et al.*, 2008).

Apesar de ser possível, do ponto de vista técnico, fazer uso da infraestrutura existente em refinarias de todo o mundo para processar óleos vegetais visando à produção de biocombustíveis sem que haja a necessidade de grandes modificações ou alterações dos processos, há o problema do dilema “*comida x energia*” associado à geração de biocombustíveis de primeira geração. Entretanto, no caso do

hidrotratamento dos óleos vegetais esse dilema pode ser evitado já que óleos não destinados ao consumo humano ou óleos usados podem ser empregados no processo sem que ocorra perda de rendimento ou de qualidade dos produtos gerados.

Na maioria dos estudos em que foi avaliada a aplicação do processo de hidrotratamento a óleos vegetais, foram empregados ou catalisadores convencionais de HDT (NiMo/Al₂O₃ (NUNES *et al.*, 1986; GUSMÃO *et al.*, 1989; DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992; HUBER *et al.*, 2007; ŠIMÁČEK *et al.*, 2009; DONNIS *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2010; ŠIMÁČEK *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2011) e CoMo/Al₂O₃ (KUBIČKA *et al.*, 2009; SEBOS *et al.*, 2009; KRÁR *et al.*, 2010; KUBIČKA *et al.*, 2011)) ou catalisadores a base de metais nobres suportados (Pd (KIKHTYANIN *et al.*, 2010) e Pt (HANCŠÓK *et al.*, 2007; MURATA *et al.*, 2010; SOTELO-BOYÁS *et al.*, 2011)). Os catalisadores tradicionais de HDT são ativos na forma sulfetada e, portanto, necessitam que a carga alimentada possua uma quantidade suficiente de enxofre para que sua desativação não ocorra devido a uma possível dessulfetação. Como os óleos vegetais não possuem enxofre em sua composição, se forem utilizados puros na reação de HDT com o emprego de catalisadores convencionais, a adição de enxofre ao óleo se faz necessária para evitar uma provável desativação. Então, diante disso, seria desejável o desenvolvimento de catalisadores de hidrotratamento que sejam ativos na forma não sulfetada.

No final da década de 1980 e durante a década de 1990, o grupo de OYAMA publicou diversos trabalhos em que foi mostrado que carbetos de metais de transição são, em condições de operação semelhantes, tão ou mais ativos do que os catalisadores tradicionais de HDT (OYAMA *et al.*, 1988; SAJKOWSKI *et al.*, 1990; RAMANATHAN *et al.*, 1995; SAJKOWSKI *et al.*, 1996; DHANDAPANI *et al.*, 1998). Esse tipo de catalisador não necessita de enxofre para ser ativo e poderia, a princípio, ser empregado no hidrotratamento de óleos vegetais puros.

Um trabalho desenvolvido recentemente no NUCAT (SOUSA, 2009) mostrou que carbetos de molibdênio suportados em γ -alumina apresenta alta atividade para reações de hidrotratamento de óleos vegetais conduzindo principalmente à formação de hidrocarbonetos lineares pela reação de hidredesoxigenação dos ácidos graxos formados a partir do craqueamento térmico dos triacilglicerídeos. Um ponto realmente interessante quando o trabalho de SOUSA (2009) é comparado com os existentes na literatura e que fazem uso de sulfetos ou metais nobres é que enquanto que nestes últimos os ácidos graxos são transformados em alcanos por meio das reações de

descarbonilação e descarboxilação, no primeiro a reação parece ocorrer por hidrogenação da carboxila.

Apesar de o trabalho de SOUSA (2009) ter mostrado o grande potencial de utilização do carbeto de molibdênio suportado em alumina como catalisador no hidrotreamento de óleos vegetais, algumas questões mais fundamentais ainda permanecem em aberto como, por exemplo, a forma de adsorção dos ácidos graxos nos sítios ativos e a rota de reação.

Assim, os principais objetivos deste trabalho foram:

- Verificar o efeito da variação das condições reacionais (temperatura, pressão e velocidade espacial) na hidrodessoxigenação de ácidos graxos (provenientes do craqueamento térmico primário de óleos vegetais), empregando como moléculas modelo os ácidos esteárico e oléico;
- Identificar os produtos intermediários da reação de hidrodessoxigenação de ácidos graxos para a obtenção de hidrocarbonetos lineares, de forma a auxiliar na proposição de rotas reacionais;
- Utilizar o ácido 2-propenóico como molécula modelo nos experimentos de espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) como forma de auxiliar no entendimento dos processos de adsorção e reação que ocorrem no $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, correlacionando esses resultados com a distribuição dos produtos dos ácidos graxos, a fim de se confirmar as rotas reacionais propostas.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos com cadeias hidrocarbônicas que variam de comprimento. A definição mais ampla inclui cadeias de todos os comprimentos, porém, os ácidos graxos naturais são constituídos por cadeias entre 4 e 22 carbonos (C_4 a C_{22}), sendo que os ácidos graxos com cadeias contendo 18 átomos de carbono são os mais comuns em óleos e gorduras. Alguns ácidos graxos apresentam cadeias totalmente saturadas (sem ligações duplas); em outros, as cadeias contêm uma ou mais ligações duplas (GUNSTONE *et al.*, 2007).

As cadeias dos ácidos graxos de ocorrência mais freqüente (C_4 a C_{22}) apresentam número par de átomos de carbono. Isso é devido ao modo como esses ácidos são sintetizados, a qual envolve a condensação de unidades de acetato (dois átomos de carbono) (NELSON *et al.*, 2002).

De acordo com NELSON *et al.* (2002), o comprimento da cadeia dos ácidos graxos e o grau de insaturação influenciam fortemente em suas propriedades físicas. Por exemplo, os ácidos graxos saturados, contendo entre 12 e 24 átomos de carbono, possuem consistência de cera, enquanto que os ácidos insaturados com o mesmo comprimento de cadeia (C_{12} - C_{24}) são líquidos que apresentam uma consistência oleosa. Isso ocorre devido aos diferentes graus de empacotamento das moléculas que, por consequência, são caracterizadas por diferentes pontos de fusão (Tabela 2.1). A Figura 2.1 mostra a representação esquemática de ácidos graxos saturados e insaturados.

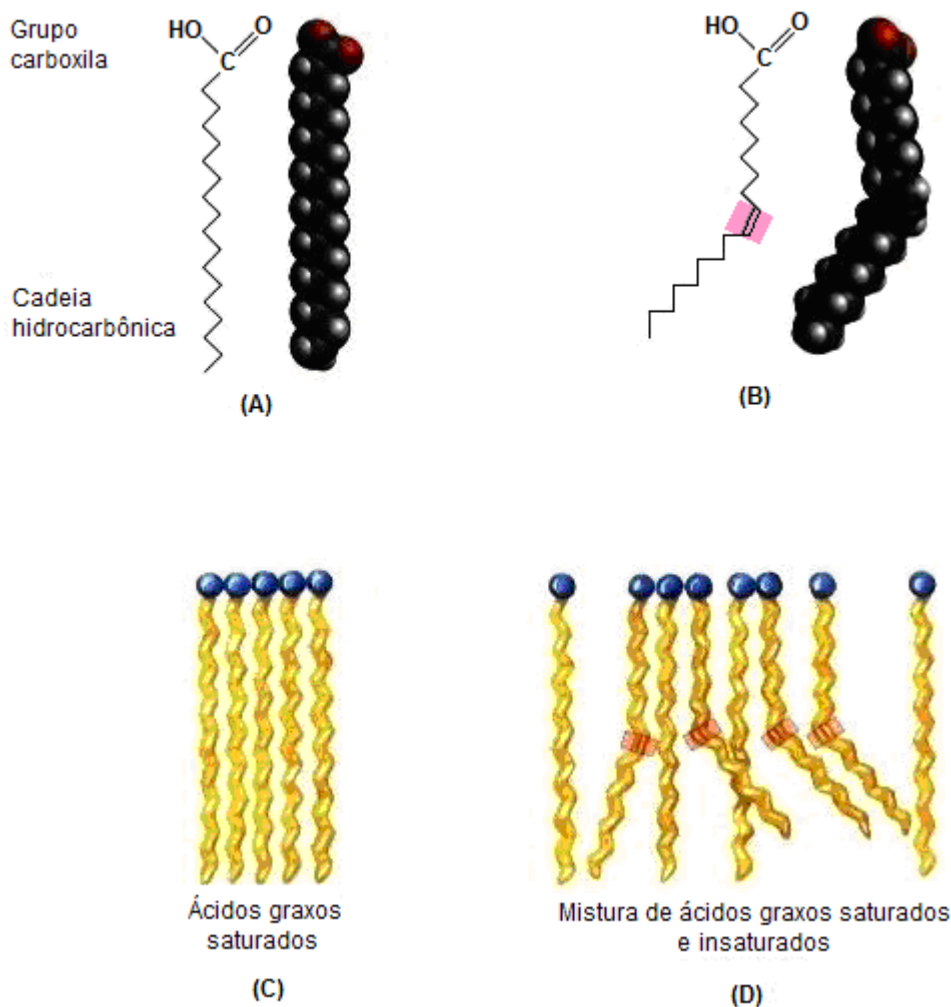


Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura dos ácidos graxos. Ácido esteárico (saturado) (A). Ácido oléico com a dupla ligação *cis* (sombreada em vermelho) (B). Ácidos graxos saturados, na forma estendida, mostrando o empacotamento das moléculas com interações hidrofóbicas (C). Mistura de ácidos graxos com a presença de ligações duplas, mostrando como estas interferem no empacotamento das moléculas (D) (*Adaptado de NELSON et al., 2002*).

Nos ácidos graxos saturados a conformação mais estável é a forma estendida. Como pode ser observado na Figura 2.1-C, as moléculas se agrupam de forma compacta, na qual os átomos de carbono ao longo de uma cadeia interagem com os átomos de carbono da cadeia vizinha por meio de forças de van der Waals. Já os ácidos graxos insaturados, devido às ligações duplas, sofrem uma curvatura na molécula, o que não permite um agrupamento tão compacto quanto ao das moléculas saturadas (Figura 2.1-D). Portanto, as interações entre as moléculas insaturadas são

mais fracas e, conseqüentemente, tais ácidos apresentam menores pontos de fusão (Tabela 2.1) (NELSON *et al.*, 2002; GUNSTONE *et al.*, 2007).

A Tabela 2.1 apresenta a fórmula molecular, a estrutura química e o número de insaturações correspondentes a cada ácido graxo, bem como a nomenclatura comum e sistemática usualmente utilizada e os valores do ponto de fusão.

Tabela 2.1: Nomenclatura, estrutura química e ponto de fusão dos ácidos graxos mais comuns (GOERING *et al.*, 1982; SRIVASTAVA *et al.*, 2000; NELSON *et al.*, 2002; KNOTHE *et al.*, 2005; GUNSTONE *et al.*, 2007).

Estrutura ^a	Nome Sistemático	Nome Comum	Fórmula Molecular	Ponto de fusão (°C)
12:0	Dodecanóico	Láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44,2
14:0	Tetradecanóico	Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	53,9
16:0	Hexadecanóico	Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	63,1
16:1	9Z-Hexadecenóico	Palmitoléico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	-0,5
18:0	Octadecanóico	Estearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	69,6
18:1	9Z-Octadecenóico	Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	13,4
18:2	9Z, 12Z-Octadecadienóico	Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-5,0
18:3	9Z, 12Z, 15Z-Octadecatrienóico	Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-11,0
20:0	Eicosanóico	Araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	76,5
22:0	Docosanóico	Behênico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	80,0
22:1	13Z-Docosenóico	Erúcico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	33,5
24:0	Tetracosanóico	Lignocérico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	86,0

^a xx:y – xx indica o número de carbonos e y indica o número de insaturações presentes no ácido graxo.

2.2 Triacilgliceróis

Os triacilgliceróis são lipídios obtidos a partir de ácidos graxos, também conhecidos como triglicerídeos. Os triacilgliceróis são compostos provenientes da reação de esterificação de três moléculas de ácidos carboxílicos de cadeia longa com uma molécula de glicerol, no qual as três hidroxilas presentes na estrutura do glicerol reagem com os radicais carboxílicos dos ácidos graxos (SONNTAG, 1979) que, por sua vez, não apresentam necessariamente cadeias com o mesmo número de carbonos (AGARWAL, 2006). De acordo com NELSON *et al.* (2002), a maioria dos triacilgliceróis encontrados na natureza apresentam dois ou mais ácidos graxos diferentes em sua estrutura.

Os triacilgliceróis são substâncias altamente hidrofóbicas devido às ligações éster das três hidroxilas polares do glicerol aos radicais carboxílicos polares dos ácidos graxos e, portanto, insolúveis em água (NELSON *et al.*, 2002). A Figura 2.2 mostra, a título de exemplificação, a estrutura hipotética de uma molécula de triacilglicerol com as ramificações provenientes de diferentes ácidos carboxílicos.

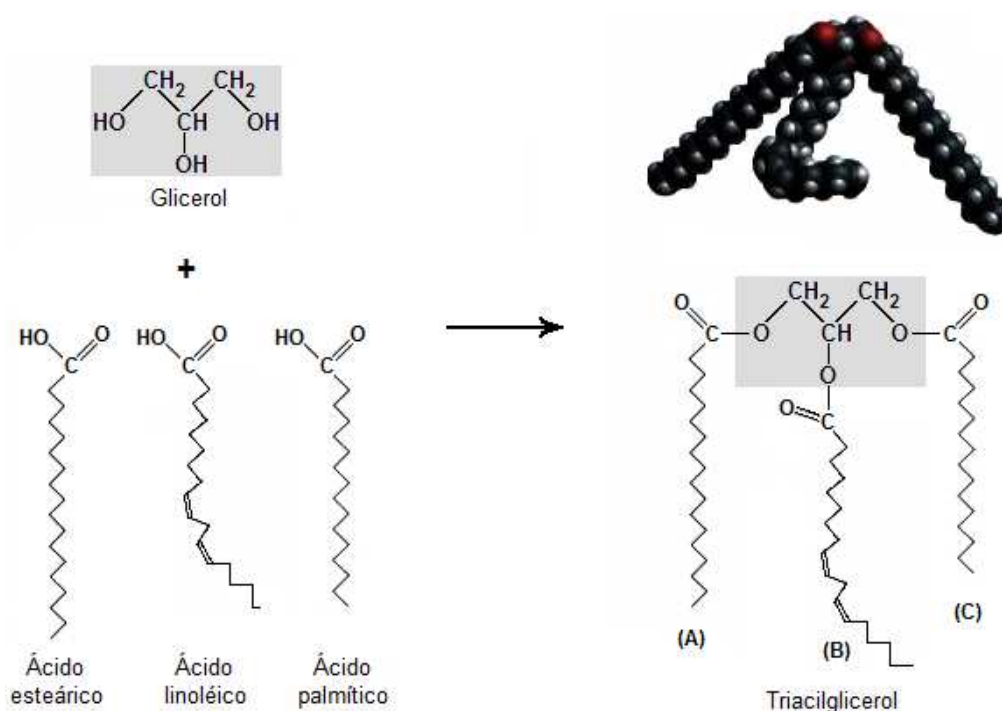


Figura 2.2 – Representação esquemática da estrutura de um triacilglicerol constituído por três ácidos graxos diferentes – ácido esteárico (A), ácido linoléico (B) e ácido palmítico (C) – ligados ao glicerol (sombreado em cinza) (*Adaptado de NELSON et al., 2002*).

2.3 Ocorrência e caracterização de óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são constituídos, majoritariamente, por uma mistura complexa de triacilgliceróis que representam aproximadamente 98 % de suas composições. Os óleos vegetais são produtos extraídos das sementes e frutos de plantas que contêm, além dos triacilgliceróis, pequenas quantidades de monoacilgliceróis e diacilgliceróis, além de ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos de cadeia longa), fosfolípídeos, carotenos, tocoferóis, água e outras impurezas (MA *et al.*, 1999; MONDAL *et al.*, 2008)..

Os óleos vegetais são caracterizados, quanto à sua composição, em relação aos ácidos graxos que constituem os triacilgliceróis. Todas as moléculas de triacilgliceróis podem ser quebradas em uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos. O comprimento da cadeia e o número de insaturações variam muito dependendo do tipo de oleaginosa da qual foi extraído o óleo (AGARWAL, 2006; HUBER *et al.*, 2006) e, portanto, os ácidos carboxílicos comumente encontrados nos óleos vegetais se apresentam em proporções distintas (CROOKES *et al.*, 1997; AGARWAL *et al.*, 2007).

Os óleos vegetais possuem em sua composição triacilgliceróis que são constituídos, principalmente, por ácidos graxos insaturados e, devido a isso são compostos líquidos a temperatura ambiente. Já os triacilgliceróis constituídos somente por ácidos graxos saturados são sólidos a temperatura ambiente, apresentando consistência de cera, como por exemplo, a gordura bovina que é constituída principalmente pela triestearina (três moléculas de ácido esteárico ligadas a uma molécula de glicerol) (NELSON *et al.*, 2002).

A Tabela 2.2 mostra as composições típicas dos óleos vegetais provenientes de diversas oleaginosas, assim como as das gorduras de origem animal. Os ácidos graxos saturados mais comumente encontrados são o palmítico (16:0) e o esteárico (18:0). Nota-se que muitos óleos vegetais contêm pelo menos uma pequena quantidade de cada um deles. De forma similar, o ácido oléico (18:1) é o ácido carboxílico monoinsaturado encontrado em maior quantidade na maioria dos óleos vegetais e gorduras. Muitos óleos e gorduras contêm quantidades consideráveis de ácido linoléico (18:2) e alguns ainda contêm ácido linolênico (18:3). Os ácidos graxos

com vinte ou mais átomos de carbono são encontrados em poucos óleos vegetais e, predominantemente, em pequenas quantidades.

Tabela 2.2: Composições típicas dos ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais e gorduras de origem animal (GOERING *et al.*, 1982; MA *et al.*, 1999; KNOTHE *et al.*, 2005; HUBER *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2007).

Óleos Vegetais	Composição dos ácidos graxos (% m/m)										
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1	24:0
Algodão		0,6-1,5	22-26	2,1-5	14-21	47-58					
Amendoim		0-0,5	6,0-14,0	1,9-6	36-67	13-43		1,32	2,52	1,0	1,23
Babaçu	44-45	15-17	5,8-9,0	2,5-6	12-16	1,4-3					
Canola			1,2-6,0	1-2,5	52-67	16-31	6-14			1-2	
Coco	44-51	13-21	7,5-10	1-3,5	5-8,2	1-2,6	0-0,2				
Colza		0-1,5	1,0-6,0	0,5-3,5	8-60	9-23	1-13			5-56	
Gergelim			7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48					
Girassol			3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74					
Linhaça			6,0	3,2-4	13-37	5-23	26-60				
Milho		0-0,3	7,0-16,5	1-3,3	20-43	39-62	1-13	0,24			
Oliva		0-1,3	7,0-20	0,5-5	55-85	4-21					
Palma		0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	36-53	6-12					
Papoula			12,6	4,0	22,3	60,2					
Pinhão manso		0-0,1	14-15,3	3,7-9,8	34-46	29-44	0,3				
Soja			2,3-13,3	2,4-6	18-31	49-57	2-10			0,3	
Gorduras											
Banha	0,1	1,4	23,6	14,2	44,2	10,7	0,4				
Sebo	0,1	3,0-6,0	25-37	14-29	26-50	1-2,5	0,9				

2.4 Utilização direta de óleos vegetais como combustível

A utilização de óleos vegetais como combustível em motores do ciclo diesel se iniciou no final do século XIX, porém, entrou para a história quando Rudolf Diesel, na exposição de Paris em 1900, operou um pequeno motor utilizando óleo de amendoim como combustível (NITSKE, 1965; KNOTHE *et al.*, 2005). Em homenagem ao seu inventor, o motor de ignição por compressão recebeu a denominação de motor Diesel, como é conhecido atualmente.

As crises do petróleo de 1973 e 1979 representaram um marco na história energética do planeta que desencadeou na formação de uma nova consciência mundial em relação à produção e ao consumo de energia, gerando preocupações frente ao esgotamento das fontes não renováveis (PARENTE, 2003; KNOTHE *et al.*, 2005).

Aliada à vulnerabilidade do mercado energético devido a questões econômicas e políticas, além do aumento da consciência ambiental, que tem levado à criação de legislações mais severas no tocante a emissões veiculares, a busca por fontes alternativas de energia renovável tornou-se necessária.

Nesse contexto, os óleos vegetais foram também considerados e passaram a ocupar uma posição proeminente no desenvolvimento de combustíveis alternativos (KNOTHE *et al.*, 2005).

No início da década de 1980 ocorreram muitas discussões acerca da utilização direta de óleos vegetais como combustível. A partir de então diversos estudos foram realizados com o propósito de se viabilizar a utilização de óleos vegetais puros ou misturados ao diesel (ANON, 1982; ADAMS *et al.*, 1983; STRAYER *et al.*, 1983; PRYOR *et al.*, 1983; SCHLAUTMAN *et al.*, 1986; SCHLICK *et al.*, 1988).

Algumas das inúmeras vantagens de se empregar os óleos vegetais puros como combustíveis são devido ao fato de serem oriundos de fontes renováveis, possuindo alto valor de ΔH_{comb} (aproximadamente 90 % do valor do ΔH_{comb} do diesel), e de poderem ser obtidos utilizando tecnologias de processamento simplificado e de

baixo custo. Entretanto, tal matéria-prima apresenta como desvantagens, dentre outras, alta viscosidade e baixa volatilidade.

Os óleos vegetais possuem viscosidade ($28 - 40 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) cerca de dez vezes superior à do petrodiesel ($2,5 - 3,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) (KNOTHE, 2005) e essa diferença está associada principalmente ao tamanho das moléculas de triacilglicerídeos, que possuem alta massa molar ($600 \text{ a } 900 \text{ g mol}^{-1}$), em torno de três vezes superior ao diesel mineral (MONDAL *et al.*, 2008). O ponto de névoa (temperatura na qual o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo) e o ponto de fluidez (temperatura na qual o líquido não mais escoava livremente) são propriedades indicativas de temperaturas em que o combustível pode ser armazenado e utilizado, fator importante principalmente para regiões de clima frio (PARENTE, 2003). Os óleos vegetais apresentam pontos de névoa e de fluidez, na maioria dos casos, superiores aos do diesel. O ponto de fulgor (temperatura em que um líquido se torna inflamável na presença de uma centelha) dos óleos vegetais e gorduras são mais elevados (acima de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ na maioria dos casos) do que o do diesel ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) e isso é atribuído à sua baixa volatilidade (AGARWAL, 2006).

O uso direto de óleos vegetais e/ou gorduras, puros ou misturados ao diesel, foi considerado insatisfatório e impraticável devido aos diversos problemas causados por tais compostos. A elevada viscosidade, o teor de ácidos graxos livres, a formação de gomas devido à oxidação e polimerização durante o armazenamento, bem como a combustão incompleta que contribui para a deposição de carbono nos motores, entupimento dos filtros e bicos injetores e que, conseqüentemente, aumenta os custos com manutenção, além de comprometer a durabilidade do motor, são problemas evidentes do emprego direto dos óleos/gorduras como combustível (MA *et al.*, 1999).

Seguindo essa lógica de raciocínio, uma forma encontrada de solucionar tal problema foi modificar quimicamente os triacilglicerídeos, de modo a se obterem compostos com propriedades semelhantes e compatíveis às do diesel de origem fóssil. Diversos grupos de pesquisa têm se esforçado no desenvolvimento de novos processos e na melhoria dos já existentes, buscando agregar contribuições na obtenção de combustíveis renováveis a partir de óleos vegetais/gorduras. Os processos mais estudados para a conversão de óleos vegetais e/ou gorduras em produtos com propriedades similares aos combustíveis convencionais são microemulsificação, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. Tais processos são apresentados e descritos nos itens a seguir.

2.4.1 Microemulsificação

A microemulsificação, de forma sucinta, é definida como uma dispersão coloidal, termodinamicamente estável, com microestruturas de tamanho na faixa 1-150 nm, formadas normalmente, de forma espontânea, a partir de dois líquidos imiscíveis. São sistemas transparentes ou translúcidos podendo conter surfactantes ou não (SCHWAB *et al.*, 1987).

A fim de solucionar o problema da elevada viscosidade dos óleos vegetais, microemulsões utilizando solventes como metanol, etanol e 1-butanol foram estudadas (ZIEJEWSKI *et al.*, 1984; GOERING *et al.*, 1984; SCHWAB *et al.*, 1987). De acordo com PRYDE (1984), as microemulsões podem melhorar as características de vaporização decorrentes do menor ponto de ebulição devido à formação das micelas. ZIEJEWSKI *et al.* (1984) verificaram que, para as dispersões coloidais, a viscosidade de fato diminui, porém, a performance de diversas microemulsões avaliadas em motores convencionais apresentaram combustão incompleta e, como consequência, depósitos de carbono nos pistões e nos bicos injetores. As microemulsões testadas não foram recomendadas para uso em longo prazo. Entretanto, modificações em suas composições podem ser realizadas de forma a solucionar tais problemas (ZIEJEWSKI *et al.*, 1984).

2.4.2 Craqueamento térmico (pirólise) de óleos vegetais

O craqueamento térmico, também conhecido como pirólise, é o processo no qual extensas cadeias hidrocarbônicas são convertidas em compostos menores quando submetidas a elevadas temperaturas, na presença ou ausência de catalisadores (SHREVE *et al.*, 1980). Tal processo envolve a utilização de atmosfera inerte e/ou pequenas concentrações de oxigênio (SONNTAG, 1979).

O craqueamento térmico de óleos vegetais já vem sendo estudado há muito tempo na literatura (ALENCAR *et al.*, 1983; SCHWAB *et al.*, 1988; VONGHIA *et al.*, 1995; DUPAIN *et al.*, 2007). No entanto, desvendar o exato mecanismo reacional de decomposição térmica dos triacilglicerídeos é ainda um desafio, devido à variedade de rotas e às inúmeras reações secundárias que ocorrem, tornando o seu entendimento muito complexo.

Apesar da complexidade do mecanismo, diversos estudos (ALENCAR *et al.*, 1983; VONGHIA *et al.*, 1995; IDEM *et al.*, 1996) permitiram propor duas etapas distintas que podem ocorrer de forma simultânea para esse tipo de reação. Na primeira etapa, durante a decomposição térmica dos triacilglicerídeos, há formação de ácidos carboxílicos devido à quebra das ligações C-O localizadas entre a parte correspondente ao glicerol e o restante da molécula correspondente aos ácidos graxos. Tal etapa é chamada de craqueamento primário. Na segunda etapa, denominada craqueamento secundário, as espécies obtidas na primeira etapa sofrem quebras adicionais levando à formação de compostos orgânicos com menor tamanho de cadeia, dentre eles hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados (QUIRINO, 2006).

O craqueamento primário pode ser explicado, de acordo com a literatura (SCHWAB *et al.*, 1987; VONGHIA *et al.*, 1995), por meio dos mecanismos de transferência do hidrogênio γ e do mecanismo da eliminação β .

A Figura 2.3 apresenta, esquematicamente, o mecanismo proposto de transferência do hidrogênio γ para a reação de decomposição térmica dos triacilglicerídeos. A partir desse mecanismo, observa-se que da porção da molécula de triacilglicerídeo correspondente aos ácidos graxos se obtêm alcenos terminais e triacetato de glicerol (triacetina) como subproduto da reação (VONGHIA *et al.*, 1995).

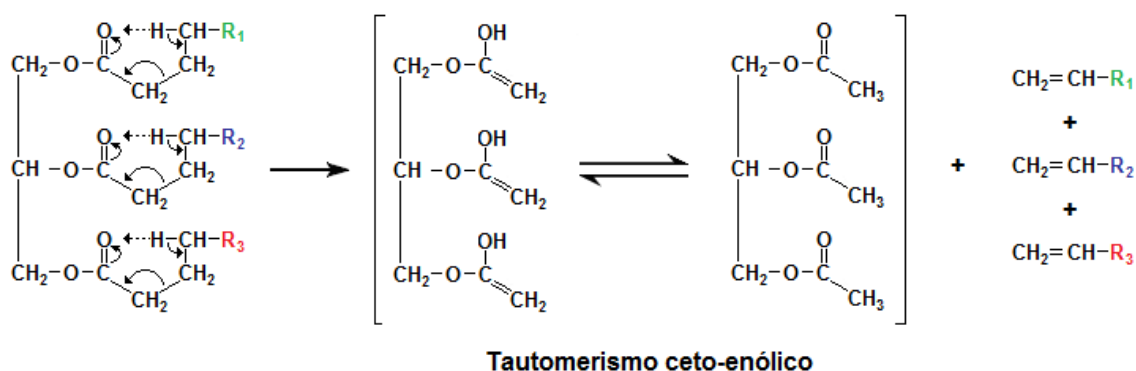


Figura 2.3 – Mecanismo de transferência do hidrogênio γ . R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas provenientes dos ácidos graxos constituintes do triacilglicerídeo (Adaptado de VONGHIA *et al.*, 1995).

No mecanismo sugerido para a eliminação β durante o craqueamento térmico dos triacilglicerídeos, ácidos graxos e glicol éster de ácidos graxos são formados pela

interação do hidrogênio na posição β com os pares de elétrons livres do átomo de oxigênio do grupo acila que conduz à ruptura da ligação C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia carbônica (VONGHIA *et al.*, 1995).

De acordo com VONGHIA *et al.* (1995), tanto o mecanismo de transferência do hidrogênio γ quanto o mecanismo de eliminação β podem ocorrer em uma mesma molécula e na Figura 2.4 são mostrados ambos os mecanismos que ocorrem simultaneamente em uma molécula de triacilglicerídeo.

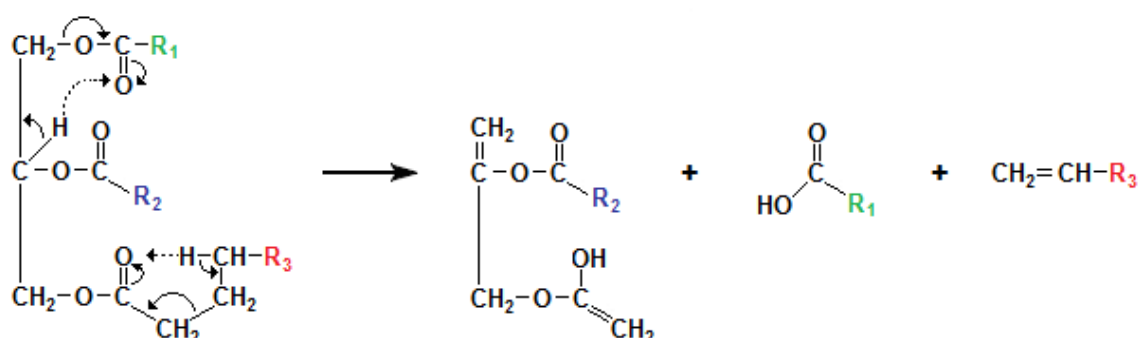


Figura 2.4 – Mecanismos de transferência do hidrogênio γ e eliminação β que ocorrem simultaneamente em uma molécula de triacilglicerídeo durante o craqueamento térmico. A molécula de triacilglicerídeo hipotética é constituída por cadeias carbônicas representadas por R_1 , R_2 e R_3 (Adaptado de VONGHIA *et al.*, 1995).

Os ácidos carboxílicos de cadeia longa formados durante o craqueamento primário podem sofrer decomposição térmica levando à formação de compostos orgânicos com menor tamanho de cadeia. Além disso, a desoxigenação que conduz à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados pode ocorrer a partir de duas possíveis rotas reacionais distintas: a descarboxilação e a descarbonilação (SNARE *et al.*, 2006; QUIRINO, 2006).

Por meio rota de descarboxilação, o grupo carboxila do ácido graxo é removido, liberando uma molécula de dióxido de carbono e formando, conseqüentemente, uma molécula de hidrocarboneto parafínico (Figura 2.5-A). Já pela rota de descarbonilação, hidrocarboneto olefínico é produzido via remoção do grupo carbonila levando à formação de monóxido de carbono e água (Figura 2.5-B) (SNARE *et al.*, 2006). É importante ressaltar que, independentemente da rota

envolvida, *i.e.*, descarboxilação ou descarbonilação, o hidrocarboneto formado apresenta um átomo de carbono a menos em relação ao ácido de origem.

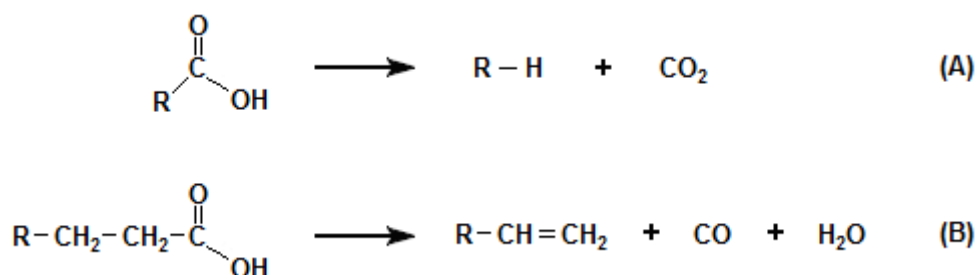


Figura 2.5 – Rotas reacionais para a desoxigenação de ácidos graxos via descarboxilação (A) e descarbonilação (B) (*Adaptado de SNARE et al., 2006*).

De acordo com QUIRINO (2006), as duas rotas reacionais, de descarboxilação e descarbonilação, podem ocorrer de forma simultânea durante o processo de pirólise. Entretanto, uma determinada rota pode ser favorecida pelo do emprego de catalisadores e, conseqüentemente, levar a uma distribuição final de produtos distinta.

Estudos mostraram que a utilização de catalisadores ácidos no processo de pirólise de triacilglicerídeos, em atmosfera inerte, favorece a formação de parafinas, olefinas, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e aromáticos (KATIKANENI *et al.*, 1996; DANDIK *et al.*, 1999; TWAIQ *et al.*, 1999).

Dentre os catalisadores avaliados, a zeólita HZSM-5 é a mais estudada por apresentar características de elevada acidez. Ao estudarem o desempenho da HZSM-5 e outras zeólitas durante o processo de pirólise do óleo de palma, TWAIQ *et al.* (1999) verificaram que a atividade e seletividade dependem de fatores como acidez, tamanho e distribuição de poros.

IDEM *et al.* (1996) estudaram a performance de HZSM-5, silicalita, sílica, γ -alumina, CaO e MgO na transformação do óleo de canola em biocombustível utilizando um reator de leito fixo empregando temperaturas de 400 e 500 °C, pressão atmosférica e velocidade espacial mássica (WHSV) de 12,1 h⁻¹ sob corrente de gás inerte. Os resultados mostraram que a decomposição inicial (craqueamento primário) do óleo de canola a hidrocarbonetos de cadeia longa e a compostos oxigenados foi independente das características de cada catalisador. No entanto, foi sugerido que o craqueamento secundário é afetado pela ausência de seletividade de forma, como por

exemplo, para γ -alumina e sílica. Já para HZSM-5 e silicalita, a presença de seletividade de forma permitiu um leve craqueamento secundário conduzindo a um baixo rendimento de espécies gasosas e um elevado rendimento de produtos líquidos. Interessantemente, foi observado pelos autores que em catalisadores em que há presença de sítios básicos (CaO e MgO), o craqueamento secundário é fortemente inibido levando à formação, prioritariamente, de grandes quantidades de óleo residual e baixo rendimento de compostos gasosos. A produção de olefinas C₂-C₄, hidrocarbonetos n-C₄ e aromáticos, formados principalmente a partir do efeito térmico foram, predominantemente, verificados quando da utilização dos materiais amorfos. Por outro lado, a formação de parafinas C₂-C₄, hidrocarbonetos C₄ ramificados, bem como aromáticos C₇-C₉ são devidos às características de seletividade de forma dos catalisadores empregados.

Uma revisão dos principais trabalhos publicados na literatura lidando com o craqueamento catalítico de óleos vegetais foi conduzida por LAVRENOV *et al.* (2011), sendo que a maioria dos estudos aponta a zeólita HZSM-5 como a mais eficiente na produção de compostos líquidos na faixa da gasolina. Com efeito, o grupo de BATHIA estudou exaustivamente o emprego de diversas peneiras moleculares (HZSM-5, H- β , USY, MCM-41, SBA-15, Al-SBA-15, Al-MCM-41 e Ca-MCM-41) e misturas de peneiras moleculares (MCM-41 + HZSM-5, MCM-41 + H- β , HZSM-5 + H- β , HZSM-5 + USY, SBA-15 + HZSM-5) no craqueamento catalítico do óleo de palma e foi observado que de todos os catalisadores estudados, a HZSM-5 foi a que conduziu ao maior rendimento de produtos na faixa da gasolina (TWAIQ *et al.*, 1999; TWAIQ *et al.*, 2003; TWAIQ *et al.*, 2003a; OOI *et al.*, 2004a; OOI *et al.*, 2004b; OOI *et al.*, 2004c; OOI *et al.*, 2005; TAMUNAIDU *et al.*, 2007).

O co-processamento de óleos vegetais com cargas tradicionais de FCC é uma estratégia altamente promissora no sentido de valorização e integração da biomassa, empregando a tecnologia existente em refinarias sem que grandes investimentos sejam necessários (FOGASSY *et al.*, 2010; LAPPAS *et al.*, 2009; CORMA *et al.* 2007). Por exemplo, DUPAIN *et al.* (2007) estudaram o craqueamento do óleo de colza puro ou misturado a cargas convencionais de FCC empregando um catalisador comercial de FCC (não especificado pelos autores) e observaram que na faixa de temperatura entre 485 – 585 °C, os triacilglicerídeos são transformados em ácidos graxos livres por meio de reações de craqueamento radicalar, sendo que o oxigênio é convertido predominantemente em água. Reações subsequentes transformam os ácidos graxos livres em compostos na faixa da gasolina e do diesel.

A influência da adição do óleo de colza, soja e palma adicionados a *Vacuum Gas Oil* (VGO), entre 20 e 100 %, na performance de uma unidade piloto de FCC foi avaliada com sucesso por BIELANSKY *et al.* (2011), não tendo sido observada nenhuma mudança significativa no rendimento da gasolina, apesar de haver um decréscimo na produção de gás. A gasolina obtida pelo co-processamento de óleos vegetais apresentou valores de *Research Octane Number* (RON) e *Motor Octane Number* (MON) superiores à obtida no processamento de VGO puro e o gás de craqueamento conteve altos teores de propeno e eteno.

Os diversos estudos da literatura concordam que apenas o efeito térmico é suficiente para que ocorra o craqueamento dos triacilglicerídeos levando à formação de compostos relativamente menores. Contudo, a conversão e a distribuição de produtos podem ser alteradas na presença de catalisadores, onde de acordo com suas características (elevada acidez e seletividade de forma), a conversão pode ser maximizada de forma a se obter hidrocarbonetos na faixa dos combustíveis convencionais (gasolina + diesel). Assim, o craqueamento de óleos vegetais (puros ou misturados) em plantas de FCC é uma alternativa promissora na produção de biocombustíveis. A infraestrutura existente em refinarias pode ser empregada com o mínimo de modificações, oferecendo uma série de benefícios econômicos (BIELANSKY *et al.*, 2011).

2.4.3 Transesterificação de óleos vegetais

Atualmente, um dos processos amplamente empregados na conversão de óleos vegetais e/ou gorduras de origem animal em combustíveis com propriedades semelhantes às do diesel é o de transesterificação.

A transesterificação é definida como uma reação que ocorre entre um éster e um álcool, na qual o grupo alcóxi do éster é substituído pelo do álcool e vice-versa. Essas reações são frequentemente catalisadas por ácidos ou bases.

Na transesterificação dos óleos e/ou gorduras, os triacilglicerídeos são convertidos a ésteres por meio da reação com um álcool de cadeia curta (são mais frequentemente usados metanol ou etanol) na presença de catalisadores como KOH ou NaOH (mais comumente usado), gerando como subproduto glicerol, conforme é

mostrado esquematicamente na Figura 2.6. É importante ressaltar que quando bases inorgânicas são empregadas como catalisador, a carga de triacilglicerídeos deve conter o mínimo possível de ácidos livres, pois caso contrário reações indesejáveis de saponificação ocorrerão, aumentando os custos de separação.

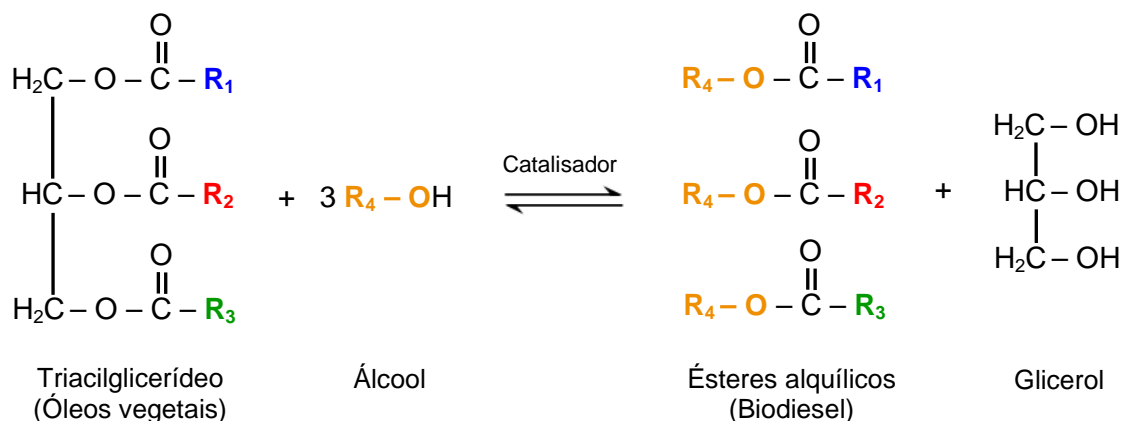


Figura 2.6 – Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triglicerídeos, formando como subproduto glicerol.

A mistura de ésteres formada é conhecida como biodiesel e sua composição depende da estrutura das cadeias de ácidos carboxílicos que compõem cada triacilglicerídeo.

2.4.3.1 A questão do glicerol

Na reação de transesterificação pode-se assumir que para cada metro cúbico de biodiesel produzido, 100 quilos de glicerol são formados (PARENTE, 2003). Devido à geração de grande quantidade desse subproduto, sua destinação torna-se uma questão preocupante.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2008), a demanda anual por glicerol no país é de cerca de 40 mil toneladas, utilizado principalmente por indústrias farmacêuticas, alimentícias, químicas e de cosméticos.

Em 2011, a produção de biodiesel no Brasil atingiu níveis recordes, encerrando o ano com um total de mais 2,6 milhões de m³ produzidos, o que representa 260 mil toneladas de glicerol formado (ANP, 2012).

De acordo com os dados apresentados, fica evidente que o mercado do glicerol não consegue absorver a enorme oferta desse produto. Isso gera preocupação já que o glicerol pode se tornar um problema ambiental sendo descartado como lixo ou efluente, caso não haja uma destinação adequada para tal.

Pesquisas têm sido desenvolvidas visando à aplicação do glicerol em inúmeros processos, como por exemplo, produção de hidrogênio pela reação de reforma em fase aquosa (DAVDA *et al.*, 2005; SHABAKER *et al.*, 2004) ou em fase vapor (HIRAI *et al.*, 2005). A obtenção de combustíveis também é estudada a partir do processo de eterificação do glicerol com isobutileno empregando uma resina de troca iônica para produzir éteres butílicos (KLEPACOVA *et al.*, 2007). Com o mesmo intuito de transformação do glicerol, GANDARIAS *et al.* (2012) estudaram a hidrogenólise desse composto e obtiveram 1,2-propanodiol.

Nesse sentido, uma alternativa para a obtenção de combustíveis renováveis com propriedades similares às do diesel é o hidrocessamento catalítico de óleos vegetais e/ou gorduras que apresenta a grande vantagem de conduzir à formação não de ésteres, mas sim de compostos hidrocarbônicos semelhantes ao diesel, além de não haver a formação de glicerol.

2.5 Hidrotratamento (HDT)

A remoção de heteroátomos (S, N e O) presentes em compostos orgânicos existentes em diversas correntes de uma refinaria se faz necessária visando tanto o seu processamento posterior na própria refinaria quanto melhorar suas propriedades para utilização como combustível e, dessa forma, evitar emissões de gases tóxicos durante a combustão desses produtos. As reações de hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitração (HDN) e hidrodessoxigenação (HDO), além da hidrodessmetalização (HDM), hidrodessaromatização (HDA) e hidrogenação (HID) ocorrem simultaneamente durante o processo conhecido como hidrotratamento (HDT), amplamente empregado como uma das etapas do processo de refino do petróleo e

que consiste na reação de tais compostos com hidrogênio em condições adequadas de temperatura e pressão, na presença de catalisador.

O consumo de hidrogênio e as severas condições operacionais de temperatura e pressão empregadas no processo de HDT, necessárias para se obter altas conversões, dependem da concentração dos heteroátomos e do tipo de compostos presentes na alimentação (FURIMSKY, 2000), sendo os catalisadores comumente utilizados nesse processo o NiMo/Al₂O₃ e CoMo/Al₂O₃ na forma sulfetada (SENOL, 2007).

2.5.1 Aplicação do processo de HDT na obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais

O emprego do processo de hidrotratamento a óleos/gorduras com a finalidade de obtenção de combustíveis renováveis apresenta como vantagens a flexibilidade de matéria-prima, compatibilidade com a infraestrutura já existente nas refinarias de petróleo, compatibilidade dos produtos obtidos com os motores atuais, uma vez que tais produtos apresentam a mesma estrutura dos compostos que constituem o diesel de origem mineral, além de ser, segundo STUMBORG *et al.* (1996), um processo com um custo 50 % menor do que a produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação.

Óleos vegetais podem ser submetidos ao hidrotratamento na sua forma pura ou ser co-processados com cargas normais de hidrotratamento, dando aos refinadores uma flexibilidade de operação. Entretanto, devido aos problemas que o co-processamento pode ocasionar como inibição da reação de HDS devido à presença de compostos oxigenados (FURIMSKY, 2000) ou a inibição da HDO pela presença de compostos de enxofre (VILJAVA *et al.*, 2001), o processamento dos óleos vegetais puros parece ser, do ponto de vista econômico e operacional, a melhor opção para os refinadores.

O primeiro trabalho publicado na literatura sobre a transformação de óleos vegetais em biocombustíveis data de 1986 e estudou o hidrocraqueamento do óleo de soja empregando os catalisadores Ni/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃ nas formas reduzida e sulfetada, respectivamente (NUNES *et al.*, 1986). As reações foram conduzidas em

condições drásticas de temperatura e pressão ($T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 200\text{ bar}$) tendo sido observado por cromatografia em fase gasosa a formação de produtos na faixa da gasolina e do diesel associados ao craqueamento térmico e hidrocraqueamento catalítico, respectivamente. Em um trabalho posterior (GUSMÃO *et al.*, 1989) foi concluído que a transformação do óleo de soja em hidrocarbonetos ocorria segundo a seguinte sequência de reações: i) craqueamento térmico do triacilglicerídeo formando ácidos graxos; ii) Transformação dos ácidos graxos em hidrocarbonetos por meio de reações de descarboxilação, descarbonilação e hidrogenação; iii) hidrogenação da acroleína e monóxido de carbono a propano e metano, respectivamente.

Posteriormente, diversos trabalhos foram publicados com o mesmo objetivo de obter biocombustíveis renováveis a partir de óleos vegetais / gorduras empregando o processo de hidrotreatamento (CRAIG *et al.*, 1991; DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992; STUMBORG *et al.*, 1996; HUBER *et al.*, 2007; DONNIS *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2010; SOUSA *et al.*, 2012).

A conversão catalítica dos óleos de ucuúba e seringueira a partir da reação de hidrocraqueamento foi investigada por DA ROCHA FILHO *et al.* (1992). Nesse estudo, os autores utilizaram um reator do tipo batelada a $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 200\text{ bar}$, empregando como catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na forma sulfetada. Os autores observaram que os produtos formados consistiam em uma fração líquida (84 – 89 % m/m), constituída por uma fase aquosa (4,0 – 5,0 % m/m) e uma orgânica (79 – 85 % m/m), além de uma fração gasosa (8,7 – 14,5 % m/m).

A fase orgânica consistiu principalmente em alcanos (50,1 – 68,2 % m/m), cicloalcanos (6,6 – 24,8 % m/m), aromáticos (0,4 – 8,0 % m/m), ácidos carboxílicos (0,85 – 2,7 % m/m) e fenóis (0,7 % m/m). O total de hidrocarbonetos obtidos a partir do hidrocraqueamento dos óleos de seringueira e ucuúba foi, respectivamente, 83 % e 78 %, sendo que os alcanos representaram 50 % para seringueira e 68 % para ucuúba. A fração gasosa consistiu, principalmente, de CO_2 , CO e hidrocarbonetos na faixa C_1 a C_4 .

De acordo com os autores, a formação de CO_2 , CO e água resultaram da decomposição de acroleína e ceteno, formados como intermediários no craqueamento primário, e das reações de descarboxilação, descarbonilação e hidrogenação dos ácidos graxos, que ocorreram a partir do craqueamento secundário. Tais reações foram confirmadas pela formação de água, verificada para os dois tipos de óleo e pela

obtenção de hidrocarbonetos C_{17} e C_{18} (seringueira) ou C_{13} e C_{14} (ucuúba) como produtos.

A formação dos produtos C_{17} e C_{18} (seringueira) ou C_{13} e C_{14} (ucuúba) em maior quantidade resultam, segundo os autores, de dois tipos de reações que podem ocorrer por meio das rotas de descarboxilação e descarbonilação (C_{17} e C_{13}) ou hidrogenação/desidratação do grupo carboxílico (C_{18} e C_{14}). Também foi verificada uma pequena formação de hidrocarbonetos de cadeia curta, mostrando que o craqueamento dos alcanos superiores não foi significativo na temperatura de reação empregada.

STUMBORG *et al.* (1996) investigaram a aplicação do processo de hidrotratamento na transformação dos óleos de canola e de pinus em produtos semelhantes ao diesel. No estudo foram empregados catalisadores convencionais de hidrotratamento em condições de pressão e temperatura não mencionadas. Segundo os autores, diversas reações ocorrem no processo, incluindo reações de hidrocrackeamento (quebra de moléculas), hidrotratamento (remoção de oxigênio) e hidrogenação (saturação de duplas ligações). Como produtos foi obtido hidrocarbonetos na faixa do diesel com número de cetano entre 55 e 90, além de produtos como hidrocarbonetos leves na faixa $C_1 - C_5$, água e CO_2 . Maiores detalhes não foram mencionados quanto aos produtos obtidos e nem quanto às condições utilizadas, uma vez que o estudo teve como objetivo principal avaliar as emissões de poluentes a partir da utilização desses combustíveis.

O grupo de CORMA (HUBER *et al.*, 2007) também mostrou que hidrocarbonetos na faixa do diesel podem ser obtidos a partir da reação de hidrotratamento utilizando óleo de girassol puro. No estudo, foi realizado o hidroprocessamento do óleo em um reator tubular de leito fixo em aço inoxidável, empregando-se como catalisador $NiMo/Al_2O_3$, que foi sulfetado *in situ* com uma mistura de 9 % (v/v) H_2S/H_2 a uma vazão de 450 mL min^{-1} , a pressão atmosférica e temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. A conversão do óleo de girassol foi avaliada em diferentes temperaturas (300, 350, 400 e $450 \text{ }^\circ\text{C}$), a pressão constante de 50 bar e velocidade espacial em base volumétrica (LHSV) de $5,2 \text{ h}^{-1}$. Na alimentação foi utilizada uma razão de mL de H_2 / mL de óleo igual a 1600.

Como descrito na seção 2.4.2, a conversão de triacilglicerídeos em alcanos pode ocorrer por craqueamento primário e secundário. Além disso, os ácidos graxos

formados a partir do craqueamento primário podem ser convertidos a hidrocarbonetos lineares a partir das rotas de descarboxilação e descarbonilação. Entretanto, quando se utiliza no processo reacional atmosfera de hidrogênio, a desoxigenação dos ácidos carboxílicos pode ocorrer também pelas rotas de hidrogenação/desidratação e de hidrod Descarbonilação, como verificado por DA ROCHA FILHO *et al.*, (1992) e como é mostrado na Figura 2.7. Na hidrod Descarbonilação, o grupo carbonila é removido formando água e hidrocarbonetos parafínicos com um átomo de carbono a menos em sua estrutura (Figura 2.7-A). Já pela rota de hidrogenação/desidratação, o ácido carboxílico é desoxigenado formando água e hidrocarboneto com o mesmo número de átomos de carbono correspondente à molécula de ácido graxo original (Figura 2.7-B) (SNARE *et al.*, 2006).

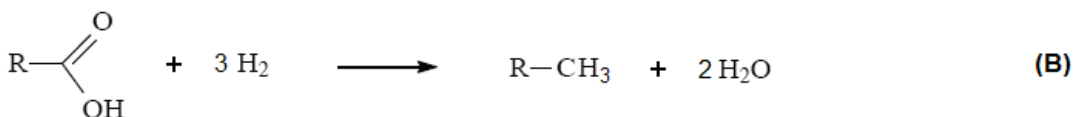
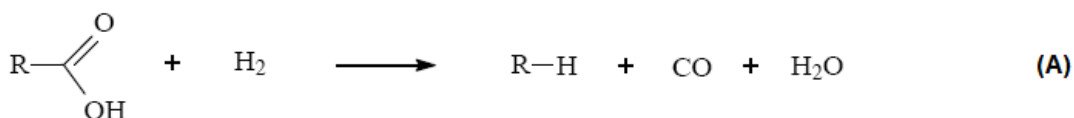


Figura 2.7 – Rotas reacionais de desoxigenação de ácidos graxos via descarbonilação na presença de H₂ (A) e hidrogenação/desidratação (B) (*Adaptado de SNARE et al.*, 2006).

A Figura 2.8 mostra os resultados de rendimento, a diferentes temperaturas, dos produtos obtidos por HUBER *et al.* (2007) na reação de hidrotreatamento do óleo de girassol puro.

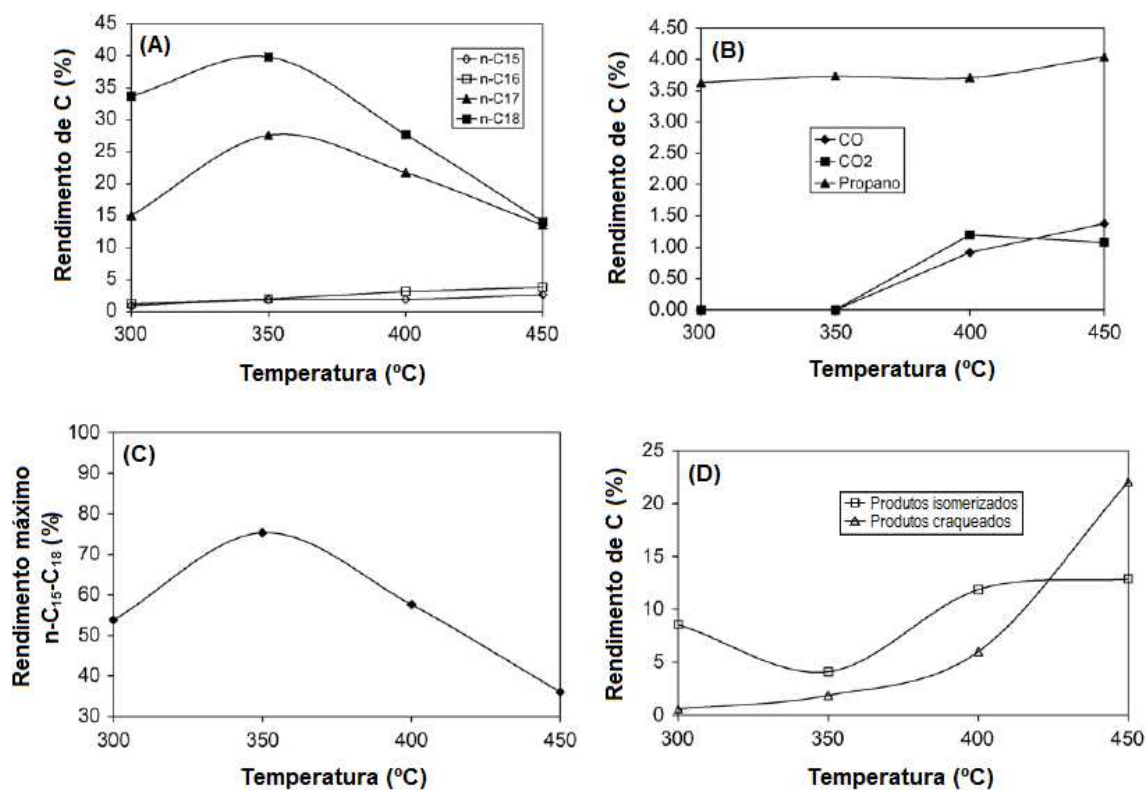


Figura 2.8 – Rendimento dos produtos a diferentes temperaturas na faixa n-C₁₅ – n-C₁₈ (A), produtos em fase gasosa (B), somatório dos rendimentos dos produtos n-C₁₅ – n-C₁₈ (C) e produtos isomerizados e craqueados (D), obtidos a partir do hidrotratamento do óleo de girassol utilizando o catalisador NiMo/Al₂O₃ e as seguintes condições: LHSV = 5,2 h⁻¹ e P = 50 bar. Cada ponto foi determinado após 6,0 horas de reação (*Adaptado de HUBER et al. 2007*).

Foi observado pelos autores, a partir dos resultados de rendimento de carbono para n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈ (Figura 2.8-A), que os produtos heptadecano e octadecano foram obtidos em maior quantidade, sendo que o máximo de formação desses dois compostos ocorreu para a temperatura de 350 °C. A taxa relativa de descarboxilação mais descarbonilação versus hidrogenação/desidratação foi comparada pelos autores ao analisarem o rendimento dos produtos n-C₁₇ (obtidos por descarboxilação e descarbonilação) e n-C₁₈ (obtidos por hidrogenação/desidratação), uma vez que os triacilglicerídeos não contêm número ímpar de carbonos, devido às cadeias de ácidos graxos de origem. A razão relativa dos compostos n-C₁₇ – n-C₁₈ aumentou com o aumento da temperatura e quando a reação foi realizada a 450 °C, os dois produtos apresentaram o mesmo rendimento. Assim, os autores concluíram que com o aumento de temperatura a taxa relativa de descarboxilação mais descarbonilação versus hidrogenação/desidratação aumenta.

Na análise dos produtos gasosos foi verificado que o rendimento a propano apresentou-se relativamente constante (Figura 2.8-B). Já para CO e CO₂, pequenos valores de rendimento foram obtidos para temperaturas acima de 350 °C (Figura 2.8-B), sendo que ambos aumentaram com o aumento da temperatura na mesma ordem de grandeza. Estes resultados indicam que as taxas das reações de descarbonilação e descarboxilação podem ocorrer por um mecanismo similar. Pode ser observado que na temperatura de 350 °C, em que houve o maior rendimento de n-C₁₇ e n-C₁₈, não houve nenhuma formação de CO e CO₂. Diante desta constatação, surge a seguinte questão: se não houve formação de CO e CO₂, quando o rendimento de n-C₁₇ foi máximo, então por meio de qual rota tal alcano foi formado? Para esclarecer a dúvida há que se considerar as reações passíveis de ocorrer com os produtos gasosos, fato esse não discutido pelos autores. O dióxido de carbono pode reagir com o hidrogênio levando à formação de CH₄ e H₂O pela reação de metanação (Figura 2.9-A), assim como pode formar CO e água pela reação reversa de deslocamento gás-água (*reverse water-gas shift*) (Figura 2.9-B). Já o monóxido de carbono pode, pela reação de metanação, formar CH₄ e H₂O (Figura 2.9-C) (SNARE *et al.*, 2006; DONNIS *et al.*, 2009). Isso poderia ser confirmado se tivesse sido apresentado ou mencionado pelos autores a formação, além do propano, dos hidrocarbonetos leves como, por exemplo, metano.

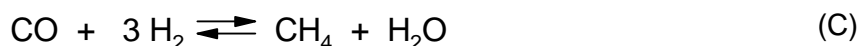
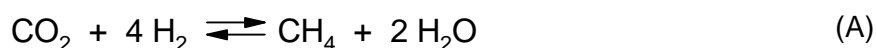


Figura 2.9 – Reações de metanação a partir do CO₂ (A), deslocamento gás-água reversa (*reverse water-gas shift*) (B) e metanação a partir do CO (C), possíveis de ocorrer com os produtos CO e CO₂ formados durante as etapas de descarbonilação e descarboxilação dos ácidos graxos.

A Figura 2.8-C apresenta os resultados do somatório dos rendimentos para os produtos n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈ obtidos em diferentes temperaturas de reação (300 °C – 450 °C). Foi observado que o somatório dos rendimentos aumentou de 54% para 75%, quando a temperatura foi elevada de 300 °C para 350 °C. Segundo os autores esse aumento é devido à conversão dos triacilglicerídeos, ácidos graxos livres

e intermediários oxigenados a alcanos. Acima de 350 °C foi verificado que o somatório dos rendimentos diminuiu, atingindo 36% a 450 °C. Essa redução nos valores de rendimento foi devida, de acordo com os autores, ao craqueamento dos alcanos formados (n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈), obtendo cadeias menores. Os resultados de rendimento para os produtos isomerizados e craqueados, definido pelos autores como sendo os produtos que saíram da faixa de hidrocarbonetos lineares n-C₁₅ – n-C₁₈, exceto CO, CO₂ e H₂, são apresentados na Figura 2.8-D, que mostra que para temperaturas acima de 350 °C houve um aumento considerável de produtos craqueados e isomerizados, atingindo cerca de 22% e 12%, respectivamente.

A partir desses resultados, HUBER *et al.* (2007) propuseram que a transformação dos triacilglicerídeos ocorre segundo uma sequência de reações, como apresentado na Figura 2.10, em que numa primeira etapa as insaturações das cadeias laterais dos triacilglicerídeos são hidrogenadas; em seguida os triacilglicerídeos hidrogenados são cataliticamente transformados em diversos compostos (mono e diacilglicerídeos, ácidos e ceras) os quais podem sofrer reações adicionais de descarboxilação, descarbonilação, hidrogenação e isomerização conduzindo aos produtos observados.

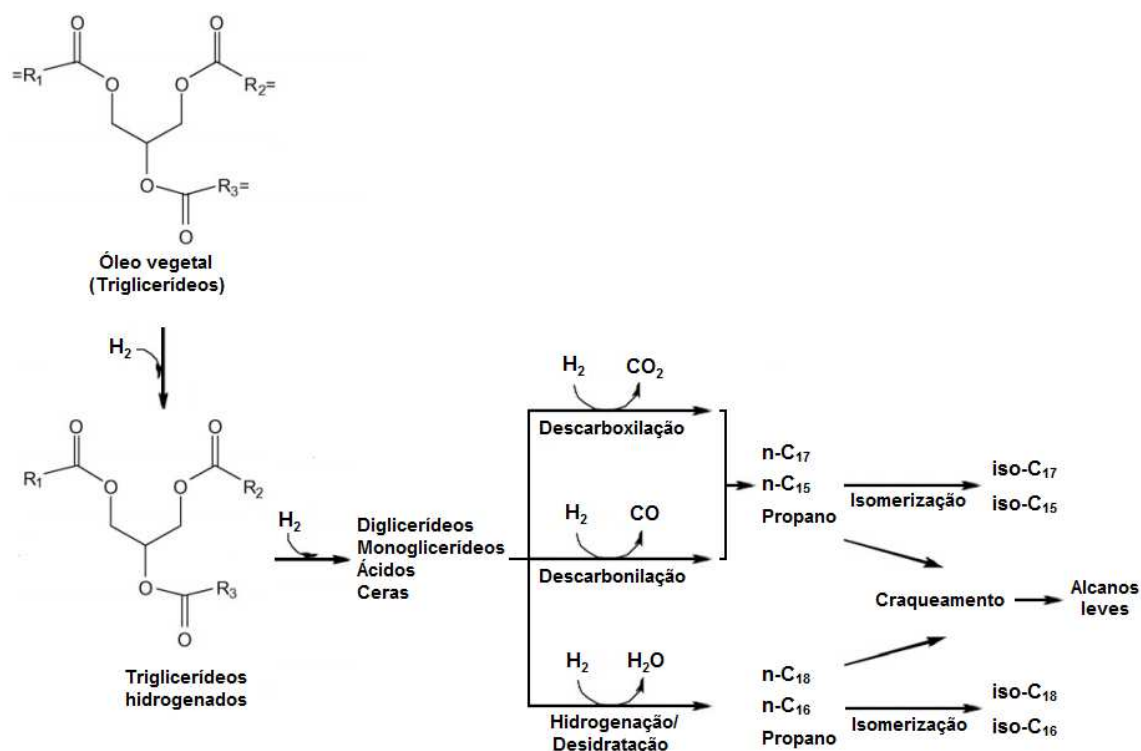


Figura 2.10 – Esquema da rota reacional para a conversão de triglicerídeos a alcanos (Adaptado de HUBER *et al.* 2007).

Resultados semelhantes com relação à rota reacional foram encontrados por KUBIČKA *et al.* (2010) ao estudarem a desoxigenação do óleo de colza empregando catalisadores sulfetados de Ni, Mo e NiMo suportados em alumina. Em particular, concluíram que enquanto o níquel favorece a reação de descarboxilação, o molibdênio favorece a reação de hidrogenação. Liu *et al.* (2011), empregando catalisadores sulfetados de NiMo suportados em SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, HY e HZSM-5, também observaram que a primeira etapa do hidrotratamento dos óleos vegetais consiste na hidrogenação das insaturações das cadeias laterais dos triacilglicérides.

A fim de elucidar e melhorar o entendimento quanto à complexidade das possíveis rotas reacionais para o hidrotratamento de óleos/gorduras, DONNIS *et al.* (2009) estudaram a aplicação do processo de hidrotratamento a compostos modelo e à mistura óleo de colza + diesel. O composto modelo metil n-dodecanoato (metil laurato) foi hidrotratado em um reator tubular de leito fixo a temperatura de 300 °C e pressão de 50 bar empregando um catalisador NiMo/Al₂O₃ (TK-565) na forma sulfetada. Na composição final foram identificados como produtos 1-dodecanol em grande quantidade e, em menor quantidade 1-dodecanal, além de ácido dodecanóico, n-dodecano, n-dodeceno, n-undecano e n-undeceno. Produtos como dodecil dodecanoato e éter didodecílico foram também identificados. Ao utilizarem WHSV igual a 4,1 h⁻¹, a conversão atingiu 97 % tendo sido produzido 46,2 % de n-C₁₁ e 50,6 % de n-C₁₂. A formação exclusiva de n-C₁₁ e n-C₁₂ é, segundo os autores, um indicativo da ocorrência de duas diferentes rotas reacionais.

Como pode ser visto na Figura 2.11, de forma hipotética, uma simples explicação para a formação do n-dodecano seria a hidrogenação do átomo de oxigênio do éster seguido pela hidrogenação catalítica, que conduz à formação de aldeído, que por sua vez dá origem a um álcool insaturado e este, por hidrogenação forma um álcool saturado. Esse álcool saturado, por desidratação, pode levar à formação do alceno n-C₁₂. Outra rota possível para a formação do hidrocarboneto n-C₁₂ a partir do álcool insaturado é a eliminação direta de água que pode levar à formação de alceno (1-dodeceno) e, posteriormente, por hidrogenação formar o alceno (n-dodecano). Pela rota de descarboxilação, há perda de um átomo de carbono da estrutura devido à eliminação do grupo carboxila, e posterior hidrogenação, o composto n-C₁₁ (n-undecano) pode ser formado.

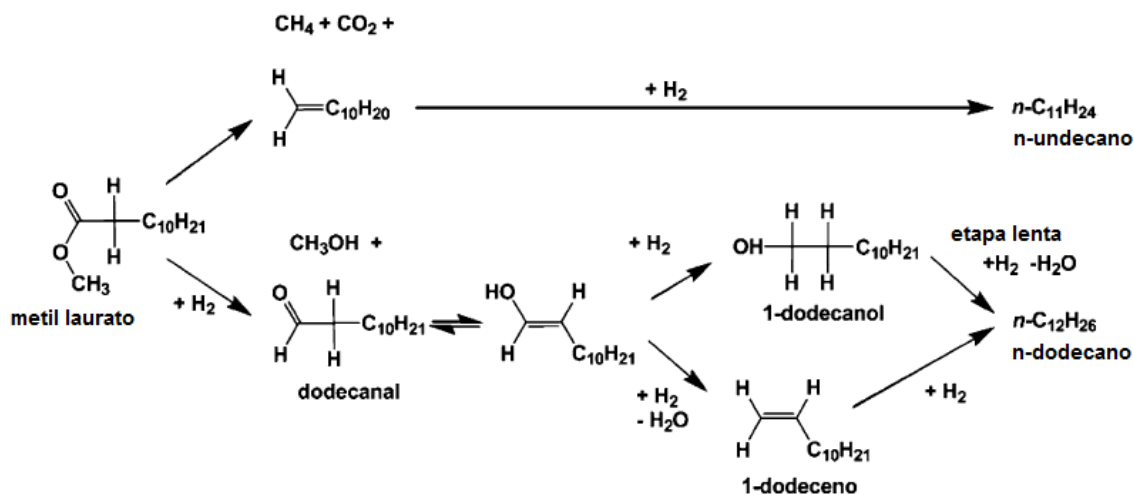


Figura 2.11 – Esquema hipotético das rotas propostas para a hidrodessoxigenação do composto modelo metil Laurato (DONNIS *et al.* 2009).

Diante desses resultados, os autores confirmaram as duas possíveis rotas reacionais que podem existir durante a conversão dos triacilglicerídeos a hidrocarbonetos lineares, fato esse verificado e proposto por SCHWAB *et al.* (1987), e mais tarde também observado por DA ROCHA FILHO *et al.* (1992) e VONGHIA *et al.* (1995).

Para o hidrotreatamento da mistura óleo de colza + diesel, os autores utilizaram temperatura de 350 °C, pressão de 45 bar e LHSV de 1,5 h⁻¹ como condições reacionais. O catalisador empregado foi NiMo/Al₂O₃, sulfetado nas mesmas condições utilizadas para os testes com o metil Laurato. Misturas de 15 e 25 % de óleo de colza em diesel foram testadas, utilizando uma razão de alimentação NL de H₂ / L da mistura 15 % óleo de colza em diesel igual a 250 e para a mistura de 25 % essa razão foi igual a 500. A razão de H₂ nesse último caso foi maior para compensar o aumento no consumo de hidrogênio quando se utilizou a mistura contendo 25 % óleo de colza em diesel.

Os produtos formados em fase gasosa, mencionados pelos autores, durante o hidrotreatamento da mistura óleo de colza + diesel, nas concentrações de 15 e 25 %, foram CO, CO₂, CH₄ e C₃H₈ e, em fase líquida, n-C₁₇, n-C₁₈, n-C₂₁ e n-C₂₂.

Segundo os autores, a rota predominante de desoxigenação pode ser deduzida de acordo com a distribuição de produtos formados já que houve uma maior formação de C₁₇. A Figura 2.12 mostra, de forma comparativa, os cromatogramas para a mistura

25 % óleo de colza/diesel e para os produtos obtidos após o hidrotreatamento. A região do cromatograma referente ao diesel compreende a faixa de tempo de retenção entre 5 e 25 minutos (Figura 2.12-A). Já os picos relativos ao óleo de colza abrangem a faixa de tempo de retenção de 35 a 45 minutos (Figura 2.12-A). Foi observado que após o hidrotreatamento a conversão do óleo de colza foi completa, e como consequência, os picos correspondentes aos produtos n-C₁₇, n-C₁₈, n-C₂₁ e n-C₂₂, apresentaram-se mais intensos (Figura 2.12-B).

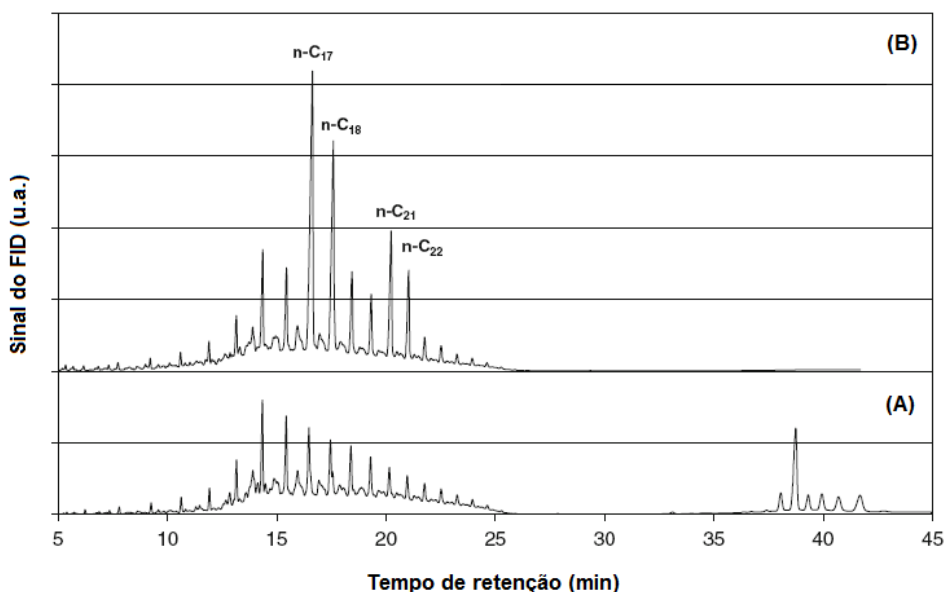


Figura 2.12 – Cromatogramas do reagente (25 % (v/v) de óleo de colza e 75 % (v/v) de diesel) (A) e dos produtos obtidos após o hidrotreatamento (B) (DONNIS *et al.* 2009).

A taxa de descarboxilação relativa foi determinada pela razão dos produtos n-C₁₇ e o somatório dos produtos n-C₁₇ + n-C₁₈ ($n-C_{17} / (n-C_{17} + n-C_{18})$) e o valor encontrado foi de aproximadamente 64 %. Para os compostos n-C₂₁ e n-C₂₂, o valor encontrado para a razão $n-C_{21} / (n-C_{21} + n-C_{22})$ foi em torno de 63 %.

De acordo com os autores, a determinação da formação de hidrocarbonetos a partir das rotas de **hidrogenação/desidratação** e **descarboxilação/descarbonilação** é de grande importância para o processo de hidrotreatamento, pois influencia no consumo de hidrogênio, no desempenho do catalisador, no rendimento e na distribuição dos produtos. Pela rota de **hidrogenação/desidratação**, um mol de triacilglicerídeos reage com 16 mols de hidrogênio (assumindo que os triacilglicerídeos do óleo de colza possuem quatro ligações duplas/mol) formando 6 mols de água, um mol de propano e três mols da mistura de produtos n-C₁₈ e n-C₂₂. Se os triglicerídeos

fossem convertidos somente pela rota de **descarboxilação/descarbonilação** os produtos formados seriam CO, CO₂, propano, água e alcanos com um átomo de carbono a menos (n-C₁₇ e n-C₂₁), sendo assim, 7 mols de hidrogênio seriam consumidos ao invés de 16, comparada à conversão que ocorre pela rota de **hidrogenação/desidratação**. No entanto, se o CO₂ for convertido a CO por meio da reação reversa de deslocamento gás-água (Figura 2.9-B), e todo CO for convertido a metano (Figura 2.9-C), então um total de 19 mols de hidrogênio seriam consumidos pela rota de **descarboxilação/descarbonilação**. Dessa forma, os autores não puderam definir a melhor rota para a desoxigenação dos triacilglicerídeos, uma vez que tais rotas dependem das condições de operação e do tipo de catalisador empregado.

2.5.1.1 Catalisadores, suportes e condições de reação

A grande maioria dos estudos lidando com o processamento dos óleos vegetais por meio do hidrotratamento faz uso do catalisador sulfetado NiMo/Al₂O₃ (NUNES *et al.*, 1986; GUSMÃO *et al.*, 1989; DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992; HUBER *et al.*, 2007; ŠIMÁČEK *et al.*, 2009; DONNIS *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2010; ŠIMÁČEK *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2011; SOTELO-BOYÁS *et al.*, 2011; PRIECEL *et al.*, 2011). Entretanto, trabalhos foram realizados explorando o uso de CoMo/Al₂O₃ (KUBIČKA *et al.*, 2009; SEBOS *et al.*, 2009; KRÁR *et al.*, 2010; KUBIČKA *et al.*, 2011), Pt depositada em diversos suportes (SOTELO-BOYÁS *et al.*, 2011; HANCSÓK *et al.*, 2007; MURATA *et al.*, 2010), Pd/SAPO-31 (KIKHTYANIN *et al.*, 2010), catalisadores comerciais de hidrocrackeamento (LAPPAS *et al.*, 2009; BEZERGIANNI *et al.*, 2009; ŠIMÁČEK *et al.*, 2011), NiMoW/Al₂O₃ (KOVÁCS *et al.*, 2010) bem como o uso das fases sulfetadas CoMo e NiMo empregando suportes como, por exemplo, SiO₂ (LIU *et al.*, 2011; MURATA *et al.*, 2010), MCM-41 (KUBIČKA *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2010a) e zeólitas (SOTELO-BOYÁS *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011; HANCSÓK *et al.*, 2007; MURATA *et al.*, 2010).

De uma forma geral, os trabalhos da literatura mostram que para uma pressão de operação constante, o aumento da temperatura favorece as reações de descarboxilação/descarbonilação diminuindo a de hidrogenação (HUBER *et al.*, 2007; SMEJKAL *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2010), enquanto que para uma temperatura constante de reação, o aumento da pressão de hidrogênio conduz a uma diminuição das reações de descarboxilação/descarbonilação (KUBIČKA *et al.*, 2010a). Por outro

lado, o co-processamento de óleos vegetais com cargas contendo compostos sulfurados ou a adição de compostos de enxofre aos óleos vegetais puros conduz a uma diminuição significativa da reação de hidrodessoxigenação, com favorecimento da de descarboxilação (KUBIČKA *et al.*, 2011). Obviamente o grau de variação dos produtos formados e reações envolvidas depende do catalisador empregado.

No entanto, há relatos de que quando empregados em longos tempos de campanha estes catalisadores sofrem desativação devido à perda de enxofre das fases ativas (KUBIČKA *et al.*, 2011) sendo, por isso, necessário acrescentar um agente sulfetante à carga como, por exemplo, CS₂ ou DMDS (dimetil dissulfeto), de forma de diminuir significativamente a desativação. Entretanto, a adição de agentes sulfetantes ao óleo vegetal elimina a principal vantagem de se obter um biocombustível livre de enxofre já que, dependendo das condições operacionais empregadas, compostos sulfurados podem estar presentes no produto final (TOBA *et al.*, 2011).

KUBIČKA e KALUZÁ (KUBIČKA *et al.*, 2010) estudaram a desoxigenação do óleo de colza empregando catalisadores na forma sulfetada de Ni/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ e uma série de NiMo/Al₂O₃ com razões atômicas Ni/(Ni+Mo) na faixa 0,2-0,4 e observaram a existência de uma sinergia entre Ni e Mo em relação à atividade. Em particular, os autores concluíram que enquanto o catalisador de Ni favorece a reação de descarboxilação, o catalisador de Mo favorece a reação de hidrodessoxigenação. Já nos catalisadores NiMo/Al₂O₃ há um misto de descarboxilação e hidrodessoxigenação.

TOBA *et al.* (2011) estudaram o hidrotratamento de óleos vegetais usados empregando catalisadores NiW/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ e CoMo/Al₂O₃ e observaram que enquanto os catalisadores contendo níquel apresentaram atividades de hidrogenação praticamente constantes, aquele contendo cobalto apresentou desativação. O catalisador NiW/Al₂O₃ foi o mais ativo e os produtos foram formados principalmente por descarboxilação/descarbonilação. Nesse mesmo trabalho, os autores avaliaram a influência do suporte sobre a atividade e seletividade do par NiMo empregando, para isso, B₂O₃-Al₂O₃ e Al₂O₃, tendo observado que o catalisador NiMo/B₂O₃-Al₂O₃, além de ser mais ativo do que o NiMo/Al₂O₃, conduziu à formação de mais iso-parafinas no biocombustível gerado. Os autores atribuíram a maior atividade e formação de iso-parafinas ao aumento da acidez do suporte.

A influência da natureza do suporte no hidrotreamento do óleo de colza foi investigada por KUBIČKA *et al.* (2009) empregando catalisadores CoMo suportados em Al₂O₃, MCM-41 e OMA (*Organized-Mesoporous-Alumina*) tendo sido encontrada a seguinte ordem de atividade: CoMo/OMA > CoMo/Al₂O₃ > CoMo/MCM-41. Entretanto, os autores não discutem o padrão de atividade observado associando-o, por exemplo, às propriedades texturais do suporte ou à dispersão das fases ativas.

Pelo fato de catalisadores CoMo/MCM-41 apresentarem um desempenho inferior a CoMo/Al₂O₃ no hidrotreamento do óleo de colza, KUBIČKA *et al.* (2010a) foram capazes de observar e identificar diversos intermediários da reação empregando CoMo suportado em MCM-41 com diferentes razões Si/Al (15, 30, ∞) e, dessa forma confirmar a rota da reação de transformação de triacilglicerídeos em hidrocarbonetos apresentada na Figura 2.13 e anteriormente proposta (KUBIČKA, 2008).

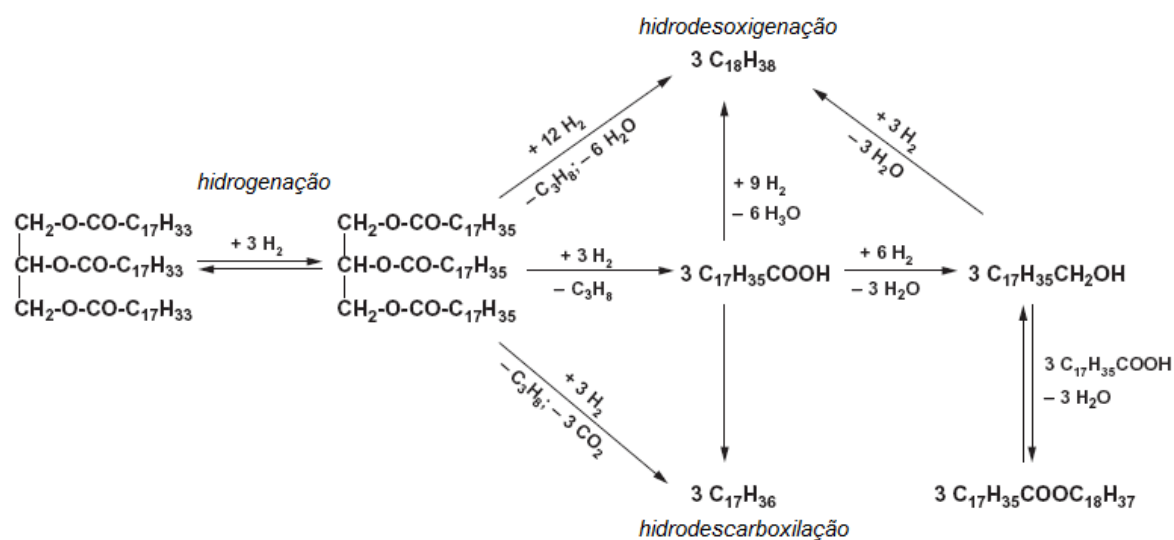


Figura 2.13 – Esquema reacional de conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos (Adaptado de KUBIČKA *et al.*, 2010a).

A influência das propriedades texturais da Al₂O₃ no hidrotreamento do óleo de colza foi estudada por PRIECEL *et al.* (2011a) empregando catalisadores de NiMo suportados em alumina comercial ($S_g = 255 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e alumina mesoporosa comercial ($S_g = 520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Os autores observaram que o catalisador NiMo/Al₂O₃-meso foi mais ativo do que o NiMo/Al₂O₃ e atribuíram esse fato à maior área específica da

Al₂O₃-meso o que, provavelmente, acarretou em uma maior dispersão das fases ativas.

LIU *et al.* (2011) estudaram o hidrotreatamento dos óleos de pinhão manso, canola e palma empregando catalisadores sulfetados de NiMo suportados em SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, HY e HZSM-5. Enquanto os catalisadores que fizeram uso das zeólitas como suporte conduziram à formação de produtos na faixa da gasolina, devido à acidez dos suportes, aqueles suportados em SiO₂ e Al₂O₃ conduziram, por meio de reações de hidrodesscarboxilação, à formação de n-alcenos resultando em um HVO com ponto de fluidez (temperatura em que o líquido não mais escoava livremente) elevado (20 °C) e, portanto, com propriedades não satisfatórias. Já o catalisador que fez uso da SiO₂-Al₂O₃ como suporte foi capaz de isomerizar parte dos n-alcenos a iso-alcenos produzindo um HVO com ponto de fluidez de -10 °C e composição química semelhante à do petrodiesel. Entretanto, num período de 72 horas de reação, além de o catalisador NiMo/SiO₂-Al₂O₃ ter apresentado uma ligeira desativação com o rendimento de HVO diminuindo de 81,1 para 75,2 %, também apresentou atividade de craqueamento o que é indesejável ao processo.

O emprego de alumina borada (B₂O₃-Al₂O₃) como suporte de Pt, Pd, Ni e Co foi estudado no hidrotreatamento do óleo de girassol por LAVRENOV *et al.* (2011), sendo que o catalisador Pt/B₂O₃-Al₂O₃ foi o mais ativo e seletivo à formação de iso-parafinas apresentando nas condições de reação empregadas (T = 400 °C, P = 4,0 MPa, WHSV = 1,0 h⁻¹, TOS = 20 h) um rendimento de 69,4 % em produtos orgânicos, dos quais 84 % eram constituídos por iso-alcenos. Segundo os autores, a alumina borada possui acidez na medida certa para promover a reação de isomerização das parafinas lineares formadas por hidrodesscarboxilação, sem que ocorram reações paralelas indesejáveis de ciclização e craqueamento.

A formação de iso-parafinas em razões i-(C₁₅-C₁₈)/n-(C₁₅-C₁₈) superiores a 10 foi observada por KIKHTYANIN *et al.* (2010) no hidrotreatamento do óleo de girassol empregando Pd/SAPO-31 como catalisador, abrindo a possibilidade de produção de HVO com propriedades semelhantes às do petrodiesel. Entretanto, após cerca de 12 horas de reação a razão i-(C₁₅-C₁₈)/n-(C₁₅-C₁₈) caiu a zero, sendo que este fato foi atribuído pelos autores à queda da dispersão do paládio metálico de 50 para 11 %.

2.5.2 Estudo cinético da reação de hidrodessoxigenação (HDO) de ácidos graxos e triacilglicerídeos

O estudo cinético de uma reação é muito importante, principalmente para comprovar mecanismos reacionais propostos, além de ser fundamental para a modelagem e simulação de um reator. Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura que se dedicaram ao estudo cinético das reações de hidrodessoxigenação de triacilglicerídeos e isso está não só associado à grande complexidade, mas também à composição dos óleos vegetais e, principalmente, dos produtos formados. Com efeito, de modo a facilitar o estudo da cinética das reações de hidrodessoxigenação, alguns autores empregaram compostos modelos de ácidos graxos, representativos das cadeias laterais dos triacilglicerídeos (LESTARI *et al.*, 2009; MONIER *et al.*, 2010; FU *et al.*, 2010).

A fim de avaliar a cinética de hidrodessoxigenação (HDO) de triacilglicerídeos para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel, SEBOS *et al.* (2009) realizaram experimentos empregando como carga 10 % (m/m) de óleo refinado de sementes de algodão (OA) em diesel hidrotratado ($S < 50$ ppm) na presença do catalisador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ sulfetado. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo em temperaturas na faixa de 305-345 °C e pressão total de 30 bar. Na alimentação foi utilizado 1 % (v/v) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a uma corrente de 23 N L/h. Para manter a concentração de 1 % (m/m) de enxofre no reagente líquido foi adicionado DMDS (dimetil dissulfeto) à carga para evitar a rápida desativação do catalisador.

Os autores determinaram a concentração dos grupos oxigenados a partir dos ésteres formados por meio da reação de saponificação do óleo de sementes de algodão. Da mesma forma, determinaram a concentração desses grupos oxigenados no produto líquido da reação e com isso calcularam a conversão.

O ponto de ebulição dos triacilglicerídeos presentes no óleo de sementes de algodão é superior a 400 °C, portanto, nas condições estudadas o óleo está na fase líquida. De acordo com os autores, as restrições quanto à transferência de massa interna foram incluídas na cinética da reação e, portanto, consideraram uma cinética global. No entanto, a difusão interna não foi considerada como etapa limitante uma vez que o critério de Weisz-Prater calculado foi inferior a 1,5 para todas as condições de

reação (SEBOS *et al.*, 2009). Neste estudo, os autores assumiram que a reação de HDO do grupamento éster é de primeira ordem, como mostra a equação 2.1:

$$(-r_{HDO}) = k_{HDO} C_{est_0} (1 - X) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

sendo que: $(-r_{HDO})$ é a taxa de reação, k_{HDO} é a constante cinética, C_{est_0} é a concentração do grupamento éster presente na alimentação e X é a conversão.

Pelo balanço de massa para o reator de leito fixo os autores chegaram à equação 2.2:

$$k_{HDO} = -\ln(1 - X) \frac{m}{W} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

sendo que: m é a massa alimentada / h e W é a massa de catalisador.

Os resultados de conversão obtidos experimentalmente e a partir do modelo de hidrodesoxigenação proposto em função da velocidade espacial (WHSV) estão apresentados na Figura 2.14, para as temperaturas de 305 °C (Figura 2.14-A), 320 °C (Figura 2.14-B) e 335 °C (Figura 2.14-C).

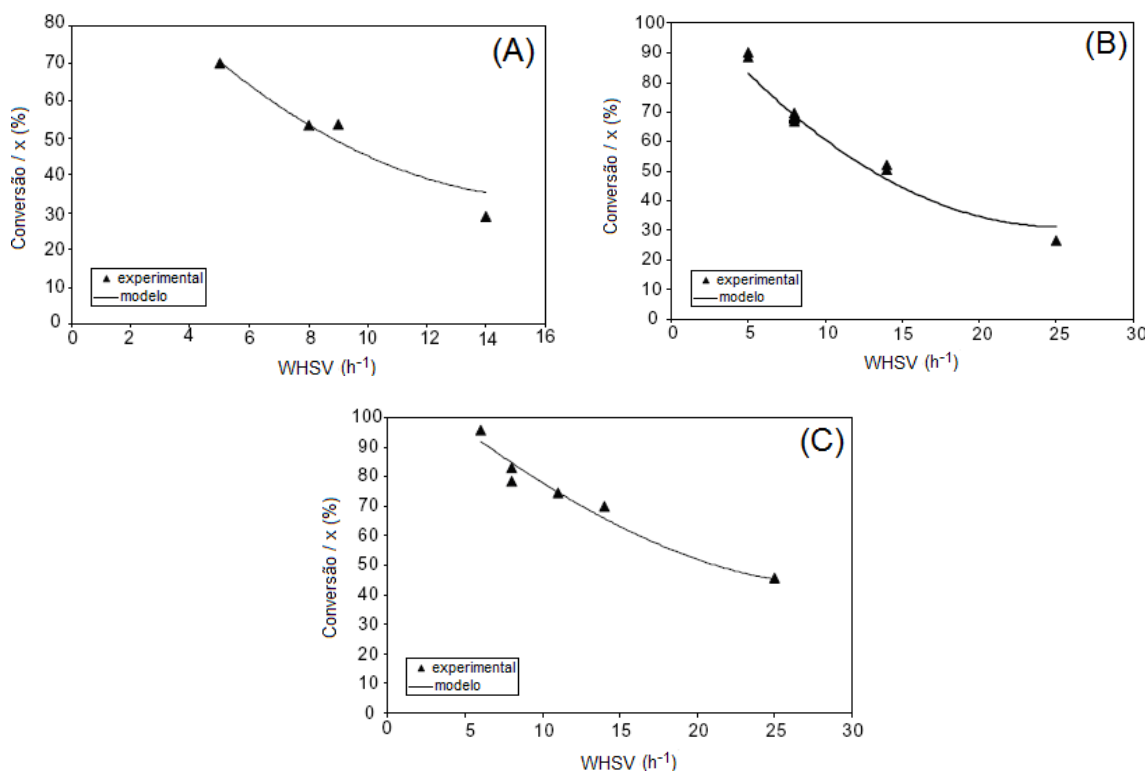


Figura 2.14 – Conversão em função de WHSV. Condições: P = 30 bar; carga: 10% OA/diesel. T = 305 °C (A), T = 320 °C (B), T = 335 °C (C) (SEBOS *et al.*, 2009).

A análise da dependência de temperatura com base na equação de Arrhenius e no modelo proposto resultou em um valor de energia de ativação igual a 111 kJ mol⁻¹ e a Figura 2.15 apresenta a regressão linear de ln k vs. 1/T para a reação de primeira ordem.

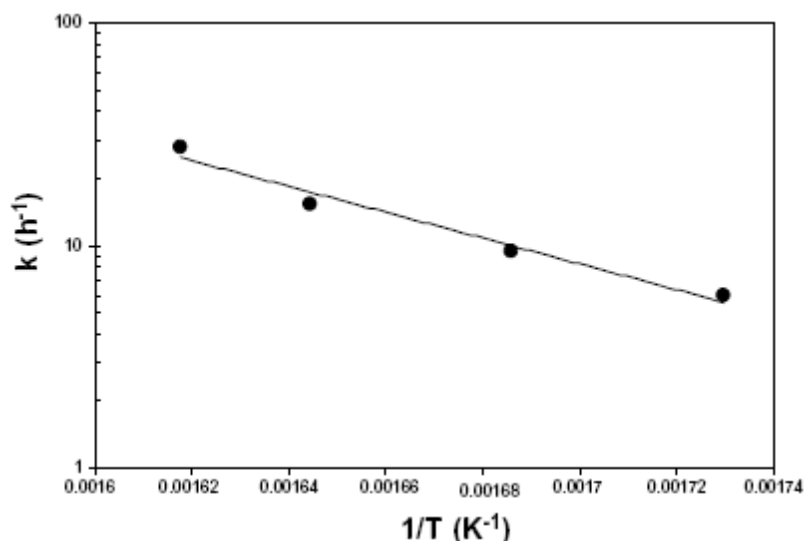


Figura 2.15 – Dependência linear de ln k em função de 1/T para a reação de primeira ordem. Condições: T = 305 – 345 °C, P = 30 bar, P_{H₂S} = 1% (v/v), m_{cat} = 5 mg. Carga: 10% (m/m) óleo de sementes de algodão / diesel (SEBOS *et al.*, 2009).

Conforme exposto, na maioria dos estudos em que foi avaliada a aplicação do processo de hidrotratamento a moléculas modelo de ácidos graxos ou óleos vegetais, foram empregados catalisadores convencionais de HDT (NiMo/Al₂O₃ e CoMo/Al₂O₃), que são ativos na forma sulfetada e, portanto, necessitam que a carga alimentada possua uma quantidade relativa de enxofre para que sua desativação não ocorra devido uma possível dessulfetação. Como os óleos vegetais não possuem enxofre em sua composição, se forem utilizados puros na reação de HDT com o emprego de catalisadores convencionais, para evitar uma provável desativação, a adição de enxofre ao óleo se faz necessária. Por outro lado, nos estudos em que não foram empregados os catalisadores convencionais sulfetados, fez-se o uso de catalisadores a base de metais nobres e, como é sabido, tais catalisadores têm um custo elevado. Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores de hidrotratamento que sejam ativos na ausência de enxofre e que sejam mais baratos que os metais nobres é desejável.

Diante disso, os catalisadores a base de carbetos de metais de transição, ativos em reações de HDT de acordo com a literatura (OYAMA *et al.*, 1988; SAJKOWSKI *et al.*, 1990; RAMANATHAN *et al.*, 1995; SAJKOWSKI *et al.*, 1996; DHANDAPANI *et al.*, 1998) poderiam, a princípio, ser empregados no hidrotratamento de óleos vegetais puros, uma vez que não necessitam de enxofre para serem ativos, além de possuírem propriedades e atividade catalítica semelhantes à apresentada por metais nobres.

2.6 Utilização de carbetos de metais de transição em reações de HDT

Logo após o desenvolvimento da metodologia de TPC pelo grupo de BOUDART (VOLPE *et al.*, 1985b), que possibilitou a obtenção de carbetos de metais de transição com elevada área específica, tais materiais passaram a ser estudados em diversas reações de interesse, dentre elas as de hidrotratamento.

O grupo de OYAMA (1988) avaliou a atividade catalítica e a seletividade do Mo_2C na reação de HDN da quinolina e a comparou com um catalisador comercial $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfetado. O carbeto de molibdênio foi sintetizado a partir da técnica de carburação à temperatura programada (TPC), na qual MoO_3 foi empregado como precursor. Como mistura carburante foi utilizado 20 % (v/v) CH_4/H_2 e uma velocidade espacial de 5000 h^{-1} . Após a obtenção do catalisador, o mesmo foi passivado utilizando O_2 em He, porém, a vazão e a concentração de cada gás nessa mistura não foram informadas pelos autores. Anteriormente à reação de HDN da quinolina, tanto o Mo_2C quanto o $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram reduzidos a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sob corrente de H_2 , cuja vazão também não foi informada. Tetradecano foi empregado como solvente (~0,9% (m/m) quinolina em tetradecano) na reação processada em um reator do tipo batelada com volume de 300 cm^3 . Como condições foram empregadas pressão de 69 bar e temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Nos experimentos 1,0 g de catalisador foi utilizado. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, sendo os gases analisados utilizando de um detector do tipo condutividade térmica e os líquidos por um detector do tipo ionização de chama. Por meio da injeção de padrões os autores puderam identificar e quantificar os compostos obtidos.

Os resultados comparativos de atividade e seletividade na reação de hidrodesnitrogenação da quinolina para os catalisadores Mo_2C e $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são apresentados na Figura 2.16 e mostram que o catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou maiores valores de atividade para as primeiras seis horas de reação (Figura 2.16-A). No entanto, o fato de um catalisador não suportado (Mo_2C) e, conseqüentemente, com uma menor densidade de sítios, como pode ser visto pela Tabela 2.3, chamou a atenção dos autores por ter apresentado desempenho catalítico aproximadamente 50% menor, no início da reação, ao ser comparado com o catalisador suportado ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), que por sua vez apresentou uma densidade de sítios 87 % maior que do Mo_2C .

Com base nos valores de quimissorção apresentados na Tabela 2.3, de acordo com os autores, os sítios individuais do Mo_2C são mais ativos quando comparados aos do $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfetado.

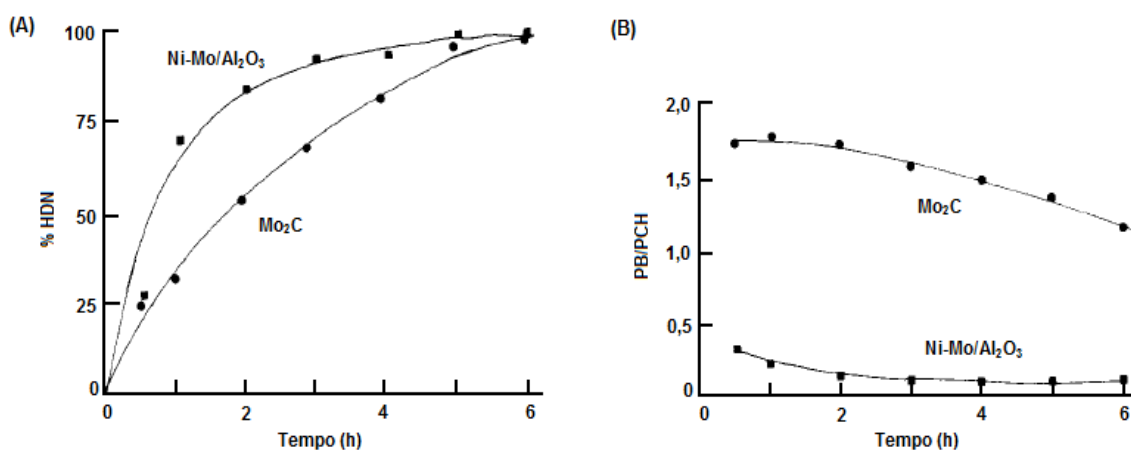


Figura 2.16 – Comparação entre atividade (A) e seletividade (B), para os catalisadores Mo_2C e $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfetado na reação de hidrodesnitrogenação da quinolina (OYAMA *et al.*, 1988).

A diferença entre os dois catalisadores fica evidente ao se analisar a Figura 2.16-B, em que foi verificado pelos autores que a seletividade do Mo_2C é bem superior à do catalisador comercial $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfetado, já que o primeiro favorece a formação do produto insaturado propilbenzeno (PB) e o segundo favorece a completa hidrogenação da quinolina formando o composto propilciclohexano (PCH). Após 6 horas de reação, a porcentagem de HDN foi equivalente para ambos os catalisadores (Figura 2.16-A) e a razão PB/PCH ainda permaneceu maior para o Mo_2C do que para $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2.16-B). Assim, os autores concluíram que o catalisador Mo_2C era

apropriado para a reação de HDN da quinolina, uma vez que o objetivo do estudo foi avaliar o consumo de hidrogênio visando utilizar uma menor quantidade em tal processo.

Tabela 2.3: Propriedades dos catalisadores empregados na reação de HDN da quinolina (OYAMA *et al.*, 1988).

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Quimissorção de CO (μmol g ⁻¹)	Densidade de sítios (10 ¹⁴ cm ⁻²)
Mo ₂ C	37	38	0,64
NiMo/Al ₂ O ₃	122	492	4,8

A atividade de uma série de carbetos mássicos de metais de transição foi testada e comparada com a de um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ sulfetado frente a reações de HDS e HDN por RAMANATHAN *et al.* (1995). Os carbetos foram sintetizados empregando-se a metodologia de TPC. As condições empregadas na síntese de cada catalisador são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Condições empregadas na síntese dos catalisadores a base de carbetos (RAMANATHAN *et al.*, 1995).

Catalisador (precursor)	Taxa de aquecimento (β/°C s ⁻¹)	Temperatura final (T _{máx} /°C)	Tempo de permanência na T _{máx} (h)	Velocidade espacial molar (h ⁻¹)
VC (V ₂ O ₅)	0,033	980	0,20	310
NbC (Nb ₂ O ₅)	0,166	900	3,00	1640
Mo ₂ C (MoO ₃)	0,033	730	0,33	220
WC (WO ₃)	0,025	851	1,00	400

As reações de HDT foram processadas com LHSV de 5 h⁻¹ em um reator do tipo leito gotejante, operado a 3,1 MPa e a 370 °C durante um tempo de campanha de 60 horas, sendo empregada uma carga modelo contendo compostos com heteroátomos em concentrações representativas de um destilado médio de petróleo (dibenzotiofeno, benzofurano, quinolina, naftaleno). Os resultados de HDN da quinolina apresentados na Figura 2.17 mostram, claramente, que o Mo₂C apresentou-se mais ativo do que os demais catalisadores, inclusive quando comparado ao catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ sulfetado.

Pode parecer contraditório o maior desempenho apresentado pelo Mo₂C frente à reação de HDN da quinolina ao ser comparado com o catalisador NiMo/Al₂O₃, quando se analisa os resultados obtidos por OYAMA *et al.* (1988), anteriormente apresentados. No entanto, há que se considerar que tais resultados foram obtidos em condições reacionais distintas empregando diferentes reatores.

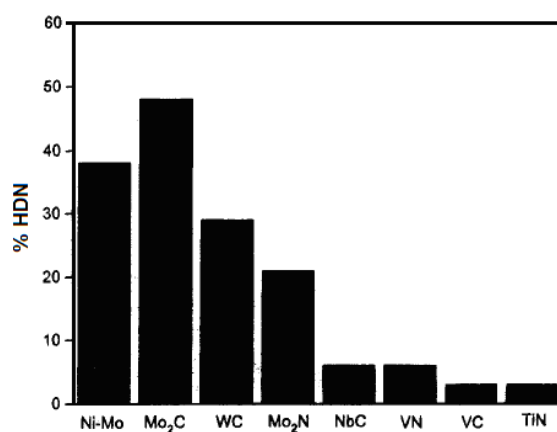


Figura 2.17 – Comparação entre as atividades de todos os catalisadores avaliados na reação de HDN da quinolina a 370 °C e 3,1 MPa (RAMANATHAN *et al.*, 1995).

Vale chamar a atenção para o fato de que o desempenho do Mo₂C foi melhor mesmo sendo mássico e apresentando uma área específica (S_g) de 42 m² g⁻¹. Além disso, a quantificação dos sítios dos carbetos foi realizada por quimissorção de CO, em que o valor encontrado para o Mo₂C foi igual a 99 μmol g⁻¹, valores estes bem inferiores quando comparados aos do NiMo/Al₂O₃ (S_g = 160 m² g⁻¹ e quantificação dos sítios por quimissorção de O₂, tendo sido encontrado valor igual a 718 μmol g⁻¹).

Para a reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno, o catalisador comercial apresentou uma maior atividade do que a dos carbetos, como pode ser visto na Figura 2.18. A menor atividade apresentada pelos carbetos pode ser devida, segundo os autores, ao maior efeito de inibição das moléculas de quinolina na reação de HDS.

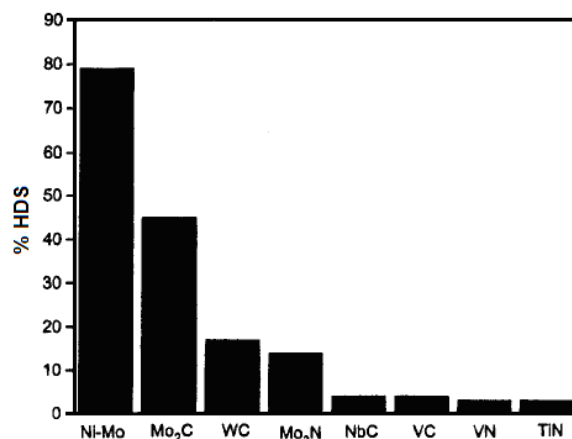


Figura 2.18 – Comparação entre as atividades de todos os catalisadores avaliados na reação de HDS do dibenzotiofeno a 370 °C e 3,1 MPa (RAMANATHAN *et al.*, 1995).

De fato, fica comprovado que os carbeto de metais de transição são ativos em reações de hidrotratamento, sendo que o carbeto de molibdênio apresenta uma maior atividade quando comparado aos demais carbeto em reações de HDN e HDS. Essas diferenças provavelmente estão associadas às distintas condições de síntese empregadas para cada um dos carbeto estudados por RAMANATHAN *et al.* (1995). Além disso, para tais materiais não há necessidade da presença de enxofre para apresentarem um bom desempenho catalítico.

Um trabalho desenvolvido recentemente no NUCAT (SOUSA, 2009), empregando carbeto de molibdênio mássico e suportados em diferentes materiais (Al₂O₃, SiO₂ e HZSM-5), na reação de hidrotratamento do óleo de girassol, mostrou que, ao contrário dos sulfetos, o carbeto de molibdênio promove, prioritariamente, a reação de hidrogenação dos ácidos carboxílicos formados no craqueamento térmico primário dos triacilglicerídeos constituintes do óleo, com supressão das rotas de descarboxilação e descarboxilação.

No estudo, anteriormente à avaliação, cada catalisador foi sintetizado *in situ* utilizando a metodologia de carburação à temperatura programada que consistiu, sucintamente, em aquecer o sólido precursor do catalisador a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ sob corrente de 20 % (v/v) CH₄/H₂ até atingir 650 °C, permanecendo nesta por 2 h, tempo suficiente para obtenção dos carbeto mássico e suportado. A velocidade espacial utilizada na síntese foi de 3,36 x 10⁵ h⁻¹. Os testes reacionais foram realizados em um reator tubular de leito fixo a temperatura de 360 °C e pressão de 50 bar. Utilizou-se uma razão de H₂/óleo igual a 1600 mL de H₂/mL de óleo de girassol

e uma velocidade espacial de 5 h^{-1} . Para todos os catalisadores empregados o diâmetro equivalente das partículas foi de 80 Mesh Tyler, obedecendo aos critérios $D/d_p > 10$ e $L/d_p > 50$.

Além da avaliação dos catalisadores ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$) foram realizados testes em branco com cada um dos suportes e com esferas de vidro a fim de verificar a extensão do efeito térmico dos suportes sobre a transformação das moléculas de triacilglicerídeos. Como pode ser visto na Tabela 2.5, os valores de conversão obtidos foram elevados. Entretanto, conforme comprovado no estudo, tais valores são devidos a efeitos puramente térmicos, levando à formação principalmente de ácidos carboxílicos com 18 átomos de carbono (constituintes das cadeias laterais dos triacilglicerídeos presentes no óleo de girassol). É importante ressaltar que para todos os materiais empregados nos brancos a distribuição dos produtos foi bastante semelhante.

Tabela 2.5: Valores de conversão do óleo de girassol obtidos durante os testes em branco com a utilização dos suportes SiO_2 , Al_2O_3 , HZSM-5 e esferas de vidro. Condições: $T = 360 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 50 \text{ bar}$; $\text{LHSV} = 5 \text{ h}^{-1}$ (SOUSA, 2009).

Materiais	Conversão (%)
SiO_2	70
Al_2O_3	75
HZSM-5	90
Esferas de vidro	70

Nos testes empregando os catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$, da mesma forma que nos testes em branco, elevados valores de conversão foram obtidos, como pode ser observado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Valores de conversão obtidos durante a reação de hidrotratamento do óleo de girassol utilizando β -Mo₂C mássico, β -Mo₂C/SiO₂, β -Mo₂C/Al₂O₃ e β -Mo₂C/HZSM-5. Condições: T = 360 °C; P = 50 bar; LHSV = 5h⁻¹ (SOUSA, 2009).

Materiais	Conversão (%)
β -Mo ₂ C mássico	80
β -Mo ₂ C/SiO ₂	90
β -Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	90
β -Mo ₂ C/HZSM-5	75

De todos os catalisadores estudados, o β -Mo₂C/Al₂O₃ apresentou os melhores resultados em relação à seletividade e as Figuras 2.19-A e B apresentam as seletividades a produtos líquidos e gasosos obtidos para este catalisador e os comparam com os obtidos no teste em que se empregou a Al₂O₃ pura (branco) utilizada como suporte.

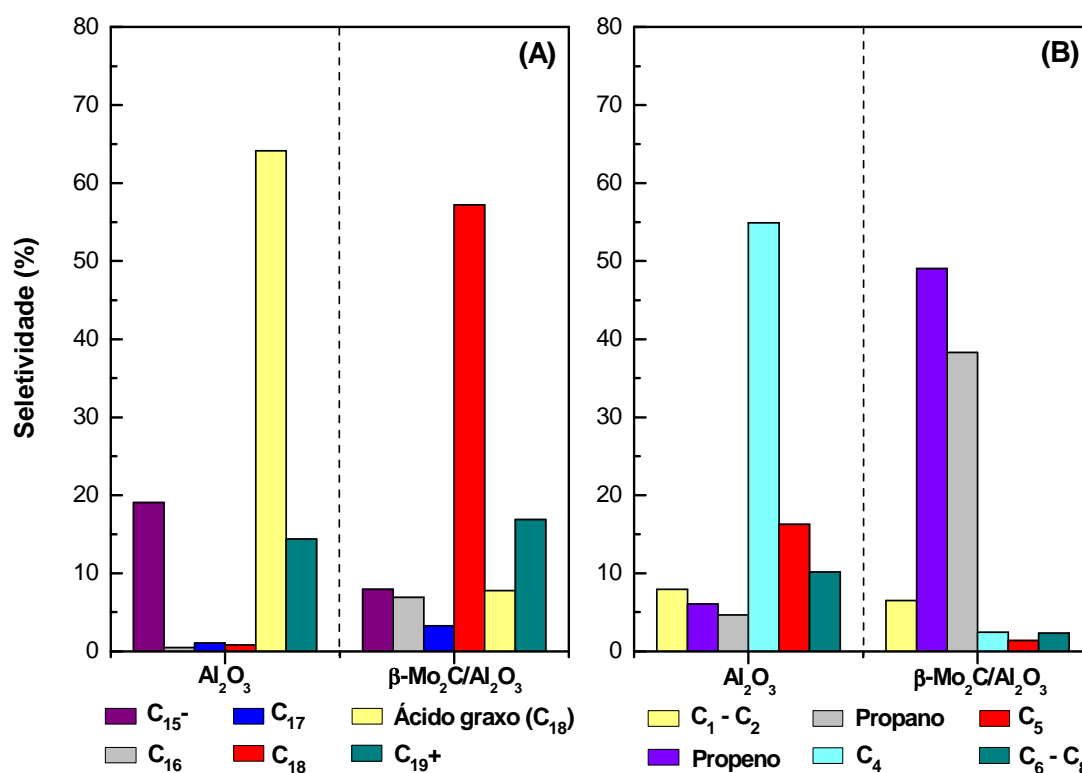


Figura 2.19 – Seletividades dos produtos líquidos (A) e produtos gasosos (B) obtidos na reação de HDT do óleo de girassol empregando Al₂O₃ (branco) e β -Mo₂C/Al₂O₃ (SOUSA, 2009).

Neste caso ficou bastante evidente que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promoveu a transformação dos ácidos graxos formados no craqueamento térmico primário, sendo o produto principal o C_{18} . Com efeito, observa-se que enquanto a seletividade a ácidos graxos foi de 65 % no branco da alumina, no caso do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi de 5 %, significando que mais de 90 % dos ácidos formados no craqueamento térmico primário foram convertidos.

Vale ressaltar que a pequena quantidade de 5 % de ácido graxo que não foi convertida é, do ponto de vista industrial, muito elevada. Entretanto, isso provavelmente ocorreu pelo fato de o óxido precursor do carbetto de molibdênio ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) ter sido sintetizado pelo método de espalhamento térmico que, após estudos, ficou comprovado que não é o melhor método de síntese, pois por esse método ocorre uma baixa dispersão do MoO_3 sobre o suporte.

Os baixos valores de seletividade obtidos para compostos C_{16} (6%) ou são resultantes das moléculas de ácido palmítico que compõem as cadeias laterais dos triacilglicerídeos constituintes do óleo de girassol ou são resultantes, assim como os compostos C_{17} (4%), de reações de transferência de hidrogênio γ e de descarbonilação/descarboxilação que revelam que o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é altamente seletivo à reação de hidrogenação.

Também em fase gasosa, os resultados de seletividade obtidos para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ revelam a sua superioridade, principalmente quando se considera que o somatório das seletividades de propeno e propano representa 85 % de todos os produtos gasosos formados.

Do ponto de vista prático este é um resultado muito interessante, pois enquanto que nas rotas de descarbonilação e descarboxilação há perda de um átomo de carbono da cadeia do ácido graxo sob a forma de CO ou CO_2 , na rota de hidrogenação o número total de átomos de carbono é preservado, já que o oxigênio do grupamento carboxílico é removido sob a forma de H_2O .

Um fato que chama atenção ao se fazer um levantamento do assunto na literatura é escassez de trabalhos que utilizam carbetos de metais de transição nas reações de HDT de óleos vegetais. A maioria dos trabalhos existentes aborda, principalmente, a utilização de catalisadores convencionais de HDT na sua forma sulfetada ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados

Os materiais empregados durante a realização desta tese são listados a seguir:

3.1.1 Gases

- Hélio (LINDE GÁS, 99,995% de pureza);
- Hidrogênio (LINDE GÁS, 99,995% de pureza);
- Metano (LINDE GÁS, 99,995% de pureza);
- Mistura 0,5% (v/v) O₂/He (LINDE GÁS, 99,995% de pureza);
- Mistura 30% (v/v) N₂/He (LINDE GÁS, 99,995% de pureza);
- Monóxido de carbono (LINDE GÁS, 99,995% de pureza);
- Nitrogênio (LINDE GÁS, 99,999% de pureza).

3.1.2 Reagentes

- MoO₃ (ACROS ORGANICS, 99% de pureza);
- γ -Al₂O₃ (PETROBRAS – CATAPAL A – PP1688);
- Ácido 2-propenóico (C_{3:1}) (VETEC, 99% de pureza);
- Ácido oléico – AO (C_{18:1}) (VETEC, 98% de pureza);
- Ácido esteárico – AE (C_{18:0}) (VETEC, 98% de pureza);
- n-hexadecano (n-C₁₆) (TEDIA, 99% de pureza);
- Óleo de girassol refinado comercial.

3.1.3 Padrões cromatográficos

- Ácido palmítico (C_{16:0}) (VETEC, 98% de pureza);
- Ácido esteárico (C_{18:0}) (VETEC, 98% de pureza);
- Ácido oléico (C_{18:1}) (VETEC, 98% de pureza);
- Ácido linoléico (C_{18:2}) (VETEC, 90% de pureza);
- n-tetradecano (n-C₁₄) (SPECTRUM, 99% de pureza);
- n-pentadecano (n-C₁₅) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- n-hexadecano (n-C₁₆) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- n-heptadecano (n-C₁₇) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- n-octadecano (n-C₁₈) (ACCUSTANDARD, 10% em etilbenzeno);
- Diesel comercial.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Unidade experimental

A síntese e caracterização *in situ* (determinação da área específica) dos catalisadores foram conduzidas em uma unidade de bancada, representada esquematicamente na Figura 3.1.

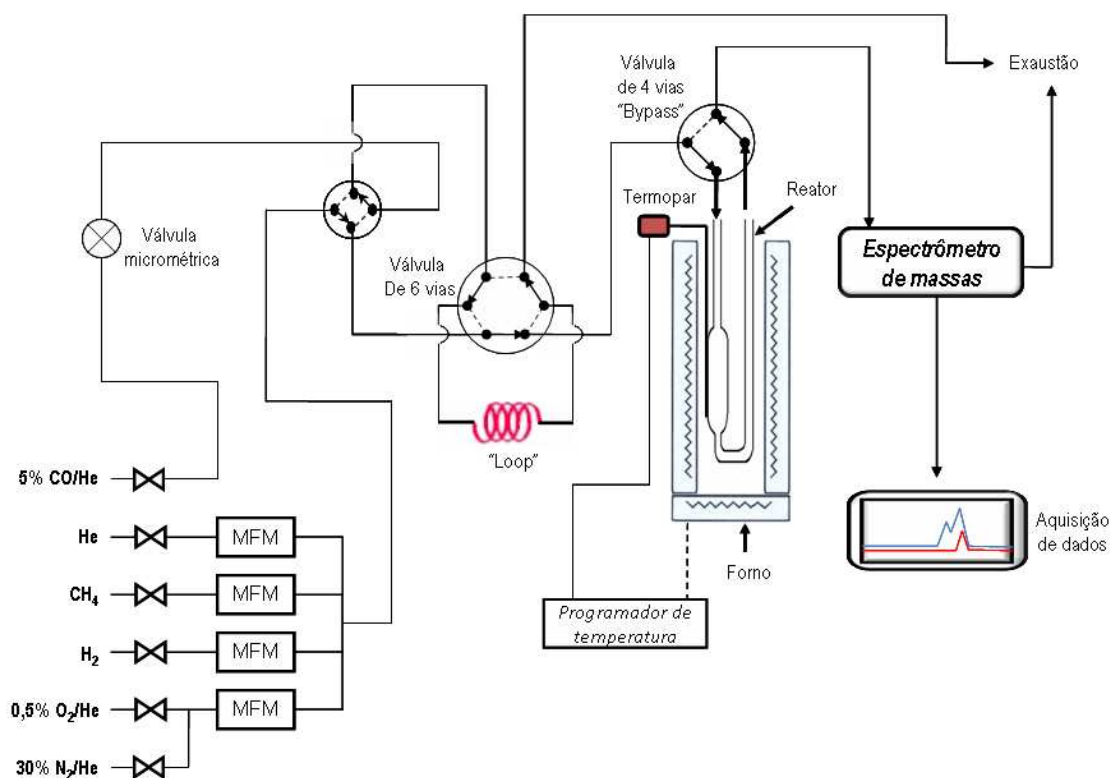


Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização *in situ* dos catalisadores.

Os gases, procedentes dos cilindros, foram direcionados aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) pelas linhas constituídas por tubos de aço de 1/8". As vazões dos diversos gases foram estabelecidas em um painel de controle (MKS, modelo Type 247) antes de serem enviadas ao reator.

Uma válvula (Valco, modelo 4C6UWT) de seis vias, localizada antes do reator, foi utilizada para injeção de volumes conhecidos ("loop") de gases que chegam à mesma por outra linha.

Por meio de uma válvula (Valco, modelo 4C4UWT) de quatro vias foi possível enviar um gás ao reator, ao passo que o mesmo pôde ser isolado do sistema, quando a válvula foi girada para a posição “bypass”, processo esse, necessário durante diversas etapas da síntese.

Em todos os experimentos dispôs-se de um reator de quartzo tubular, em U, com dimensões de 6 mm de diâmetro, possuindo um bulbo de 18 mm de diâmetro no qual o sólido era colocado sobre lã de quartzo.

Para o aquecimento foi utilizado um forno capaz de alcançar 1100 °C, sendo o programa de temperatura realizado por meio de um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P).

Os gases provenientes do reator eram enviados a uma “leak valve” (Granville-Phillips) e daí a um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) em linha, com aquisição de dados computadorizada.

3.2.2 Síntese do precursor do carbetó

Al_2O_3 (CATAPAL A – PP1688, CENPES/Petrobras) foi empregada como suporte do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Inicialmente foi preparada uma amostra de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com teor nominal de MoO_3 de 20 % (m/m) utilizando-se o método de impregnação ao ponto úmido, o qual consistiu, sucintamente, em dissolver o sal de molibdênio (heptamolibdato de amônio – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) na menor quantidade de água possível, de modo que o teor de MoO_3 desejado fosse obtido após a calcinação. A solução de heptamolibdato foi gotejada sobre o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, após isso a amostra foi levada à estufa por 30 minutos a 120 °C para eliminação do excesso de umidade. Esse procedimento foi repetido até toda a solução ser inteiramente gotejada, e então o material foi deixado na estufa a 120 °C durante 12 horas para secar completamente. Após essa etapa, a amostra foi submetida a tratamento térmico em uma mufla com programação de temperatura até atingir 500 °C, permanecendo nessa temperatura por três horas para obtenção da amostra $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com teor nominal de 20 % (m/m).

3.2.3 Síntese do β -Mo₂C suportado

A síntese do β -Mo₂C/Al₂O₃ foi realizada empregando-se a metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC), utilizando-se a unidade representada na Figura 3.1. Anteriormente à etapa de carburação, realizou-se um pré-tratamento a 500 °C por 120 minutos no qual o óxido precursor (20 % MoO₃/Al₂O₃) previamente pesado e colocado no reator foi aquecido sob corrente de hélio (100 mL min⁻¹) a uma taxa de 10 °C min⁻¹, para eliminação de toda umidade e gases adsorvidos na superfície. Em seguida a amostra foi resfriada para a temperatura ambiente e após a mudança dos gases, o precursor foi aquecido a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ sob corrente de 20 % (v/v) CH₄/H₂ até atingir uma temperatura estabelecida, conforme representado na Figura 3.2, permanecendo nesta o tempo suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante a carburação, m/z = 18 (H₂O) e m/z = 28 (CO), monitorados pelo espectrômetro de massas, retornassem à linha de base. A velocidade espacial utilizada na síntese foi de 13,79 h⁻¹ ($m_{20\% \text{ MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3} = 300 \text{ mg}$; $\dot{Q}_{20\% \text{ CH}_4 / \text{H}_2} = 4136 \text{ mg h}^{-1}$).

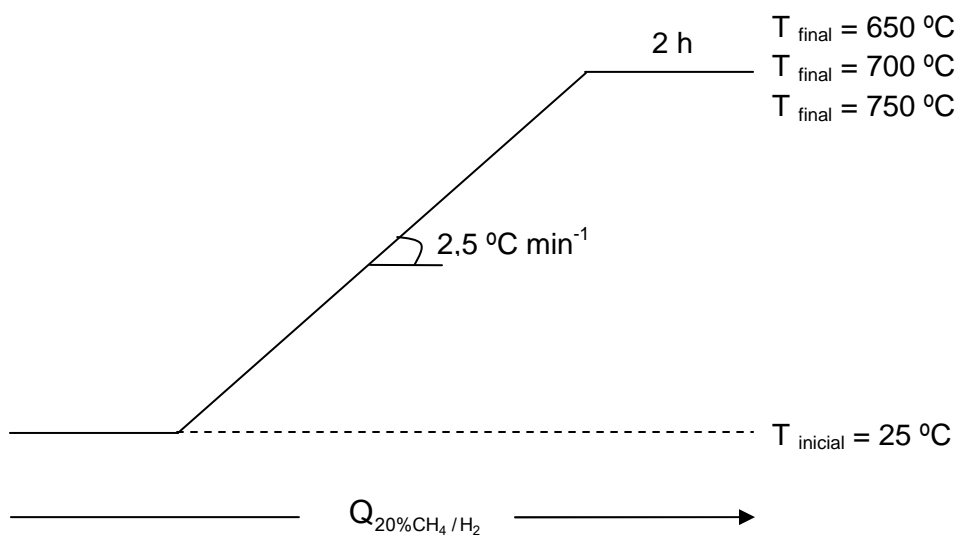


Figura 3.2 – Representação esquemática da síntese dos carbetos.

Anteriormente à carburação, as vazões dos gases utilizados em todas as etapas da síntese foram ajustadas no painel de controle. Posteriormente, a válvula de quatro vias que estava na posição “bypass” foi colocada na posição “reator”,

promovendo-se a passagem da mistura carburante pelo precursor. O sistema permaneceu nessa configuração por 30 minutos, sendo o tempo necessário para que houvesse a estabilização dos sinais dos íons $m/z = 18$ (H_2O) e $m/z = 28$ (CO).

Ao final da síntese, mudaram-se os gases alimentados ao reator da mistura carburante para He puro (100 mL min^{-1}) e removeu-se o forno para que o sistema fosse resfriado até a temperatura ambiente. Feito isso, o reator foi isolado, pela colocação da válvula na posição “bypass”.

Pelo fato de carbetos de metais de transição serem materiais pirofóricos houve a necessidade de uma etapa de passivação logo após a síntese, a fim de que o material presente no reator pudesse ser retirado visando a sua manipulação na atmosfera e caracterizações posteriores. Assim, alcançada a temperatura ambiente, mudou-se o gás enviado ao sistema, de He para uma mistura 0,5 % (v/v) O_2/He (30 mL min^{-1}). Novamente, para efeito de estabilização dos sinais dos íons $m/z = 4$ (He) e $m/z = 32$ (O_2), referentes à mistura gasosa utilizada, o sistema permaneceu com a válvula de quatro vias na posição de “bypass” por pelo menos 30 min. Com os sinais estáveis, a válvula de quatro vias foi colocada na posição reator iniciando-se a etapa de passivação por doze horas, para somente após esse período retirar o material do reator e armazená-lo.

3.2.4 Caracterização

3.2.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria por fluorescência de raios X é uma técnica que permite análise qualitativa e quantitativa, consistindo na excitação dos elementos presentes na amostra por uma fonte radioativa. Cada elemento emite uma radiação característica e a sua intensidade está relacionada com a concentração do elemento na amostra (TASCH *et al.*, 2000).

Na determinação e quantificação do teor real de MoO_3 , presente na amostra MoO_3/Al_2O_3 , aplicou-se a técnica de fluorescência de raios X utilizando um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, sendo a radiação responsável pela excitação dos elementos na amostra proveniente de um tubo de ródio ($\lambda \text{ Rh } K\alpha = 0,6147 \text{ \AA}$). Para a realização das análises foram preparadas pastilhas de aproximadamente 2 mm

de espessura e 18 mm de diâmetro em uma prensa Carver, modelo C, aplicando-se uma pressão de 4 toneladas.

3.2.4.2 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi empregada na determinação das fases cristalinas do catalisador sintetizado, bem como de seu precursor.

O método do pó foi empregado na realização das análises utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com aquisição de dados computadorizada, operado a 30 kV e 15 mA. A radiação incidente na amostra foi oriunda de um tubo de cobre (λ Cu $K\alpha$ = 1,5418 Å) e os difratogramas foram registrados variando-se o ângulo de incidência (2θ) entre 10 e 90 ° a uma velocidade de 2 ° por minuto. A identificação dos materiais foi realizada por comparação dos difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.4.3 Fisissorção de N₂

A área específica (S_g) das amostras foi medida *in situ*, pois a etapa de passivação conduz a um decréscimo do seu valor (SOUSA, 2009). Essas medidas foram realizadas empregando-se o método B.E.T. de um ponto (BRUNAUER *et al.*, 1938), por adsorção de nitrogênio a -196 °C em regime dinâmico, pelo monitoramento do sinal do íon $m/z = 28$.

Imediatamente após a síntese do Mo₂C/Al₂O₃, o reator foi resfriado sob corrente de hélio (50 mL min⁻¹) até a temperatura ambiente e então o gás de admissão foi mudado para uma mistura de 30% (v/v) N₂/He (50 mL min⁻¹). Após estabilização dos sinais dos íons $m/z = 28$ (N₂) e $m/z = 4$ (He), quatro pulsos de calibração de N₂ puro de volume igual a 2,4 mL foram injetados. Feito isso, a temperatura foi abaixada para -196 °C, pela submersão do reator em um frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido. Nessa etapa, um pico negativo referente à adsorção do nitrogênio na amostra foi observado no sinal do íon $m/z = 28$. Após a estabilização desse sinal, o frasco de Dewar foi retirado e foi observado um pico positivo, referente à dessorção do N₂ da amostra (TEIXEIRA DA SILVA, 1994). Tal procedimento foi realizado em triplicata. Posteriormente, voltou-se a injetar pulsos de N₂ puro para verificar se esses valores

foram similares aos obtidos nos pulsos iniciais e a Figura 3.3 representa o perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o experimento.

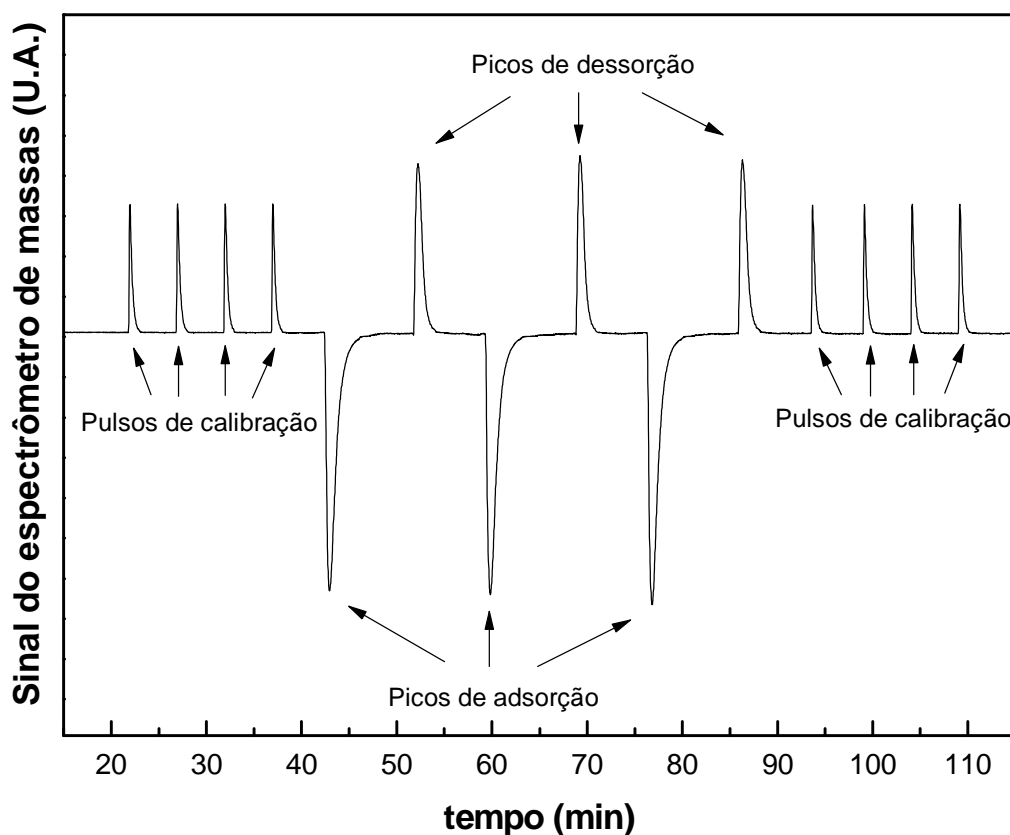


Figura 3.3 – Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de determinação da área específica.

A área do pico de desorção é proporcional ao número de mols de N_2 fisissorvidos e, portanto, proporcional à área específica. O número de mols de N_2 desorvido é calculado relacionando-se a área média dos pulsos de calibração com a área média dos picos de desorção, segundo a equação 3.1:

$$V_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} V_{cal} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

sendo que: V_{des} é o número de micromols de N_2 desorvido, A_{des} é a área do pico de desorção, A_{cal} é a média da área dos pulsos de calibração e V_{cal} é o número de micromols de N_2 em cada um dos pulsos de calibração.

A área específica da amostra em estudo pode então ser calculada empregando-se a equação 3.2:

$$S_g \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)} = \frac{V_{\text{des}} N_A A_{N_2}}{m_{\text{cat}}} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

sendo que: V_{des} é o número de micromols obtido pela equação (3.1), N_A é o número de Avogadro, A é a área de cobertura de uma molécula de N_2 de valor igual a $16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, m_{cat} é a massa do catalisador e, finalmente, P/P_0 é a pressão parcial do N_2 na mistura 30% (v/v) N_2/He que foi, em todos os experimentos realizados, igual a 0,3.

Para verificar a eficácia do método, o suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e o precursor (20% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) tiveram suas áreas específicas medidas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, com aquisição de dados computadorizada e os valores encontrados foram $186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Utilizando-se a metodologia anteriormente descrita, a área específica das amostras foram medidas e os valores encontrados foram de $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 20% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.2.4.4 Quimissorção de CO

A quantificação do número de sítios foi realizada por meio da técnica de quimissorção de CO, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 C, operando em regime estático, com aquisição de dados computadorizada.

O catalisador foi sintetizado diretamente no equipamento empregando-se a técnica de TPC. Anteriormente ao processo de carburação realizou-se um pré-tratamento a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos, com uma taxa de aquecimento igual a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e aplicou-se vácuo de 10^{-6} mmHg , para eliminação de toda umidade e gases adsorvidos na superfície do material. Após o pré-tratamento o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente para somente então iniciar a etapa de síntese do catalisador como descrito na seção 3.2.3. Imediatamente após a obtenção do material aplicou-se vácuo a temperatura de síntese ($650 \text{ }^\circ\text{C}$), por 60 minutos, para remoção da mistura carburante. Feito isso, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente sob vácuo e iniciou-se o processo de quimissorção.

A análise aconteceu em duas etapas como pode ser observado na Figura 3.4 que mostra as isotermas de quimissorção de CO para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Na primeira ocorreu a construção da isoterma referente à adsorção total (irreversível + reversível), adsorvendo-se quantidades crescentes de CO ao longo da faixa de pressão utilizada (3, 7, 10, 20, 45, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 e 450 mmHg). A segunda etapa se deu após evacuação do sistema na mesma temperatura e com uma nova dosagem de CO obteve-se a isoterma referente à fração reversível (fisissorção).

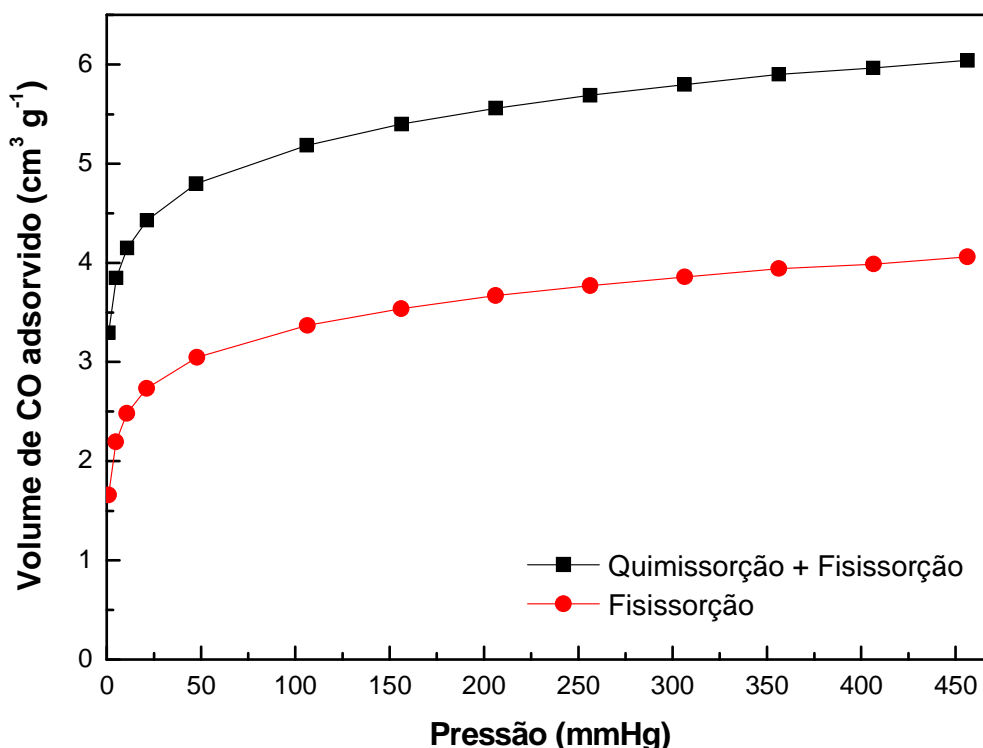


Figura 3.4 – Isotermas de adsorção de CO (1ª etapa: quimissorção + fisissorção; 2ª etapa: fisissorção) no catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

O cálculo da quantidade de CO adsorvido em cm^3 foi realizado pela diferença entre as duas isotermas, obtendo-se uma reta com inclinação próxima a zero e a sua interseção com o eixo das ordenadas forneceu o valor referente à quantidade de CO quimissorvida.

3.2.4.5 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)

A análise de TPD de CO foi empregada a fim de verificar no catalisador a existência de sítios de diferentes naturezas e/ou forças.

O catalisador foi sintetizado na unidade descrita na seção 3.2.1 empregando-se a metodologia de TPC anteriormente apresentada na seção 3.2.3. Ao final da síntese o material foi resfriado até a temperatura ambiente sob corrente de He (100 mL min^{-1}). Alcançada a temperatura ambiente o reator foi isolado e em seguida o gás enviado ao sistema foi mudado de He para a mistura 5 % (v/v) CO/He (50 mL min^{-1}). A adsorção de CO foi iniciada pelo envio da mistura ao reator sendo que o sistema permaneceu nessa configuração por 30 min. Em seguida, para remover o CO não quimissorvido (volume morto do reator + fisissorvido) e para limpeza da linha mudou-se o gás enviado ao sistema, de 5 % (v/v) CO/He para He (100 mL min^{-1}). O sistema permaneceu nessa configuração por 30 minutos para somente então iniciar o monitoramento dos sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante o TPD, $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO₂), utilizando o espectrômetro de massas. Depois que todos os sinais atingiram o menor valor possível iniciou-se o aquecimento do reator da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob corrente de He, permanecendo nesta temperatura por 40 minutos, sendo o tempo suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados retornassem à linha de base.

3.2.4.6 Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

A análise de infravermelho (IV) é uma ferramenta muito importante para a caracterização de espécies superficiais adsorvidas. O estudo da adsorção do ácido 2-propenóico, utilizado como molécula modelo, foi realizado com o intuito de se compreender como ocorre a adsorção dos ácidos carboxílicos de cadeia longa sobre a superfície do carbeto de molibdênio e, dessa forma auxiliar na proposição de uma rota reacional para formação de hidrocarbonetos a partir de ácidos graxos (ácidos esteárico e oléico).

As análises foram realizadas em um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução espectral de 4 cm^{-1} e detector MCT-A), equipado com um acessório de

refletância difusa (Spectra-Tech), com câmara que permite aquecimento até 700 °C e janelas de ZnSe.

O catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi sintetizado *ex situ* na unidade descrita na seção 3.2.1 empregando-se a técnica de TPC. Para a síntese foi utilizado um reator de quartzo que possui uma válvula de três vias na entrada e outra de duas vias na saída, como mostra a Figura 3.5.



Figura 3.5 – Reator utilizado para a síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empregado nas análises de DRIFTS.

As posições das válvulas do reator durante cada etapa, desde a síntese do catalisador até a proteção com o solvente, estão representadas esquematicamente na Figura 3.6.

Durante a carburação as válvulas permaneceram na posição “reator” (Figura 3.6-A). Após a síntese do catalisador, o reator foi isolado, pela colocação das válvulas na posição “bypass” (Figura 3.6-B), permitindo sua retirada da unidade. Nessa posição, pela válvula de três vias, foi injetado o solvente protetor isoctano (2,2,4-trimetilpentano) para retirada de possíveis bolhas de ar que pudessem ser formadas dentro da válvula (Figura 3.6-C). Em seguida, a válvula de três vias foi colocada na posição “reator” para o recobrimento do catalisador com o líquido de

proteção (Figura 3.6-D). Dessa forma, o catalisador obtido foi retirado do reator sem que houvesse qualquer contato com a atmosfera. A amostra foi então armazenada para posteriormente ser transferida para o porta amostra do acessório de refletância difusa e analisada.

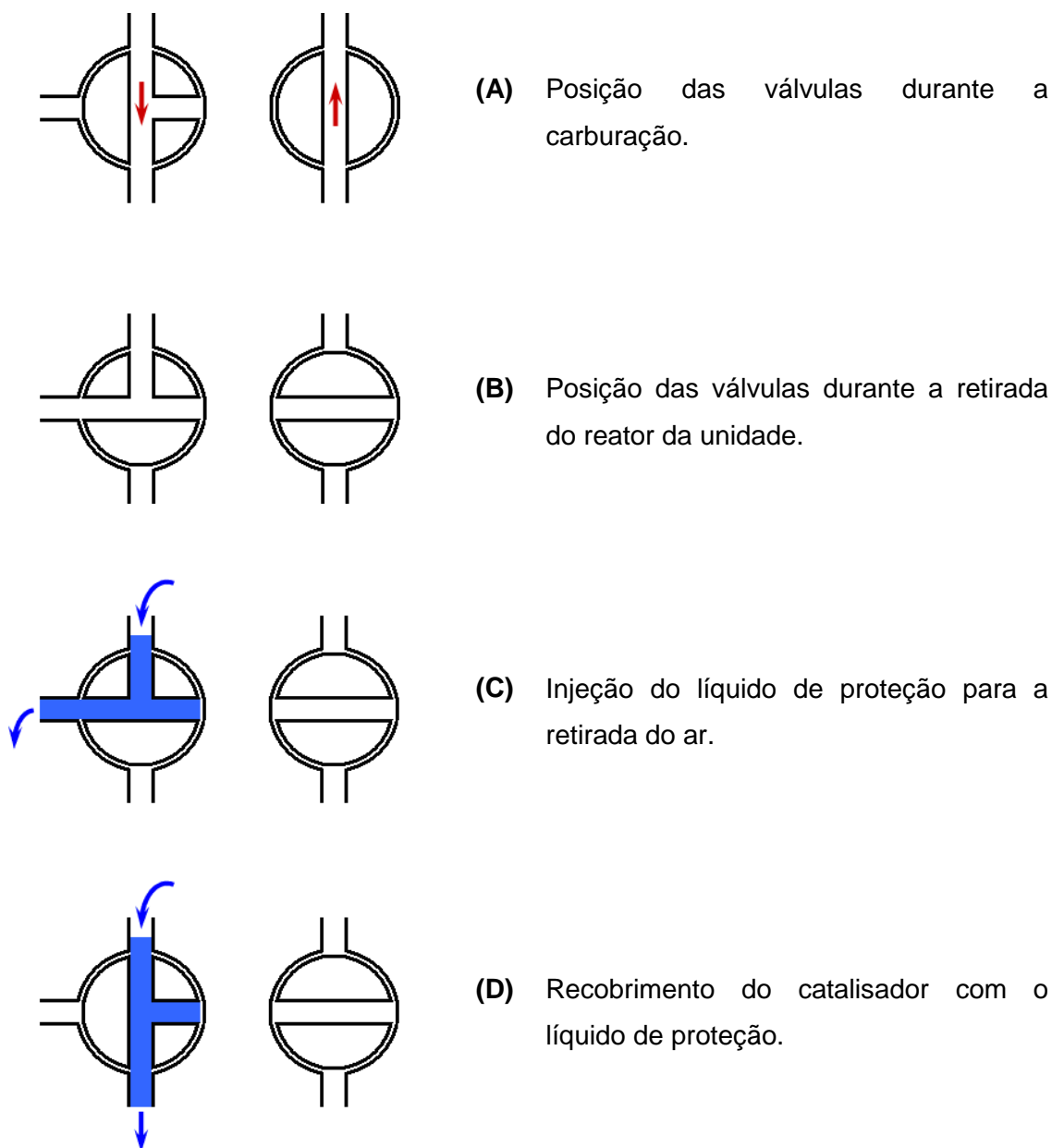


Figura 3.6 – Representação esquemática das posições das válvulas do reator desde a síntese do catalisador até a proteção com o solvente isoctano.

As análises de DRIFTS foram efetuadas empregando-se diferentes atmosferas, He ou H₂. Independentemente da atmosfera empregada, um experimento típico de

DRIFTS consistiu, numa primeira etapa, em submeter o catalisador protegido em isoctano a um pré-tratamento para remoção de todo o solvente da superfície da amostra e consistiu em aquecer a amostra úmida até 100 °C (temperatura definida devido ao ponto de ebulição do isoctano que é igual a 99 °C) durante 30 minutos sob corrente de 33 mL min⁻¹ de He. Na temperatura de 100 °C foi adquirido o espectro de DRIFTS para verificar se não havia mais a presença do solvente na superfície do catalisador.

Após a remoção de todo o solvente, a célula de DRIFTS foi resfriada até a temperatura ambiente e em seguida isolada. O gás inerte foi direcionado a um saturador contendo o ácido de cadeia curta de modo a ser saturado. Após 30 minutos, a corrente foi então passada pela célula contendo o catalisador durante um período de 60 minutos. A etapa de dessorção foi efetuada empregando-se He ou H₂ como gás de arraste e os espectros de DRIFTS foram adquiridos em cada uma das condições de análise descritas a seguir:

3.2.4.6.1 Corrente de He

- (a) Corrente de He a 25 °C;
- (b) Corrente de He a 50 °C;
- (c) Corrente de He a 100 °C;
- (d) Corrente de He a 150 °C;
- (e) Corrente de He a 200 °C;
- (f) Corrente de He a 240 °C;
- (g) Corrente de He a 260 °C;
- (h) Corrente de He a 280 °C;
- (i) Corrente de He a 300 °C;
- (j) Corrente de He a 320 °C;
- (k) Corrente de He a 340 °C;
- (l) Corrente de He a 360 °C;
- (m) Corrente de He a 25 °C.

3.2.4.6.2 Corrente de H₂

- (a) Corrente de H₂ a 25 °C;
- (b) Corrente de H₂ a 50 °C;
- (c) Corrente de H₂ a 100 °C;
- (d) Corrente de H₂ a 150 °C;
- (e) Corrente de H₂ a 200 °C;
- (f) Corrente de H₂ a 240 °C;
- (g) Corrente de H₂ a 260 °C;
- (h) Corrente de H₂ a 280 °C;
- (i) Corrente de H₂ a 300 °C;
- (j) Corrente de H₂ a 320 °C;
- (k) Corrente de H₂ a 340 °C;
- (l) Corrente de H₂ a 360 °C;
- (m) Corrente de H₂ a 25 °C.

3.2.4.7 Dessorção do ácido 2-propenóico à temperatura programada (TPD do ácido 2-propenóico)

A análise de TPD do ácido 2-propenóico foi empregada a fim de verificar e comprovar os produtos provenientes da reação do ácido de cadeia curta na superfície do catalisador, bem como auxiliar na interpretação dos resultados obtidos pela técnica de DRIFTS. A dessorção à temperatura programada foi realizada empregando-se correntes de He ou H₂ com o objetivo de simular as análises de DRIFTS.

O catalisador β -Mo₂C/Al₂O₃ foi sintetizado *in situ* e, ao final da síntese, o material foi resfriado até a temperatura ambiente sob corrente de He (100 mL min⁻¹). Alcançada a temperatura ambiente, o reator foi isolado pela colocação das válvulas na posição “bypass” e após essa etapa, o ácido de cadeia curta foi adsorvido no catalisador por meio da passagem pelo reator de uma corrente de He (33 mL min⁻¹) ou H₂ (33 mL min⁻¹) proveniente do saturador que continha o ácido a ser adsorvido. O tempo de adsorção foi de 60 minutos. Em seguida, o saturador foi isolado e, para

eliminar o ácido não adsorvido (volume morto do reator) e para limpeza da linha enviou-se ao sistema He (33 mL min⁻¹) ou H₂ (33 mL min⁻¹). O sistema permaneceu nessa configuração por 60 minutos para somente então se iniciar o monitoramento dos sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante o TPD, pelo espectrômetro de massas. Depois que todos os sinais atingiram o menor valor possível iniciou-se o aquecimento até 400 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹ sob corrente de He ou H₂, permanecendo nesta temperatura por 120 minutos, sendo o tempo suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados retornassem à linha de base.

3.2.5 Testes catalíticos

3.2.5.1 Unidade de hidrotratamento

Os testes de avaliação catalítica foram realizados em uma unidade completamente automatizada (Microactivity Reference – PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3, número de série MA0642COPPETEC), representada esquematicamente na Figura 3.7.

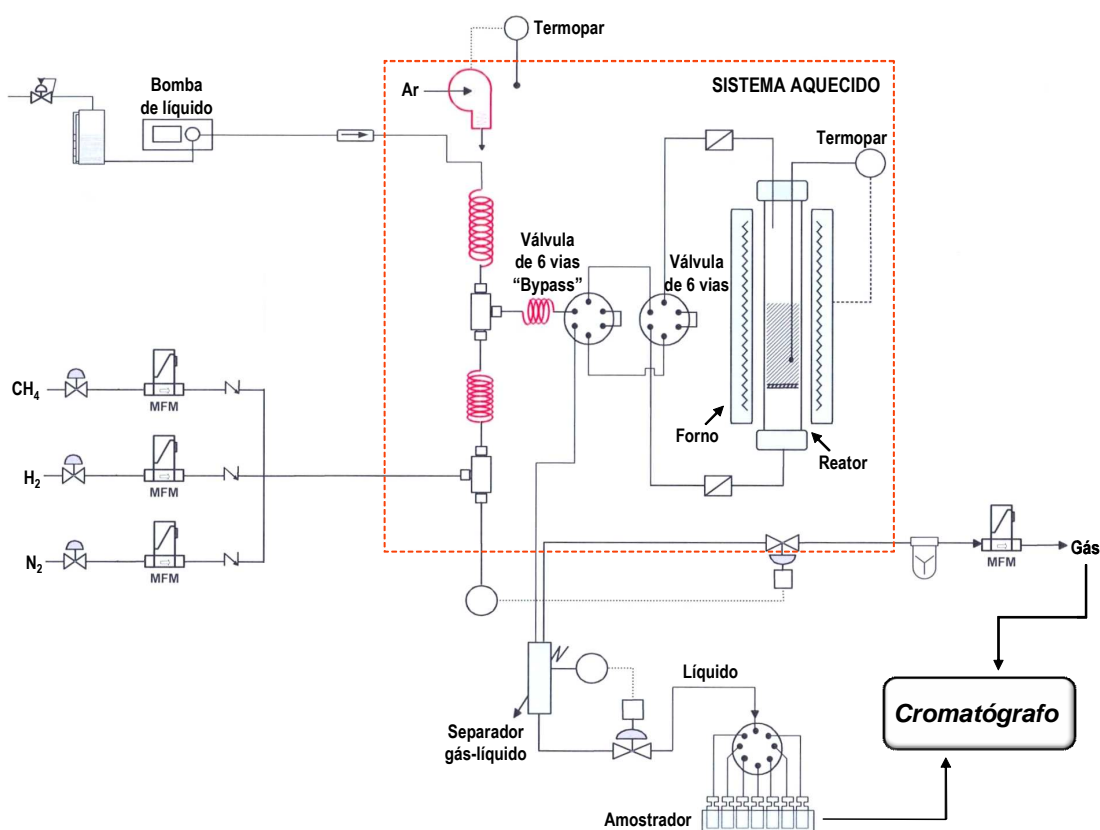


Figura 3.7 – Unidade experimental utilizada para a avaliação catalítica (Fonte adaptada: Manual Microactivity Reference – PID Eng&Tech, 2007).

O sistema consiste de um reator tubular de aço inoxidável 316, com dimensões de 9 mm de diâmetro interno e 195 mm de comprimento, onde no seu interior há uma placa porosa de aço inoxidável 316 sinterizado de 10 μm com a finalidade de suportar o catalisador.

Uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W) permite realizar a reação com alimentação descendente ou ascendente. Em todos os experimentos utilizou-se alimentação descendente.

Os gases reagentes foram alimentados ao reator por meio de controladores de vazão (Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V), que proporcionaram vazões conhecidas e controladas.

Os líquidos envolvidos na reação foram dosados por meio de uma bomba (Gilson, modelo 307 5SC) com capacidade máxima de bombeamento de 5 mL min^{-1} e pressões de até 100 bar. Os líquidos foram introduzidos ao sistema por uma válvula anti-retorno (“check-valve”).

A unidade possui um sistema aquecido podendo atingir uma temperatura máxima de 180 $^{\circ}\text{C}$, para evitar possível entupimento da linha.

Depois de pré-aquecidos, os gases e os líquidos se misturaram por meio de uma válvula de seis vias (Valco, modelo C6W), que permitiu enviar tal mistura ao reator, ou quando posicionada na posição “bypass”, isolar o reator.

Quando a corrente de reagentes foi direcionada ao reator, ela passou por um filtro de aço inoxidável 316 sinterizado de 2 μm , tanto na entrada quanto na saída do reator de modo a proteger as válvulas de partículas de catalisador que pudessem ter sido carregadas do leito.

Na saída do reator, após passar pela válvula de seis vias, os produtos da reação foram direcionados para a parte externa do sistema aquecido, sendo enviados ao separador gás-líquido. Este sistema pode trabalhar a baixa temperatura permitindo a condensação dos produtos efluentes. Quando se trabalha com hidrocarbonetos pesados, o mesmo pode ser operado em temperaturas em que não ocorra a sua solidificação.

Os gases saíram pela parte superior do separador e foram reintroduzidos no sistema aquecido e direcionados para uma válvula micrométrica, à mesma temperatura do sistema, proporcionando assim uma corrente contínua e constante na saída da unidade.

Depois que a pressão dos gases foi controlada, a corrente de gases da reação foi direcionada para a parte externa do sistema para análise da sua composição em um cromatógrafo (Shimadzu, modelo GC-2014) em linha. Os produtos líquidos foram recolhidos em um amostrador e analisados por cromatografia gasosa, sendo injetados posteriormente por meio de um injetor automático (Varian, modelo CP-8400), acoplado a um cromatógrafo (Varian, modelo CP3800).

3.2.5.2 Reação de hidrodessoxigenação

Nos testes de avaliação catalítica estudou-se a reação de hidrodessoxigenação de moléculas modelo de ácidos graxos – ácido oléico (AO) e ácido esteárico (AE) – e do óleo de girassol comercial a diferentes condições de temperatura, pressão e velocidade espacial.

Em todos os testes o reator foi preparado de forma padronizada de acordo com o seguinte protocolo:

- ✓ Sobre a placa porosa foi colocada uma fina camada de lã de quartzo para facilitar a limpeza ao final dos testes e de modo a evitar que partículas do catalisador ficassem aderidas à placa;
- ✓ Em seguida, o precursor do catalisador (20% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), previamente pesado e diluído em SiC (1:1) (de mesma granulometria), foi depositado sobre a lã de quartzo recebendo uma outra camada de lã para garantir que o leito se mantivesse fixo durante todo o experimento;
- ✓ O reator foi preenchido com carbetto de silício (SiC) a fim de manter a temperatura uniforme ao longo de todo o comprimento do reator e também minimizar os espaços vazios dentro do sistema;
- ✓ Por fim foi colocada uma nova camada de lã de quartzo para evitar que as partículas de SiC danificassem as conexões ao fechar o reator.

A Figura 3.8 representa, esquematicamente, a configuração do reator carregado.

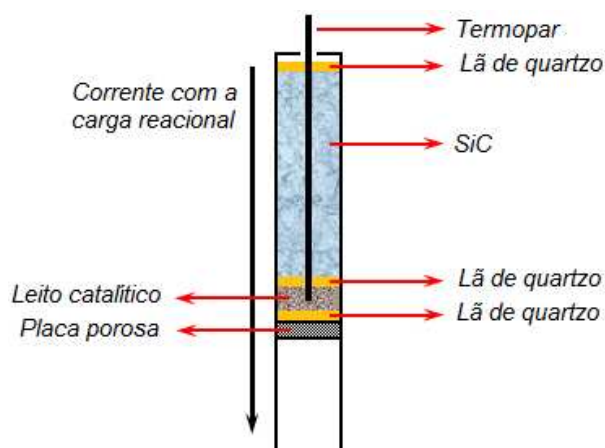


Figura 3.8 – Representação esquemática do reator carregado.

Após certificar-se de que não havia vazamentos na unidade, os experimentos eram iniciados e consistiram, em uma primeira etapa, na síntese *in situ* do catalisador β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando-se a metodologia de TPC. Após essa etapa, o reator foi resfriado até a temperatura de 200 °C e iniciou-se a alimentação da carga reacional até que o reator estivesse completamente preenchido, o que foi feito pela visualização de gotejamento constante de líquido à saída do separador gás-líquido. Em seguida, o sistema foi pressurizado e a temperatura do reator elevada até a condição de reação para dar início ao teste. Atingidas as condições reacionais, esperou-se de 3 a 5 horas (dependendo das condições de reação) para coleta da primeira amostra correspondente ao tempo zero de reação. Cada teste reacional teve uma duração de 24 horas. As condições empregadas nos testes catalíticos são listadas a seguir:

- *Temperatura*: 240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C;
- *Pressão*: 3, 10, 30 e 50 bar;
- *WHSV*: 2,5; 5,0; 10 e 20 h^{-1} ;
- *Massa do precursor* (20% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$): 300 mg (250 Mesh Tyler) diluídos em 300 mg de SiC (250 Mesh Tyler);
- *Cargas avaliadas*: 2,5% (m/m) AO/ C_{16} ;
5,0% (m/m) AO/ C_{16} ;
7,5% (m/m) AO/ C_{16} ;
5,0% (m/m) AE/ C_{16} ;
Óleo de girassol comercial puro;
- *Relação H_2 /carga* (v/v): 1600.

O reator de leito gotejante (“*trickle-bed*”) utilizado na avaliação catalítica é um tipo de reator trifásico em que sua função essencial é o contato entre as fases (BOELHOUWER, 2001). Em reatores desse tipo, o gás e o líquido escoam concorrentemente em fluxo descendente ao longo de um leito fixo de partículas de catalisador. Como mostra a representação esquemática da Figura 3.9, nesse tipo de sistema, dependendo das vazões do gás e do líquido, diferentes regimes de escoamento podem ser obtidos (FROMENT, 1979).

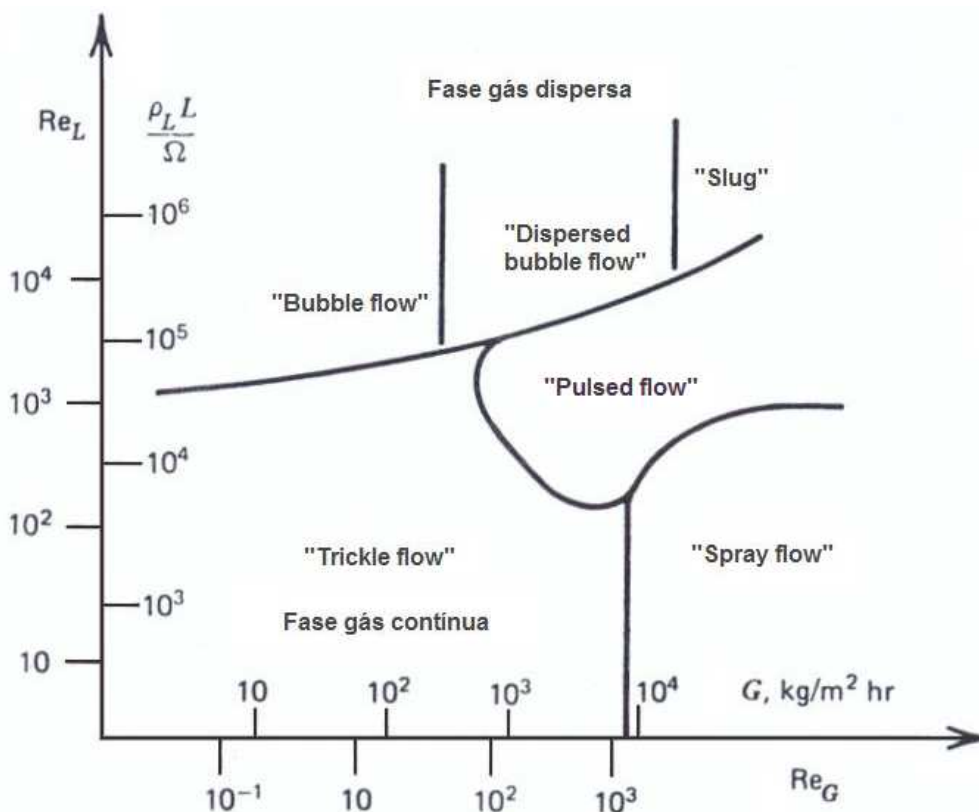


Figura 3.9 – Representação esquemática dos possíveis regimes de escoamento de acordo com as vazões de gás e de líquido (FROMENT, 1979).

Como apresentado na Figura 3.9, para escoamento utilizando relativamente baixas vazões de gás e de líquido prevalece o regime chamado de “*trickle flow*”, no qual o gás forma uma fase contínua e o líquido uma fase dispersa que escoam sobre as partículas de catalisador formando um filme laminar. Quando se utiliza alta vazão de gás e baixa vazão de líquido o regime de escoamento é chamado de “*spray flow*”, no qual gotículas de líquido são formadas e arrastadas pela fase gasosa dificultando o contato das partículas sólidas com o reagente líquido. O regime “*bubble flow*” prevalece para um escoamento utilizando baixa vazão de gás e alta vazão de líquido, no qual o líquido forma uma fase contínua e o gás se move sob a forma de bolhas

dispersas no líquido. Quando se utiliza altas vazões de gás e de líquido o regime de escoamento chamado de “*pulsed flow*” é obtido, no qual através do leito passa grande quantidade de gás e de líquido (FROMENT, 1979; BOELHOUWER, 2001).

Nesse sentido, para evitar uma má distribuição de fluxo, o que pode ocasionar em um molhamento incompleto em algumas partes do leito e conseqüentemente uma redução na conversão e seletividade, determinou-se as condições de modo que a operação obedecesse ao regime de escoamento do tipo “*trickle flow*”, conforme mostrado no Apêndice A. Para o catalisador estudado o diâmetro equivalente das partículas foi de 250 Mesh Tyler, obedecendo aos critérios $D/d_p > 10$ e $L/d_p > 50$.

3.2.5.3 Análises cromatográficas

Nas análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo (Shimadzu, modelo GC-2014) em linha com o reator para analisar os produtos gasosos. Os detectores empregados foram do tipo condutividade térmica e ionização de chama.

Durante a análise utilizou-se uma programação de temperatura tal que garantisse uma boa separação entre os produtos formados. A coluna cromatográfica (Varian, CP-PoraBOND Q) com 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 5 μm de filme permaneceu a 40 °C por 17 minutos, para somente então iniciar o aquecimento a uma taxa de 50 °C min^{-1} até 230 °C onde permaneceu por 25 minutos. Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 1,5 mL min^{-1} . Ao longo das análises dos efluentes gasosos os detectores de condutividade térmica e de ionização de chama foram mantidos a 250 °C. Como esse cromatógrafo ficou acoplado em linha com a unidade de avaliação catalítica a injeção de cada amostra se deu por meio de uma válvula de dez vias (Valco, modelo E36), na qual os produtos gasosos passavam por um amostrador (“loop”) durante 2 minutos.

Os produtos líquidos foram analisados utilizando-se outro cromatógrafo (Varian, modelo CP-3800). Para a injeção das amostras líquidas foi utilizado um injetor automático (Varian, modelo CP-8400) onde foi programada a injeção de uma alíquota de 0,5 μL de cada amostra. O detector empregado foi do tipo ionização de chama. Entretanto, programação de temperatura e colunas cromatográficas distintas foram utilizadas para analisar os produtos da reação com os ácidos graxos (ácido oléico e

ácido esteárico) e com o óleo de girassol. Os procedimentos de análise dos produtos líquidos são descritos a seguir:

3.2.5.3.1 Análise dos produtos líquidos da reação com os ácidos graxos

Na análise foi utilizada a programação de temperatura representada na Figura 3.10.

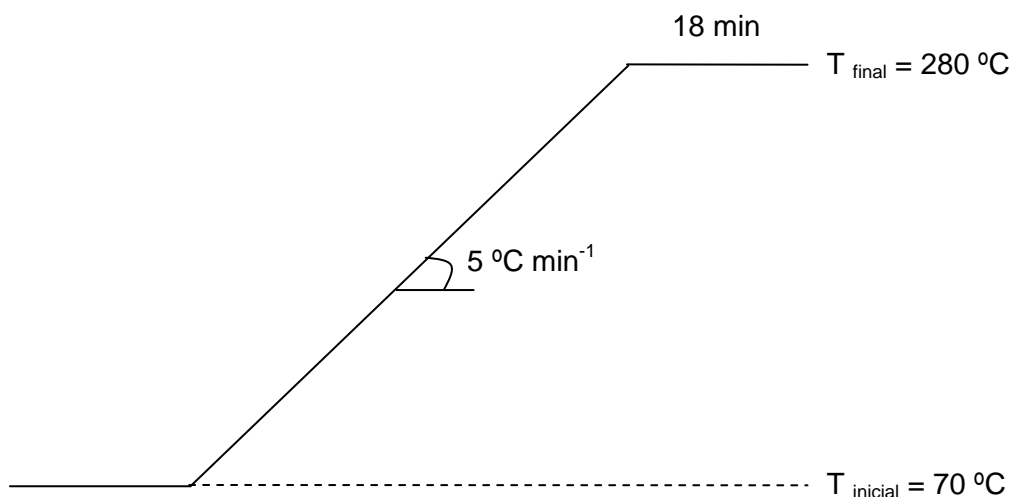


Figura 3.10 – Programação de temperatura empregada durante a análise cromatográfica dos produtos líquidos da reação dos ácidos graxos.

Foi utilizada uma coluna cromatográfica (Varian, CP-sil 5 CB) com 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 2 µm de filme. Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 4 mL min⁻¹. Durante as análises das amostras líquidas o detector do tipo ionização de chama foi mantido a 350 °C e o injetor a 270 °C.

Cromatogramas típicos do reagente e produtos de reação com os ácidos graxos são apresentados no Apêndice B (Figuras B.1; B.2; B.3 e B.4).

Com a finalidade de identificar os reagentes e seus principais produtos formados durante a reação de hidredesoxigenação dos ácidos graxos, compostos conhecidos (por exemplo, n-C₁₄, n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇, n-C₁₈, ácido esteárico e ácido oléico) foram diluídos em hexadecano e injetados a fim de determinar seus tempos de retenção, o que permitiu a identificação de tais compostos nos produtos de reação. Além disso, por GC-MS (Shimadzu, modelo GCMS-QP 2010) foi possível identificar os demais compostos formados.

Para realizar o cálculo da conversão, curvas de calibração dos ácidos oléico e esteárico foram construídas variando-se a concentração de cada ácido em hexadecano para que os mesmos pudessem ser devidamente quantificados. As curvas de calibração são representadas no Apêndice B (Figuras B.7 e B.8).

A conversão ($X_{\text{ácido}}$) de cada ácido graxo foi calculada utilizando a equação 3.3:

$$X_{\text{ácido}} (\%) = \frac{(C_{\text{ácido inicial}} - C_{\text{ácido final}})}{(C_{\text{ácido inicial}})} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

sendo que:

$C_{\text{ácido inicial}}$ = concentração de ácido graxo na carga

$C_{\text{ácido final}}$ = concentração de ácido graxo no efluente do reator

A distribuição (S_i) de cada produto foi determinada a partir da equação 3.4:

$$S_i (\%) = \frac{A_i}{\sum A_j} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

sendo que:

A_i = área de um determinado produto i

$\sum A_j$ = somatório das áreas de todos os produtos

3.2.5.3.2 Análise dos produtos líquidos da reação com o óleo de girassol

Na análise foi utilizada a programação de temperatura esquematizada na Figura 3.11, visando uma melhor separação dos diversos compostos formados na reação.

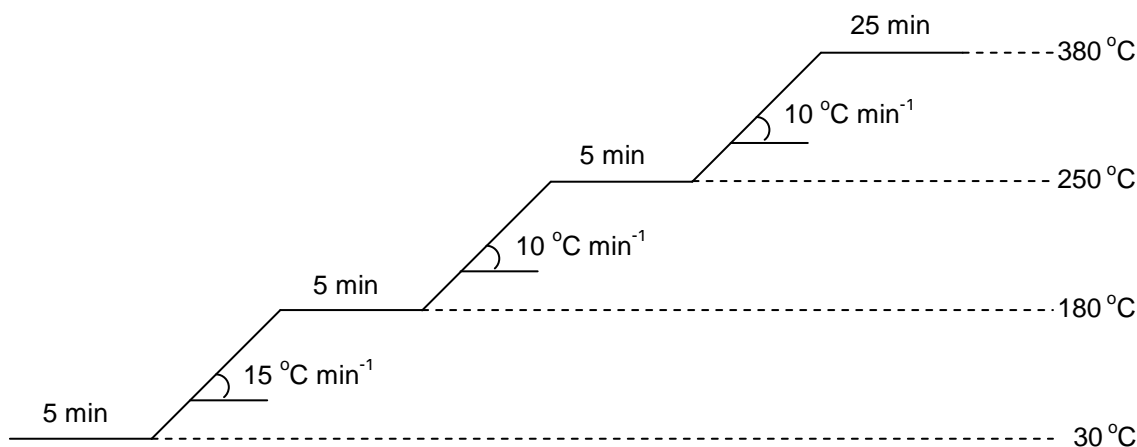


Figura 3.11 – Programação de temperatura empregada durante a análise cromatográfica dos produtos líquidos da reação com o óleo de girassol.

Devido à elevada viscosidade do produto foi necessário diluir todas as amostras empregando-se ciclohexano como solvente.

Foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar (SGE HT5 Aluminum Clad) com 25 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de filme. Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 7,5 mL min^{-1} . Durante as análises das amostras líquidas o detector do tipo ionização de chama foi mantido a 420 $^{\circ}\text{C}$ e o injetor a 270 $^{\circ}\text{C}$.

Cromatogramas típicos do reagente e produtos de reação com o óleo de girassol são apresentados no Apêndice B (Figuras B.5 e B.6).

Devido à complexidade dos cromatogramas, não foi possível identificar todos os compostos presentes. Entretanto, a adição de compostos conhecidos (por exemplo, n-C₁₄, n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇, n-C₁₈, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico e ácido linoléico) às amostras recolhidas durante a reação permitiu a sua identificação. Além disso, por GC-MS (Shimadzu, modelo GCMS-QP 2010) foi possível agrupar famílias de compostos em determinadas faixas de tempo de retenção, de modo a permitir o cálculo da distribuição de produtos.

Pelo cromatograma típico do óleo de girassol (Apêndice B – Figura B.5) o reagente apresenta três picos principais referentes aos triacilglicerídeos que o constituem. Sendo assim, o cálculo da conversão foi efetuado a partir da construção de uma curva de calibração, supondo que durante a reação tais triacilglicerídeos

fossem convertidos e, conseqüentemente haveria uma redução da sua quantidade a qual poderia ser estimada a partir da área de cada pico. Desse modo, a concentração inicial do reagente foi considerada como sendo o somatório das áreas desses três picos. Diante disso, a curva de calibração, apresentada no Apêndice B (Figura B.9), foi construída variando-se a concentração do óleo de girassol em ciclohexano, onde a partir da mesma definiu-se que 50 mg de cada amostra seriam diluídos em 1,0 mL de ciclohexano.

Por meio dessa curva de calibração (Apêndice B – Figura B.9) foi possível determinar a massa de óleo que não reagiu a partir do somatório das áreas dos picos correspondentes aos triacilglicerídeos. Para isso utilizou-se a equação 3.5 dada pela curva de calibração.

$$[\text{Concentração}] = 5,54065 \times 10^{-7} \times \left(\sum \text{Área dos picos} \right) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Após encontrar o valor da massa de óleo não reagido, o cálculo da conversão foi realizado da por meio da equação 3.6.

$$X_{\text{óleo}} (\%) = \frac{(m_{\text{óleo inicial}} - m_{\text{óleo final}})}{(m_{\text{óleo inicial}})} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

sendo que:

X = conversão do óleo de girassol

$m_{\text{óleo inicial}}$ = 50 mg (considerada como a quantidade inicial do reagente)

$m_{\text{óleo final}}$ = obtida por meio da equação dada pela curva de calibração

Os cálculos de TOF (*Turnover Frequency*) foram realizados, considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, utilizando-se a equação 3.7:

$$\text{TOF} (\text{s}^{-1}) = \frac{F_{A0} \cdot [-\ln(1 - X_A)] \cdot (1 - X_A)}{W \cdot Q_{CO}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

sendo que:

F_{A0} = vazão molar do reagente na carga alimentada ($\mu\text{mol s}^{-1}$)

X_A = conversão do ácido oléico

W = massa de catalisador (g)

Q_{CO} = valor de quimissorção de CO do catalisador ($\mu\text{mol g}^{-1}$)

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Precursor do carbeto

Para obtenção do catalisador β -Mo₂C/Al₂O₃ foi necessária a preparação prévia do precursor MoO₃/Al₂O₃, com teor nominal de MoO₃ de 20 % (m/m) e a seguir são apresentados os resultados de caracterização do precursor.

4.1.1 Caracterização do precursor

4.1.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 4.1 apresenta o resultado da análise quantitativa por FRX do precursor do carbeto de molibdênio suportado, em que se verifica que o teor real de MoO₃ no suporte é muito próximo ao nominal. Isso indica que durante a preparação da amostra não ocorreram erros de medida nem perda de material.

Tabela 4.1: Teor de MoO₃ do precursor do catalisador β -Mo₂C/Al₂O₃ determinado por FRX.

Precursor	Composição	% Massa
20 % MoO ₃ /Al ₂ O ₃	MoO ₃	22,5
	Al ₂ O ₃	77,5

4.1.1.2 Fisissorção de N₂

Os valores de área específica (S_g) do suporte γ -Al₂O₃, do MoO₃ e do material empregado como precursor do carbeto de molibdênio (20% MoO₃/Al₂O₃) encontram-se listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Área específica do MoO₃, Al₂O₃ e 20 % MoO₃/Al₂O₃.

Amostras	S_g (m ² g ⁻¹)
MoO ₃	< 10
Al ₂ O ₃	190
20 % MoO ₃ /Al ₂ O ₃	148

Como pode ser observado, o MoO₃ apresenta um valor de área específica muito baixo, não podendo ser determinado por estar abaixo da faixa de sensibilidade do equipamento, enquanto que para o suporte o valor de área específica encontrado foi elevado, o que já era esperado devido à porosidade do material.

Para a amostra 20 % MoO₃/Al₂O₃ sintetizada pelo método de impregnação ao ponto úmido verifica-se que nenhuma variação ocorreu no valor de área específica do suporte empregado. Com efeito, a diminuição do valor de S_g observado é consistente com o teor de 20 % de MoO₃ se este é considerado como um óxido não poroso ($S_{g \text{ MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 0,8 S_{g \text{ Al}_2\text{O}_3} + 0,2 S_{g \text{ MoO}_3}$). Este resultado indica que a incorporação do MoO₃ não conduziu a entupimento ou bloqueio dos poros da Al₂O₃.

4.1.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios X da amostra 20 % MoO₃/Al₂O₃. Para fins de comparação, os difratogramas do óxido MoO₃ e do suporte Al₂O₃ são também apresentados.

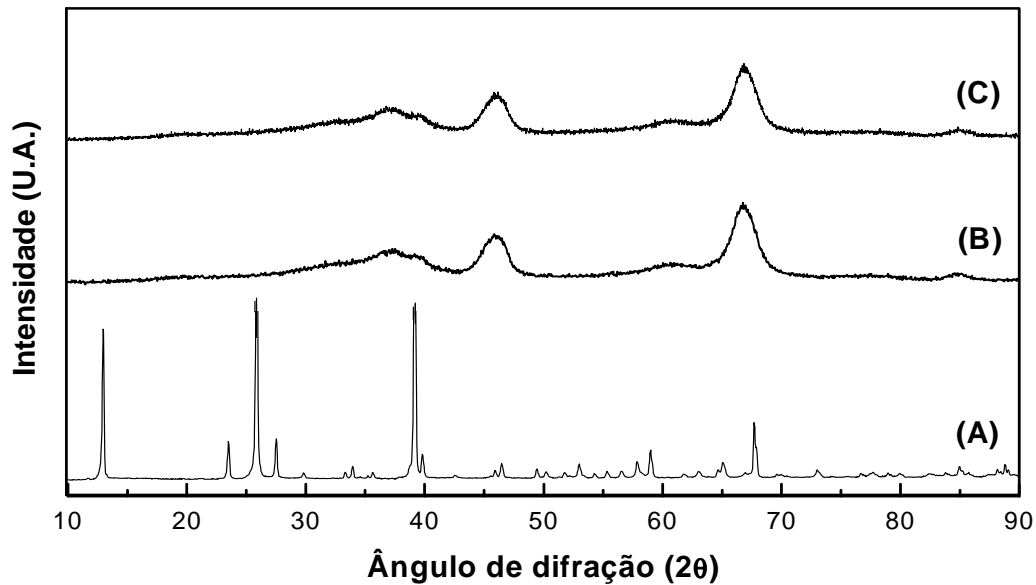


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X das amostras: MoO₃ (A), Al₂O₃ (B) e 20 % MoO₃/Al₂O₃ (C).

A comparação dos resultados experimentais com as fichas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) (ICDD, 1998) permitiu identificar as difrações características do óxido de molibdênio (JCPDS05-0508) (Figura 4.1-A), com célula unitária ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm* com pico de maior intensidade relativa ($I = 100\%$) em $2\theta = 27,33^\circ$ referente ao plano (0 4 0). Já as difrações referentes ao suporte (Al₂O₃) estão de acordo com a ficha JCPDS47-1770 (Figura 4.1-B).

Ao se compararem os difratogramas da amostra 20 % MoO₃/Al₂O₃ (Figura 4.1-C) e do suporte (Figura 4.1-B) percebe-se, de imediato, que apesar do elevado teor de MoO₃ (20 % m/m) utilizado, somente as difrações características do suporte foram observadas. Este resultado sugere que após a etapa de calcinação, as partículas de MoO₃ encontram-se bem dispersas sobre o suporte.

4.2 Síntese do carbetos

Sabe-se, da literatura, que na síntese de carbetos de metais de transição mássicos vários parâmetros influenciam as propriedades dos materiais obtidos. Um desses parâmetros é a taxa de aquecimento, pois a partir da seleção adequada é possível obter carbetos a temperaturas mais baixas (BHATIA *et al.*, 1990; HANIF *et al.*, 2002) e com maiores valores de área específica. Por outro lado, a síntese dos carbetos a temperaturas mais elevadas favorece a deposição de carbono amorfo sobre sua superfície, o que acarreta numa redução substancial dos valores de área específica e das propriedades quimissortivas (OYAMA, 1992). Na síntese de carbetos mássicos sabe-se que além da taxa de aquecimento, a velocidade espacial também afeta significativamente a área específica e, portanto, torna-se necessário otimizar as condições de síntese.

No caso dos carbetos suportados, como a área específica do suporte é preponderante não é comum na literatura se fazer uma otimização dos parâmetros de síntese. Entretanto, SOUSA (2009) estudou a influência da variação da taxa de aquecimento (2,5 e 10 °C min⁻¹) para determinar a temperatura mínima de carburação do β -Mo₂C suportado. O estudo mostrou que, de forma semelhante aos materiais mássicos, a utilização de menores taxas de aquecimento conduz a uma redução da temperatura de síntese do β -Mo₂C/Al₂O₃, o que está de acordo com a teoria de TPC (BHATIA *et al.*, 1990; HANIF *et al.*, 2002). Em função dos perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC até 1000 °C, SOUSA (2009) definiu como condições ótimas de síntese do β -Mo₂C/Al₂O₃ uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹ e a temperatura mínima de carburação de 650 °C. Nesse estudo, o autor não investigou a influência da temperatura final de síntese sobre as propriedades químicas e texturais do sistema β -Mo₂C/Al₂O₃. Por esse motivo, neste trabalho realizou-se um estudo visando avaliar a influência da variação da temperatura final de carburação sobre as propriedades químicas do β -Mo₂C/Al₂O₃, empregando-se valores fixos e iguais a 2,5 °C min⁻¹ e 13,79 h⁻¹ para a taxa de aquecimento e velocidade espacial, respectivamente.

4.2.1 Carburação a diferentes temperaturas

Para avaliar a influência da variação da temperatura final de síntese sobre as propriedades químicas e texturais do catalisador β -Mo₂C/Al₂O₃, três valores foram utilizados (650, 700 e 750 °C), com manutenção da temperatura final por um período

de duas horas. O tempo de 2,0 horas foi escolhido por ser o necessário para que ocorresse o retorno do sinal de formação de CO à linha de base, indicando assim o encerramento da reação de carburação.

Os perfis de formação de H₂O e CO obtidos para cada uma das temperaturas de carburação empregadas durante o TPC da amostra 20% MoO₃/Al₂O₃ são apresentados na Figura 4.2.

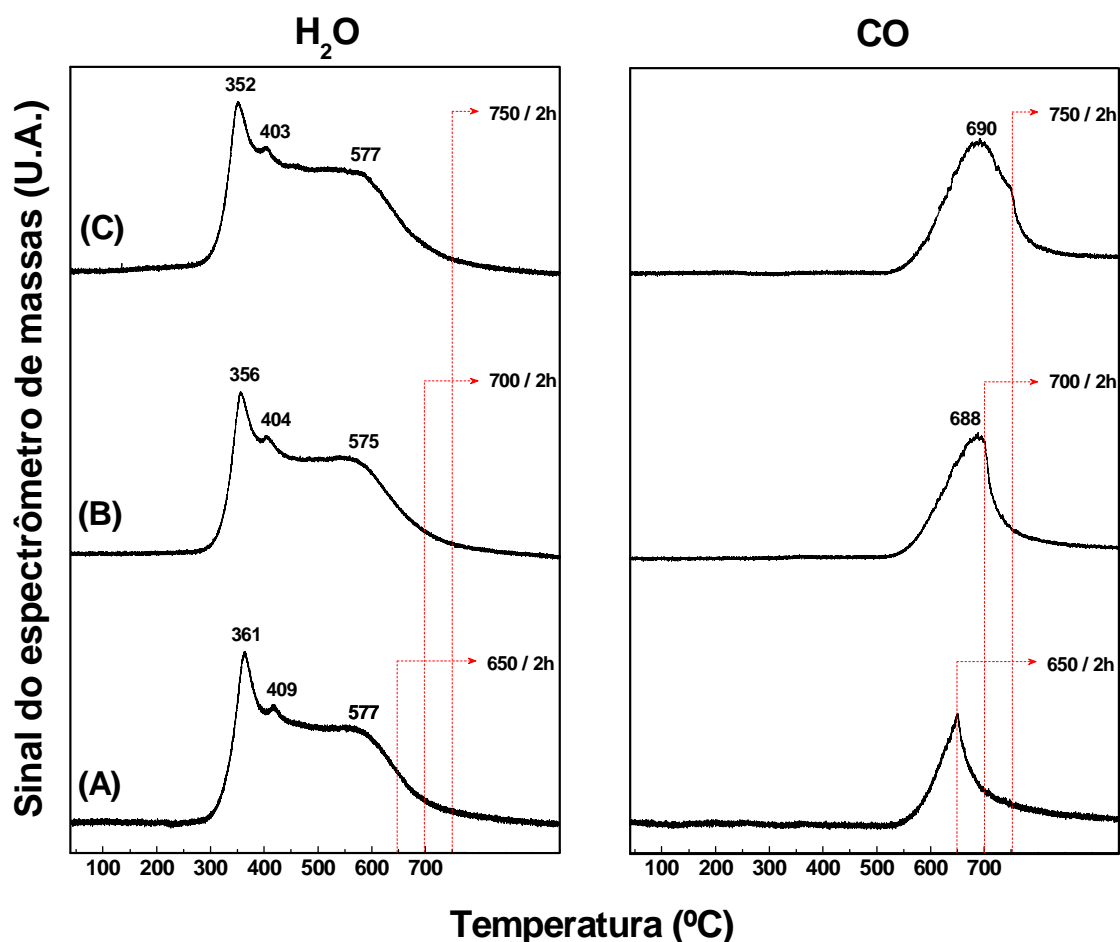


Figura 4.2 – Perfis de formação de H₂O e CO durante o TPC do precursor 20% MoO₃/Al₂O₃ nas temperaturas de 650 °C (A), 700 °C (B) e 750 °C (C) utilizando taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹.

A Figura 4.2 mostra que os perfis de formação de água são caracterizados pela existência de três picos, sendo que os dois primeiros (352 – 361 °C e 403 – 409 °C) são bem definidos e o terceiro (575 – 577 °C) é caracterizado pela formação de um ombro até o retorno do sinal do íon $m/z = 18$ à linha de base. Observa-se ainda que o

valor do máximo de cada pico para diferentes temperaturas de síntese são similares, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental da medida.

A formação dos picos de H₂O com máximos na faixa de 352 – 361 °C e 403 – 409 °C são consistentes com a redução Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴ que ocorre em catalisadores MoO₃/Al₂O₃ com elevados teores (BALDANZA, 1997). O primeiro pico pode estar relacionado à redução MoO₃ → MoO₂ das partículas de MoO₃ maiores ou que apresentam uma interação mais fraca com o suporte, enquanto que o segundo pico provavelmente está relacionado às partículas de MoO₃ de menores dimensões ou em interação mais forte com o suporte. Associado ao terceiro pico de formação de H₂O (~ 575 – 577 °C) está o pico de formação de CO, indicando a ocorrência de reações simultâneas de redução e carburação, levando à transformação MoO₂ → β-Mo₂C.

Os perfis de formação do monóxido de carbono são constituídos por um único pico, com máximos a 650 °C, 688 °C e 690 °C que variam em função da temperatura final de síntese de 650 °C, 700 °C e 750 °C, respectivamente. Observa-se que a formação de todos os picos se inicia em torno de 540 °C, uma vez que na síntese de todos os catalisadores foram utilizadas as mesmas condições de velocidade espacial e taxa de aquecimento, variando-se somente a temperatura final de síntese.

DJÉGA-MARIADASSOU *et al.* (2000) estudaram a influência do grau de carburação na densidade de sítios do carbeto de molibdênio mássico (β-Mo₂C). Os autores sintetizaram o carbeto por TPC em diferentes temperaturas (650, 700 e 750 °C) e verificaram que quanto maior a temperatura final de carburação, menor a quantidade de oxigênio residual (proveniente do precursor – H₂MoO₄). Assim, os autores definiram grau de carburação como a quantidade de carbono carbídico em relação à quantidade de oxigênio residual presente no carbeto.

Com efeito, analisando a Figura 4.2, observa-se que à medida que se aumenta a temperatura final de carburação mais CO é produzido, sugerindo que temperaturas mais altas de síntese conduzem a um aumento do grau de carburação, conforme proposto por DJÉGA-MARIADASSOU *et al.* (2000).

4.2.2 Caracterização do carbeto

4.2.2.1 Fisissorção de N₂

Os carbetos de metais de transição são materiais que possuem alta afinidade por oxigênio e, se após a sua síntese são expostos à atmosfera, reagem com o O₂ conduzindo à formação de chama. Quando de fato isso acontece, o carbeto é destruído havendo a formação de óxidos.

Por ser um material de natureza pirofórica, anteriormente à retirada do reator, o carbeto necessita ser passivado e, para isso, se empregam misturas contendo baixos teores de oxigênio (0,5 % (v/v) O₂/He) e por longos períodos (~ 12 horas) à temperatura ambiente. A baixa concentração de oxigênio é indispensável para garantir apenas uma oxidação superficial do material, permitindo que o mesmo possa ser removido do reator e manuseado no ambiente durante o armazenamento e caracterizações posteriores. No entanto, SOUSA (2009) verificou que o processo de passivação conduz a uma redução significativa do valor de área específica dos carbetos. Diante disso, as medidas de área específica para os catalisadores sintetizados a diferentes temperaturas foram realizadas *in situ* como descrito na seção 3.2.4.3.

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores de área específica obtidos para cada uma das temperaturas de síntese empregadas, medidos *in situ* imediatamente após sua síntese.

Tabela 4.3: Valores de área específica determinados *in situ* para os catalisadores sintetizados por TPC a 650, 700 e 750 °C.

Amostras	S _g (m ² g ⁻¹)
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 650 °C / 2h	150
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 700 °C / 2h	154
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 750 °C / 2h	166

Pode ser verificado na Tabela 4.3, que os valores de área específica encontrados para os catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados a diferentes temperaturas não apresentam variações significativas entre eles e são semelhantes àquele encontrado para o óxido precursor ($148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

4.2.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Os catalisadores na sua forma passivada foram analisados por difratometria de raios X com o intuito de verificar e confirmar a formação da fase carbídica.

A Figura 4.3 mostra os difratogramas obtidos para cada catalisador sintetizado a diferentes temperaturas e, para fins de comparação, apresenta também o difratograma do precursor, no qual se observa que após a carburação da amostra 20 % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ as linhas de difração características da fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ não foram observadas, apresentando somente difrações características do suporte Al_2O_3 . Entretanto, ao analisar os perfis de TPC de cada amostra (Figura 4.2) pode-se afirmar que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ foi formado já que a formação de CO está associada a reações de carburação.

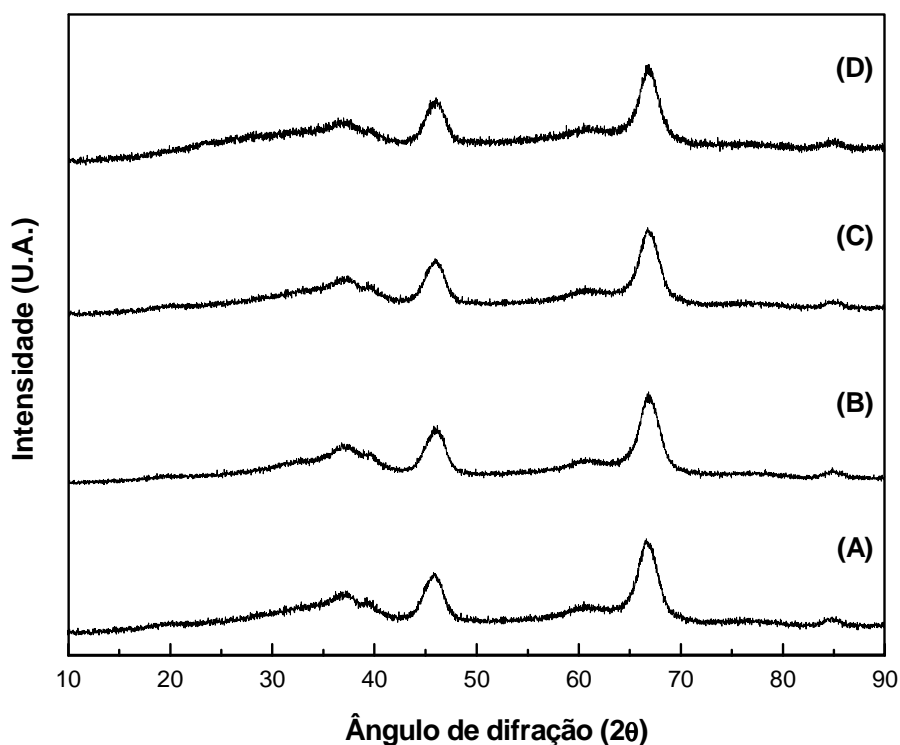


Figura 4.3 – Difratomogramas do precursor 20 % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e dos catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados a 650 °C / 2h (B), 700 °C / 2h (C) e 750 °C / 2h (D).

4.2.2.3 Quimissorção de CO

A quantificação do número de sítios ativos de cada catalisador foi realizada *in situ* imediatamente após a etapa de síntese já que se a etapa de passivação fosse efetuada haveria a oxidação superficial e, conseqüentemente, a destruição dos sítios ativos.

Os sítios ativos dos carbetos de metais de transição são geralmente quantificados por quimissorção de CO. A quantificação por quimissorção de H₂ não é recomendada, pois nesses materiais ocorre o fenômeno de derramamento de hidrogênio (“*hydrogen spillover*”) e, portanto, nesse caso o consumo de hidrogênio medido é superior ao valor real (LEE *et al.*, 1987). Para os carbetos, assume-se que o monóxido de carbono sofre adsorção do tipo linear (NAGAI *et al.*, 2000).

A Tabela 4.4 apresenta os valores de quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.4: Valores de quimissorção de CO determinados *in situ* para os catalisadores sintetizados por TPC a 650, 700 e 750 °C.

Amostra	μmol CO adsorvido / g β-Mo ₂ C
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 650 °C / 2h	760
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 700 °C / 2h	1010
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 750 °C / 2h	1200

A Tabela 4.4 mostra que a quantidade de CO quimissorvido no β-Mo₂C/Al₂O₃ sintetizado a 650 °C foi de 760 μmol / g de β-Mo₂C, valor considerado bastante elevado até mesmo para materiais suportados. Um fato que chama a atenção é que aumentando a temperatura final de síntese do carbetto, a quantidade de CO quimissorvido aumentou em torno de 25% (1010 μmol / g de β-Mo₂C) para o material sintetizado a 700 °C e 37% (1200 μmol / g de β-Mo₂C) para o material sintetizado a 750 °C. Ao se compararem as quantidades de CO quimissorvido nos catalisadores, verifica-se que foram bastante diferentes entre si, o que sugere que a densidade de sítios do β-Mo₂C variou em função da temperatura final de síntese.

4.2.2.4 Dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO)

A fim de verificar se a variação da temperatura de carburação conduziu à formação de sítios de diferentes naturezas/forças, a técnica de TPD de CO foi empregada. A Figura 4.4 apresenta uma comparação dos perfis de dessorção de CO obtidos durante o TPD das amostras β -Mo₂C/Al₂O₃ sintetizadas a 650, 700 e 750 °C. Simultaneamente à dessorção do CO houve formação de CO₂ cujo perfil foi incluído junto com o de dessorção de CO na Figura 4.4 a seguir.

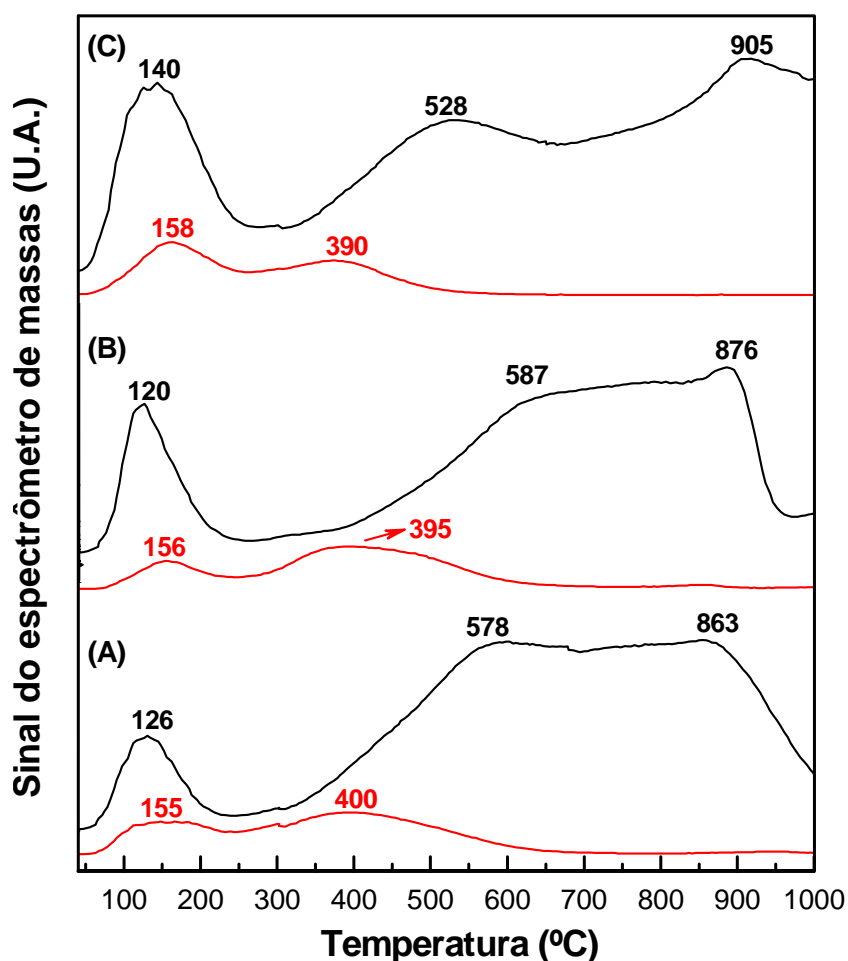


Figura 4.4 – Perfis de dessorção de CO (linha preta) e formação de CO₂ (linha vermelha) durante o TPD de CO dos catalisadores β -Mo₂C/Al₂O₃ sintetizados a 650 °C (A), 700 °C (B) e 750 °C (C).

Ao se compararem os perfis de dessorção de CO dos catalisadores sintetizados a 650 °C (Figura 4.4-A) e a 700 °C (Figura 4.4-B) verifica-se que os

máximos dos picos de dessorção de CO ocorrem a temperaturas próximas, apresentando perfis muito semelhantes. Para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado a 750 °C (Figura 4.4-C), o perfil de dessorção de CO apresenta um pico com o máximo a 140 °C.

Para todas as amostras pode ser observado que os perfis de dessorção de CO apresentam um pico na região de temperatura de 50 – 250 °C. Esse pico apresenta um aumento de área em função da elevação da temperatura de carburação, o que pode estar relacionado a diferentes graus de carburação, conforme proposto por DJÉGA-MARIADASSOU *et al.* (2000). Assim sendo, o pico localizado entre 50 e 250 °C provavelmente está associado à dessorção do CO quimissorvido no $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, já que se observa claramente na Figura 4.4 que com o aumento da temperatura final de carburação, o pico de dessorção de CO aumenta em intensidade (todos os perfis estão na mesma escala). Esse resultado está de acordo com os valores de quimissorção de CO apresentados na Tabela 4.4 que mostram que o aumento da temperatura final de síntese conduz a um aumento dos valores de CO quimissorvido. De modo a verificar se a hipótese de que o pico de CO na região de 50 – 250 °C corresponde ao CO adsorvido durante a etapa de quimissorção, procedeu-se à sua quantificação, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Quantidade de CO associada ao pico de dessorção localizado na faixa de temperatura entre 50 – 250 °C nos perfis de TPD das amostras carburadas a 650, 700 e 750 °C.

Amostra	$\mu\text{mol CO dessorvido} / \text{g } \beta\text{-Mo}_2\text{C}$
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 650 °C / 2h	785
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 700 °C / 2h	1123
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 750 °C / 2h	1327

A comparação dos valores de CO dessorvido das amostras, apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5 são praticamente iguais (considerando-se um erro experimental de $\pm 10\%$), confirmando assim que o pico de CO na região de 50 – 250 °C está relacionado à dessorção do CO adsorvido na superfície durante a etapa de quimissorção.

A formação de CO₂ observada em todas as amostras é muito similar e os valores de temperatura máxima dos picos são próximos, além disso, os perfis de formação de CO₂ são caracterizados pela ocorrência de dois picos que apresentam máximos a 155 – 158 °C e 390 – 400 °C. A formação do dióxido de carbono pode ser atribuída à reação de desproporcionamento do CO ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$), a reação de Boudouart.

Um fato que chama a atenção nos perfis da Figura 4.4 é a formação de CO em temperaturas superiores a 300 °C e que não pode estar associado à dessorção do CO quimissorvido. Com efeito, a quantificação do pico localizado entre 50 – 250 °C mostrou que todo o CO quimissorvido está sendo dessorvido nessa faixa de temperatura, o que permite supor que os picos de CO observados a altas temperaturas podem estar associados à decomposição do carbetto. Para verificar esta hipótese, foi realizado um teste em branco no qual adotou-se o procedimento descrito na seção 3.2.4.5, porém, sem promover a etapa de adsorção do CO. A Figura 4.5 mostra os perfis de formação de CO e CO₂ obtidos durante o teste em branco para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado a 700 °C.

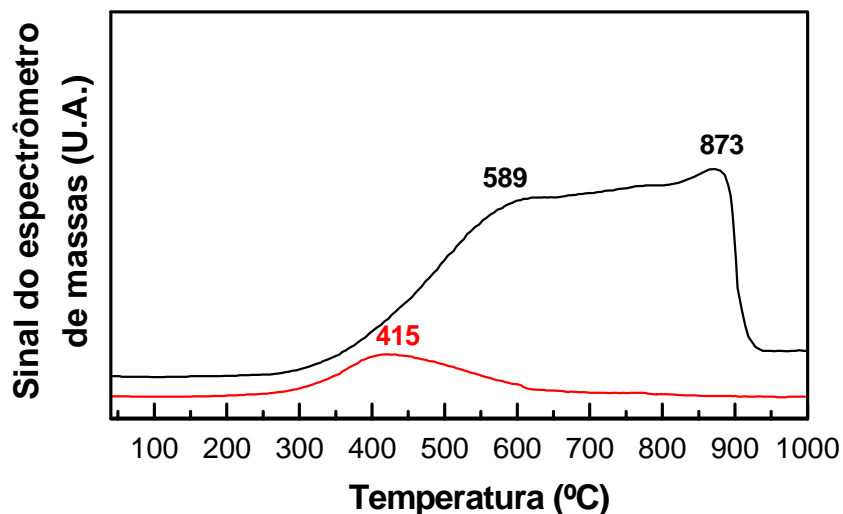
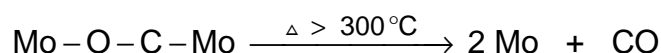


Figura 4.5 – Perfis de formação de CO (linha preta) e CO₂ (linha vermelha) durante o teste em branco para o catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado a 700 °C.

Pode ser observado na Figura 4.5 que o aquecimento do catalisador até 1000 °C sob corrente de He, imediatamente após sua síntese, conduziu à formação de CO e CO₂ na faixa de temperatura entre 300 e 900 °C. O perfil de formação de CO

apresenta picos com máximos a 589 e 873 °C. Já a formação de CO₂ foi verificada pela presença de um pico com máximo a 415 °C. A comparação dos perfis apresentados na Figura 4.5 com os da Figura 4.4-B revela que a formação de CO e CO₂ observados para temperaturas superiores a 300 °C no teste em branco e no TPD de CO são muito semelhantes. Esta observação confirma a hipótese anteriormente levantada de que a formação de CO e CO₂ observada em temperaturas superiores a 300 °C está relacionada à decomposição do carbetto. De acordo com esses resultados pode-se assumir que a fase corresponde ao β-Mo₂C pode ser melhor descrita como um oxicarbeto de molibdênio. De fato, se uma quantidade residual dos átomos de oxigênio originalmente presentes no MoO₃ permanecerem na rede da nova fase ou nela dissolvidos, então, durante o aquecimento a temperaturas superiores a 300 °C poderiam reagir com o carbono carbídico levando à formação de CO, segundo:



Assim, o que pode ser suposto é que o aumento da temperatura final de carburação conduziria a um aumento do grau de carburação e, conseqüentemente, haveria menor formação de CO a altas temperaturas durante o TPD de CO. A quantificação do CO formado a altas temperaturas (> 300 °C) confirma tal hipótese, como pode ser verificado nos valores apresentados na Tabela 4.6. Além disso, os resultados dos perfis de formação de CO durante o TPC (Figura 4.2) também corroboram a hipótese.

Tabela 4.6: Quantificação do CO formado a altas temperaturas (> 300 °C) durante o TPD de CO para os catalisadores sintetizados a 650, 700 e 750 °C.

Amostras	μmol CO / g β-Mo ₂ C
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 650 °C / 2h	7393
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 700 °C / 2h	5495
β-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ a 750 °C / 2h	2033

Além da formação de CO e CO₂ também foi verificado a liberação de hidrogênio e a Figura 4.6 mostra os perfis de formação de H₂ para os catalisadores sintetizados nas diferentes temperaturas.

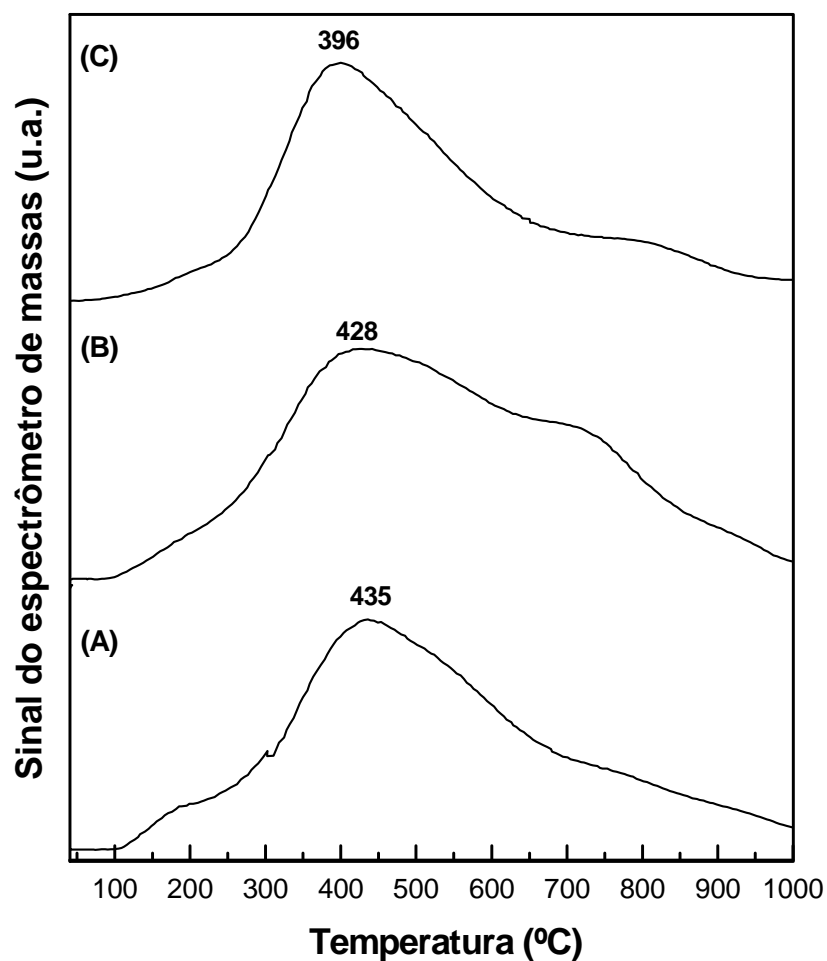


Figura 4.6 – Perfis de formação de H₂ observados durante o TPD de CO da amostra β -Mo₂C/Al₂O₃ sintetizada a 650 °C (A), 700 °C (B) e 750 °C (C).

Observa-se na Figura 4.6 que a formação do hidrogênio ocorreu em uma ampla faixa de temperatura para todas as amostras, apresentando máximos a 435 °C, 428 °C e 396 °C para os catalisadores sintetizados a 650 °C, 700 °C e 750 °C, respectivamente. De acordo com ROCHA *et al.* (2010), os perfis de H₂ observados durante o TPD (Figura 4.6) podem ser atribuídos à dessorção do hidrogênio que ficou quimissorvido e/ou absorvido no interior da estrutura do carbeto de molibdênio durante o processo de carburação.

No teste em branco utilizando o β -Mo₂C/Al₂O₃ sintetizado a 700 °C também foi verificado a liberação de hidrogênio, o que reforça a hipótese do carbeto de molibdênio quimissorver e/ou absorver H₂ no interior da sua estrutura durante o processo de carburação. A Figura 4.7 mostra o perfil de H₂ dessorvido do catalisador sintetizado a

700 °C durante o aquecimento até 1000 °C sob corrente de He, que é muito similar ao obtido durante o TPD de CO (Figura 4.6-B) e apresenta o valor máximo do pico a 436 °C.

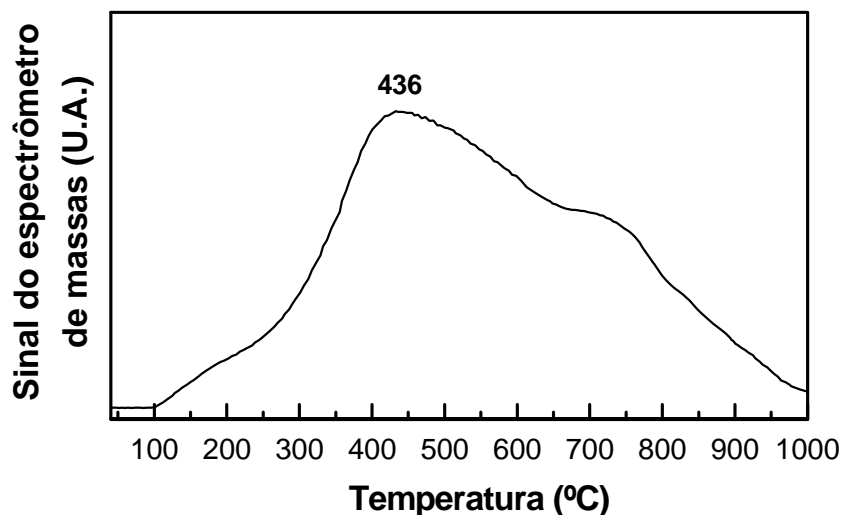


Figura 4.7 – Perfil de formação de H₂ durante o branco para o catalisador β-Mo₂C/Al₂O₃ sintetizado a 700 °C.

4.3 Avaliação catalítica

4.3.1 Testes catalíticos com o óleo de girassol

Os testes catalíticos com o óleo de girassol foram realizados empregando o β-Mo₂C/Al₂O₃ sintetizado a 650 °C / 2 h com o objetivo de comparar com os resultados obtidos por SOUSA (2009). No trabalho de SOUSA (2009) o β-Mo₂C/Al₂O₃ também foi sintetizado a 650 °C / 2 h. Entretanto, o precursor (20% MoO₃/Al₂O₃) foi sintetizado pelo método de espalhamento térmico e não por impregnação ao ponto úmido.

Além da avaliação do catalisador β-Mo₂C/Al₂O₃, foram realizados testes em branco com o suporte (Al₂O₃) e com o material de preenchimento do reator, o carvão de silício (SiC), a fim de verificar a extensão do efeito térmico sobre a transformação das moléculas de triacilglicerídeos.

4.3.1.1 Teste em branco com SiC

Os testes em branco com o carbeto de silício foram realizados nas temperaturas de 280 e 360 °C a pressão de 50 bar e WHSV igual a 5h⁻¹. Enquanto que na temperatura de 280 °C a conversão do óleo foi de 4 %, a 360 °C a mesma alcançou um valor de 98 %. A Figura 4.8 mostra a distribuição dos produtos líquidos obtidos durante o craqueamento térmico não catalítico do óleo de girassol a 280 e a 360 °C.

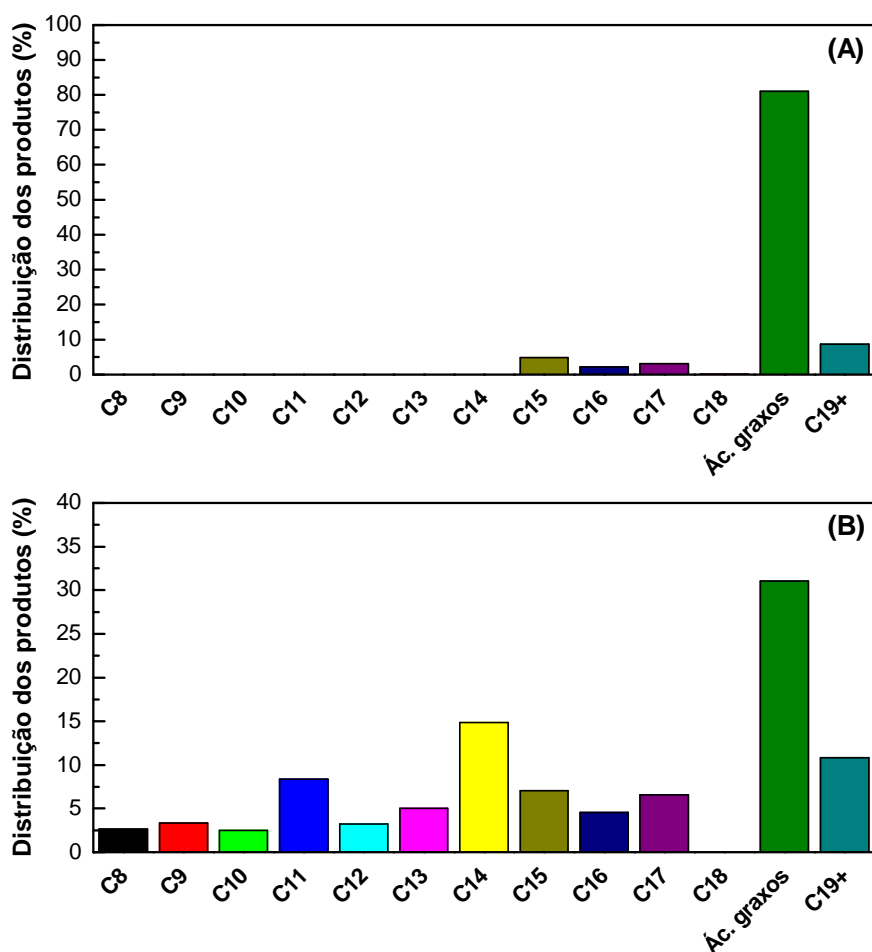


Figura 4.8 – Distribuição dos produtos líquidos obtidos durante o craqueamento térmico não catalítico do óleo de girassol a 280 °C (A) e 360 °C (B).

A baixas temperaturas de reação, verificou-se que o principal componente da fração líquida consistiu em uma mistura de ácidos esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), com menor contribuição de compostos como C₁₇ (n-heptadecano), C₁₆ (n-hexadecano) e C₁₅ (n-pentadecano), como apresentado na Figura 4.8-A. A presença de compostos com mais de dezenove átomos de carbono (agrupados como C₁₉₊) foi observada por GC/MS e tais compostos podem ter sido formados por

meio de reações de redução, transferência de hidrogênio γ , tautomerismo ceto-enólico ou desproporcionamento dos ácidos graxos livres. A presença de ácidos graxos livres como principal componente a baixas temperaturas e baixos níveis de conversão indica que, nas condições reacionais empregadas, as moléculas de triacilglicerídeos estão sendo craqueadas termicamente dando origem aos ácidos graxos.

Apesar da complexidade do mecanismo de craqueamento térmico (ou pirólise) dos óleos vegetais, geralmente é aceito que duas etapas distintas podem ocorrer simultaneamente para esse tipo de reação (VONGHIA *et al.*, 1995; ALENCAR *et al.*, 1983; SCHWAB *et al.*, 1987; DUPAIN *et al.*, 2007). Na primeira etapa, denominada craqueamento primário, espécies ácidas (principalmente ácidos carboxílicos) são formadas durante a decomposição térmica dos triacilglicerídeos a partir da quebra das ligações carbono-oxigênio (C–O) localizadas entre a porção correspondente ao glicerol e o restante da molécula. Na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, as espécies obtidas na primeira etapa sofrem decomposição, o que leva à formação de compostos orgânicos com menor tamanho de cadeia, incluindo hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados.

De acordo com a literatura, o craqueamento primário pode ser explicado a partir do mecanismo de transferência de hidrogênio γ e do mecanismo de β eliminação (SCHWAB *et al.*, 1987; VONGHIA *et al.*, 1995). Enquanto o mecanismo de transferência de hidrogênio γ conduz à formação de alcenos terminais e triacetato de glicerol (triacetina), no mecanismo de β eliminação, uma molécula de triacilglicerídeo é transformada em duas moléculas de ácidos graxos livres, uma molécula de ceteno e uma molécula de acroleína, como mostrado na Figura 4.9. Sob pressão de hidrogênio, a molécula de acroleína pode ser ou hidrogenada termicamente a propano (COQ *et al.*, 1993) ou rapidamente oligomerizada formando depósitos carbonáceos. Já a molécula de ceteno pode ser transformada em outros compostos, tais como alcanos de cadeia linear, enóis ou alcoóis primários.

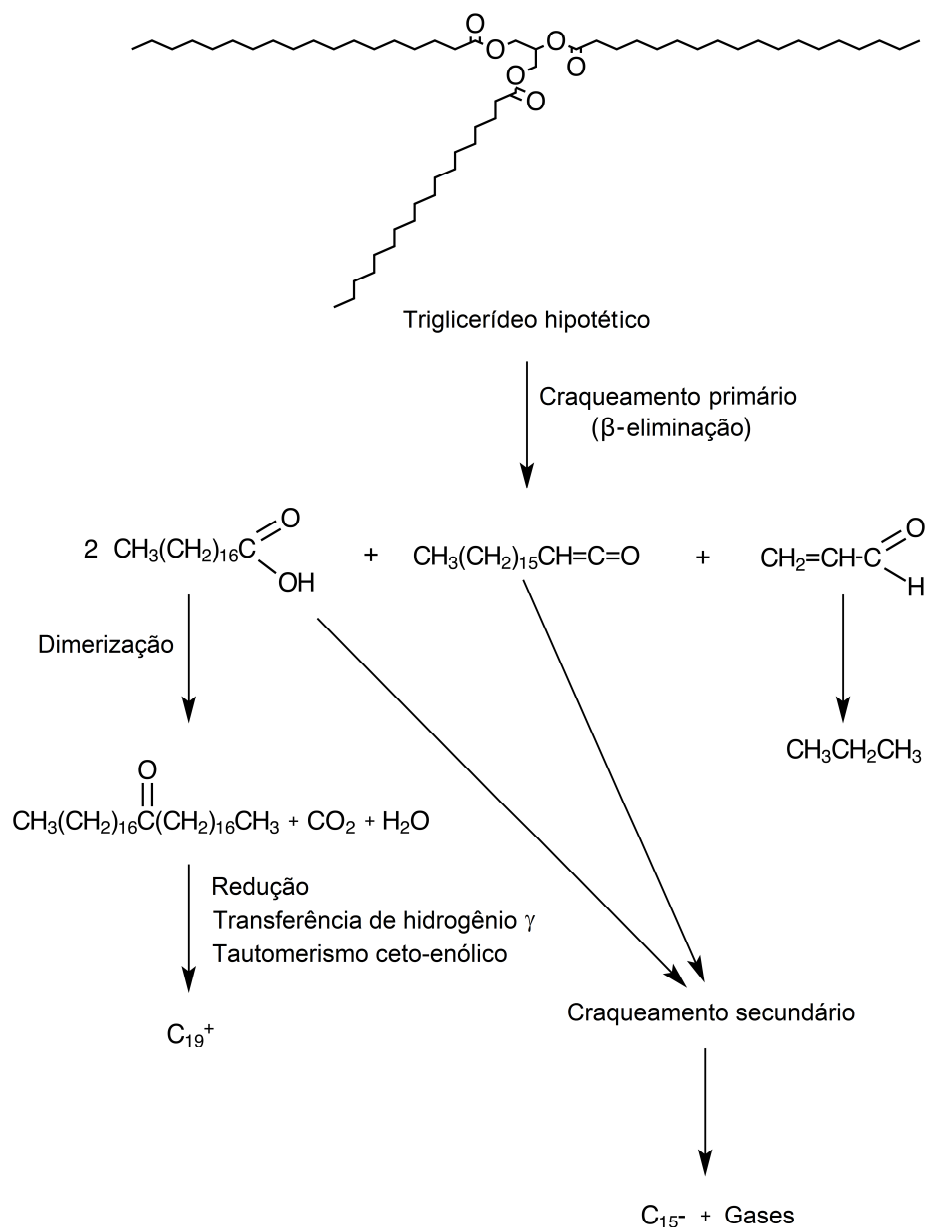


Figura 4.9 – Esquema de reação da β eliminação para um triglicerídeo hipotético.

Em baixos níveis de conversão dos triacilglicerídeos ($T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$), o principal produto observado foi uma mistura de ácidos graxos com dezoito átomos de carbono (ácidos esteárico, oléico e linoléico), como pode ser verificado na Figura 4.8-A. Com efeito, pode-se inferir que o óleo de girassol está sendo transformado termicamente nestes compostos através do mecanismo da β eliminação.

Quando a temperatura do teste em branco com o SiC foi elevada de 280 para $360 \text{ }^\circ\text{C}$, os produtos líquidos apresentaram uma distribuição completamente diferente, como mostrado na Figura 4.8-B. De fato, o teor de ácidos graxos livres presentes nos

produtos diminuiu de aproximadamente 80 % para cerca de 30 %, uma redução que foi acompanhada por um aumento dos compostos na faixa $C_8 - C_{15}$. Este resultado indica que, além de promover o craqueamento do triglicerídeo em maior extensão, o aumento da temperatura também conduz ao craqueamento térmico dos ácidos graxos livres, gerando compostos com menos de quinze átomos de carbono.

Durante o craqueamento térmico, a desoxigenação dos ácidos graxos formados durante o craqueamento primário pode ocorrer. Esta desoxigenação, que conduz à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados, que podem ainda ser craqueados formando compostos com menos de quinze átomos de carbono, pode ocorrer a partir de duas possíveis rotas reacionais distintas: descarboxilação e descarbonilação (SNARE *et al.*, 2006). Por meio da rota de descarboxilação, o grupo carboxila do ácido graxo é removido, liberando uma molécula de dióxido de carbono e formando, conseqüentemente, uma molécula de hidrocarboneto parafínico. A rota de descarbonilação produz hidrocarboneto olefínico via remoção do grupo carbonila levando à formação de monóxido de carbono e água. Independentemente da rota envolvida (descarboxilação ou descarbonilação), o hidrocarboneto formado apresenta um átomo de carbono a menos em relação ao ácido de origem. Tanto a reação de descarboxilação quanto a reação de descarbonilação podem ocorrer simultaneamente durante o processo de pirólise.

4.3.1.2 Teste em branco com Al_2O_3

Os testes em branco utilizando o suporte Al_2O_3 foram realizados empregando as mesmas condições que as usadas no branco com o SiC, ou seja, 360 °C, 50 bar e WHSV igual a $5h^{-1}$. Neste experimento, a conversão do óleo de girassol foi total e como pode ser observado através da Figura 4.10, a distribuição dos produtos líquidos foi praticamente a mesma que a obtida nos experimentos em branco utilizando o SiC. Verifica-se que existem pequenas diferenças entre os compostos $C_8 - C_{15}$ e C_{19+} , entretanto, tais diferenças estão dentro do erro experimental de $\pm 4\%$. O fato de que tanto o SiC quanto Al_2O_3 apresentarem uma distribuição de produtos praticamente idêntica significa que, nas condições empregadas, a alumina foi inerte para a conversão do óleo de girassol e, como no caso do SiC, as transformações observadas foram puramente térmicas. O mesmo comportamento foi observado para o teste branco com Al_2O_3 a 280 °C.

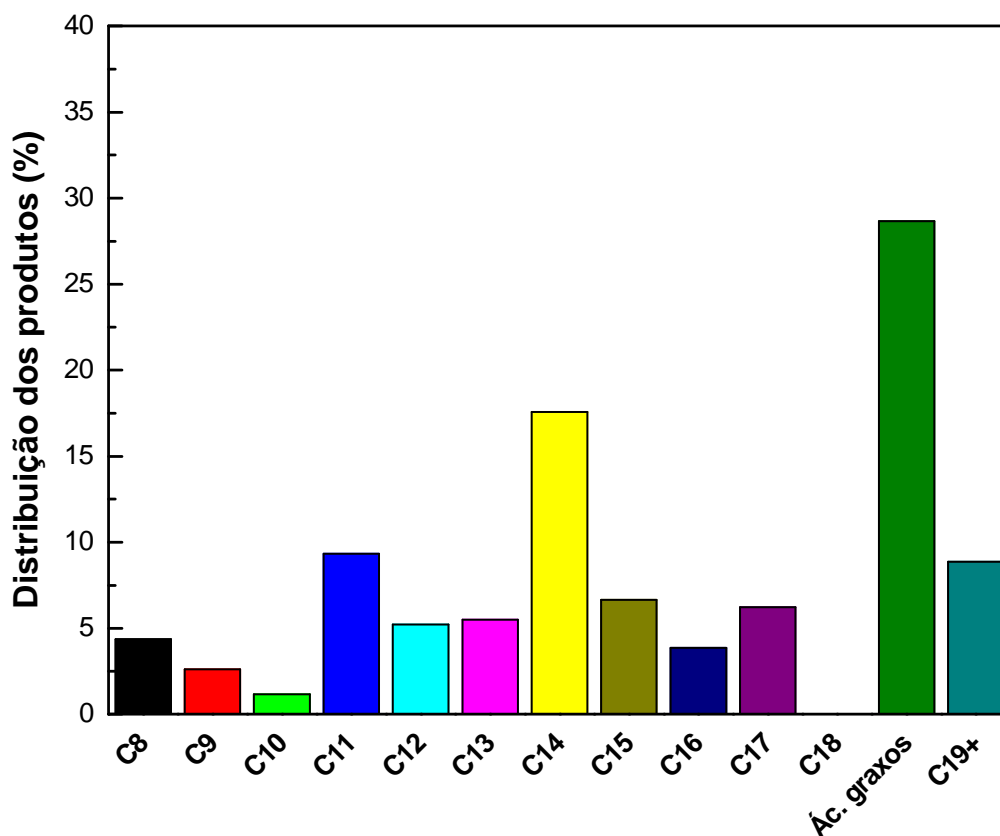


Figura 4.10 – Distribuição dos produtos líquidos obtidos durante o hidrotratamento do óleo de girassol a 360 °C e 50 bar usando o suporte Al_2O_3 . A conversão do óleo de girassol foi de 100%.

Assim como observado para a distribuição dos produtos líquidos, a distribuição dos produtos gasosos obtida nos experimentos com Al_2O_3 e SiC foram semelhantes, obtendo como produto principal propano/propeno (~ 1,7 M) e com a presença de CO, CO_2 e traços de butanos (i-butanos e n-butanos), n-pentano e n-hexano. Enquanto propano/propeno e CO/ CO_2 foram formados através das reações de β eliminação e descarbonilação/descarboxilação, respectivamente, os outros compostos foram provavelmente formados através do craqueamento secundário dos ácidos graxos livres (ou pelo craqueamento dos alcanos formados através da descarbonilação/descarboxilação dos ácidos graxos livres).

4.3.1.3 Teste catalítico com $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Quando o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi utilizado como catalisador, uma distribuição dos produtos líquidos completamente distinta daquela encontrada nos brancos foi obtida, como pode ser visto na Figura 4.11.

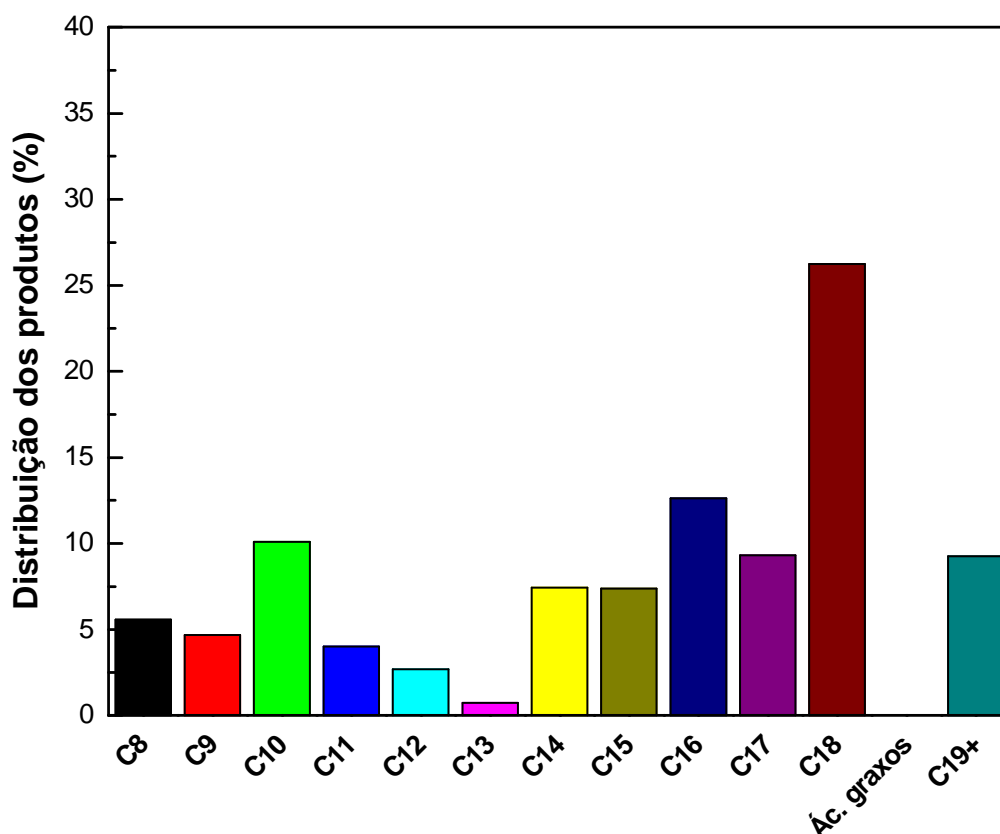


Figura 4.11 – Distribuição dos produtos líquidos obtidos durante o hidrotratamento do óleo de girassol a 360 °C e 50 bar usando o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador. A conversão do óleo de girassol foi de 100%.

A diferença mais notável em relação aos experimentos em branco em que as quantidades dos ácidos graxos livres e compostos n-C₁₈ foram, respectivamente, ~ 30 % e 0 %, é que no caso do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, as quantidades de ácidos graxos e compostos n-C₁₈ foram de 0 % e ~ 30 %, respectivamente. Este resultado indica que quando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi empregado como catalisador, os ácidos graxos livres formados devido ao craqueamento térmico do óleo de girassol foram hidrogenados, majoritariamente, a hidrocarbonetos C₁₈. A comparação destes resultados com aqueles obtidos por SOUSA (2009) permite concluir que, de fato, o método de síntese

do precursor (20 % MoO₃/Al₂O₃) por impregnação ao ponto úmido é melhor do que o método de espalhamento térmico. Segundo SOUSA (2009), 5 % de ácido graxo não foi convertido a hidrocarbonetos C₁₈ quando se empregou o β-Mo₂C/Al₂O₃ obtido a partir do precursor 20 % MoO₃/Al₂O₃ sintetizado pelo método de espalhamento térmico. Além disso, a distribuição dos produtos líquidos apresentada na Figura 4.11 indica que o óleo de girassol foi transformado em uma mistura de hidrocarbonetos lineares na faixa da gasolina e do diesel. Não foram detectados produtos ramificados por GC/MS.

A observação de que o β-Mo₂C/Al₂O₃ transforma diretamente os ácidos graxos livres com 18 átomos de carbono (esteárico, oléico e linoléico) em n-octadecano sugere que a reação ocorre através da hidrogenação dos grupos carboxílicos levando à formação de n-alcenos e água como produtos. Este é um resultado muito interessante quando comparado aos resultados reportados na literatura para os sulfetos (Ni₃S₂, Co₉S₈), sulfetos mistos e metais nobres. De fato, dependendo da fase ativa empregada, os ácidos graxos livres são transformados em alcanos ou através de reações de descarbonilação e/ou descarboxilação (Ni₃S₂, Co₉S₈, Pd) e, portanto, levando à obtenção de um n-alcano com um átomo de carbono a menos (HUBER *et al.*, 2007; ŠIMÁČEK *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2009; ŠIMÁČEK *et al.*, 2010; KUBIČKA *et al.*, 2010; KRÁR *et al.*, 2010; PRIECEL *et al.* 2011; KUBIČKA *et al.*, 2011) ou através da combinação de reações de descarbonilação/descarboxilação e hidrogenação (CoMoS, NiMoS). Embora com o MoS₂ ocorra principalmente a hidredesoxigenação (KUBIČKA *et al.*, 2010), sua atividade é menor do que a observada para o carbeto de molibdênio. Além disso, o resultado obtido para o carbeto de molibdênio permite inferir que, contrariamente à produção de biodiesel, em que óleos usados em frituras, ricos em ácidos graxos livres, tem que ser previamente tratados para a reação de transesterificação, no processo de HDT usando o β-Mo₂C/Al₂O₃ como catalisador, a necessidade do pré-tratamento da carga alimentada pode ser eliminada.

Outra observação que suporta a hipótese de que os ácidos graxos livres foram diretamente hidrogenados aos n-alcenos correspondentes, com menor ocorrência da descarbonilação e descarboxilação é quando se leva em conta a distribuição dos produtos gasosos. Como mostra a Figura 4.12, as formações de CO e CO₂ não foram observadas quando o β-Mo₂C/Al₂O₃ foi utilizado como catalisador.

Apesar do CO e CO₂ não terem sido detectados nos produtos gasosos, não significa necessariamente que as reações de descarbonilação e/ou descarboxilação não estejam ocorrendo em menor extensão, principalmente devido a efeitos térmicos. De fato, se formados, CO e CO₂ poderiam ser hidrogenados a metano pelo carbeto, uma vez que este composto foi detectado nos produtos gasosos. A única hipótese plausível que explica a presença de metano nos produtos gasosos é aquela que leva em conta a sua formação devido à hidrogenação do CO e/ou CO₂ pelo carbeto de molibdênio.

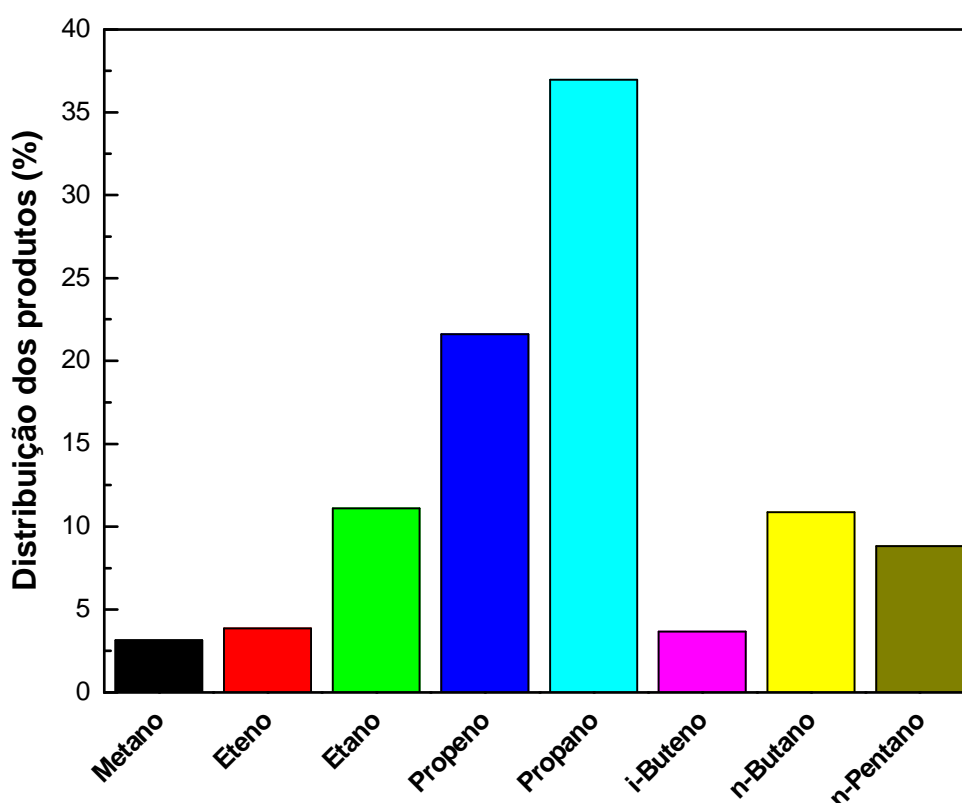


Figura 4.12 – Distribuição dos produtos gasosos obtidos durante o hidrotratamento do óleo de girassol a 360 °C e 50 bar usando o β -Mo₂C/Al₂O₃ como catalisador.

A estabilidade do β -Mo₂C/Al₂O₃ na reação de HDT do óleo de girassol foi avaliada em um experimento de longa duração (> 150 h) e, contrariamente aos sulfetos que sofrem desativação devido à perda de enxofre da fase ativa (KUBIČKA *et al.*, 2011), nem desativação nem alterações na distribuição dos produtos foram observadas, mostrando o desempenho superior do carbeto de molibdênio em relação aos sulfetos no hidrotratamento do óleo de girassol.

A comparação dos resultados de atividade e seletividade obtidos nos testes em branco permitiu concluir que independentemente da presença de catalisador houve a ocorrência do craqueamento térmico do óleo de girassol. Enquanto o craqueamento térmico primário conduziu basicamente a ácidos graxos via mecanismo da β eliminação, o craqueamento secundário conduziu à formação de compostos com menos de 15 átomos de carbono.

Já nos testes empregando o β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, os resultados de atividade e seletividade indicaram que o craqueamento térmico primário ocorreu em grande extensão, sendo o papel da fase ativa relacionado à conversão dos ácidos graxos livres formados através principalmente da reação de hidrogenação, levando à formação de alcanos.

De acordo com os resultados apresentados, pelo fato do óleo de girassol sofrer craqueamento térmico formando ácidos graxos, resolveu-se estudar a conversão das moléculas modelo de ácido oléico – C18:1 e ácido esteárico – C18:0.

4.3.2 Testes catalíticos com ácido oléico (AO)

4.3.2.1 Avaliação dos catalisadores sintetizados a diferentes temperaturas

A fim de verificar a influência da temperatura final de combustão sobre a conversão do ácido oléico e determinar a temperatura de síntese mais conveniente, diversos testes foram realizados variando-se a temperatura de reação (240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C) e mantendo-se fixas a pressão (30 bar) e as vazões de líquido e gás. É importante ressaltar que ao se comparar a atividade dos diferentes catalisadores foi mantido o mesmo número de sítios ativos. Para todos os testes foi empregada uma carga reacional contendo 5 % (m/m) AO/C₁₆ e um tempo de campanha de 24 horas. A relação H₂ / carga (v/v) utilizada foi igual a 1600.

Além da avaliação dos catalisadores foram realizados testes em branco com o suporte alumina (Al₂O₃) e com o carvão de silício (SiC), material inerte utilizado no preenchimento do reator, a fim de verificar a extensão do efeito térmico sobre a transformação das moléculas do ácido graxo. A Figura 4.13 mostra os resultados de conversão obtidos para os catalisadores β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados a

650, 700 e 750 °C, bem como para os testes em branco utilizando Al_2O_3 e SiC, em função da variação de temperatura.

Observa-se na Figura 4.13 que para os testes em branco, os valores de conversão encontrados para o suporte Al_2O_3 e para o material utilizado no preenchimento do reator (SiC) ficaram próximos de zero até a temperatura de 300 °C, atingindo aproximadamente 5 % de conversão para a temperatura de 360 °C. Isso indica que a baixas temperaturas (240, 260 e 280 °C) não ocorreu o craqueamento térmico das moléculas do ácido oléico. Já para as condições empregando temperaturas mais elevadas (300, 320, 340 e 360 °C) o craqueamento térmico das moléculas do ácido oléico ocorreu em pequena extensão.

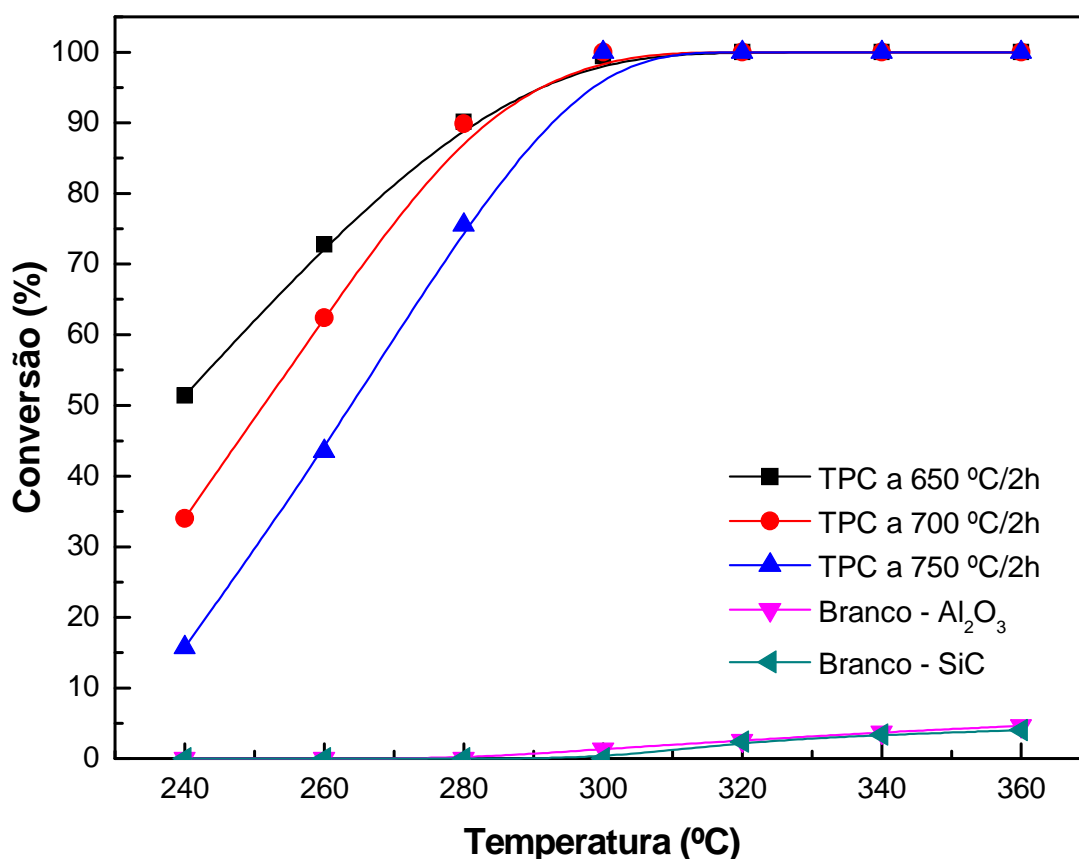


Figura 4.13 – Conversão do ácido oléico em função da temperatura para os catalisadores sintetizados a 650, 700 e 750 °C, e para os testes em branco utilizando Al_2O_3 e SiC. Condições: P = 30 bar; carga 5 % (m/m) AO/ C_{16} .

A Figura 4.13 mostra também, que o aumento da temperatura final de síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduziu a uma diminuição da conversão conforme foi observado para as menores temperaturas de reação (240, 260 e 280 °C). O $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado a 650 °C foi o que apresentou maiores valores de conversão nas temperaturas mais baixas, atingindo aproximadamente 50 % a 240 °C. Já os catalisadores sintetizados a 700 e 750 °C alcançaram valores de conversão em torno de 35 % e 15 %, respectivamente, na mesma temperatura. Nas temperaturas mais elevadas (300, 320, 340 e 360 °C) a conversão foi total para todos os catalisadores.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores estimados do TOF (*Turnover frequency*) para todos os catalisadores nas temperaturas de 240 e 260 °C. Para isso, as reações foram consideradas como sendo de pseudo-primeira ordem em relação ao ácido oléico, conforme reportado por SEBOS *et al.* (2009).

Tabela 4.7: Valores estimados para o TOF dos catalisadores sintetizados a 650, 700 e 750 °C nas temperaturas de 240 e 260 °C.

Amostra	TOF (s ⁻¹)	
	T = 240 °C	T = 260 °C
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 650 °C / 2h	0,06	0,06
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 700 °C / 2h	0,06	0,08
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 750 °C / 2h	0,04	0,09

A análise dos resultados do TOF apresentados na Tabela 4.7 para os diferentes catalisadores permite concluir que todos os materiais apresentaram atividades semelhantes. Os maiores valores de conversão (Figura 4.13) em temperaturas mais baixas foram obtidos empregando o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado a 650 °C / 2h. Esse comportamento pode estar relacionado às seguintes hipóteses: o número, a natureza ou a acessibilidade aos sítios ativos.

Como em todos os testes catalíticos a massa carregada ao reator foi tal que os catalisadores tivessem o mesmo número de sítios, então a primeira hipótese pode, a princípio, ser descartada.

A hipótese que sugere que a natureza dos sítios ativos é a responsável pela diferença observada nos valores de conversão deve ser considerada, se for levado em conta que as diferentes temperaturas de síntese empregadas podem conduzir a distintos graus de carburação, conforme proposto por DJÉGA-MARIADASSOU *et al.* (2000) e verificado nos resultados de TPD (Figura 4.4). Se for suposto que durante a carburação o óxido de molibdênio (MoO_3) se transforma em oxicarbeto, que por sua vez forma o carbeto de molibdênio, então diferentes graus de carburação significam que se uma quantidade residual dos átomos de oxigênio originalmente presentes no MoO_3 permanecerem na rede da nova fase ou nela dissolvidos, a natureza do sítio, necessariamente, deve ser diferente.

Já a hipótese de que a diferença nos valores de conversão está relacionada à acessibilidade aos sítios ativos parece ser também provável, pois há que se considerar que um problema encontrado na obtenção dos carbetos de metais de transição a partir da carburação à temperatura programada é a deposição de carbono pirolítico na superfície do material. Segundo OYAMA (1992) isso pode ocorrer tanto devido à reação de desproporcionamento do CO (reação de Boudouart) quanto à decomposição da fonte de hidrocarboneto empregada na carburação. A termodinâmica pode ser utilizada para definir as melhores condições de síntese a fim de evitar a contaminação superficial do material. A partir de cálculos termodinâmicos e resultados experimentais, LEE *et al.* (1987) concluíram que na síntese do carbeto de molibdênio a temperatura máxima que deve ser usada empregando uma mistura carburante 20 % (v/v) CH_4/H_2 de modo a se evitar a contaminação superficial por carbono pirolítico é de 657 °C.

A deposição de carbono pirolítico na superfície dos catalisadores sintetizados acima de 650 °C pode explicar os diferentes valores de conversão a baixas temperaturas para as amostras avaliadas. Com efeito, o carbono pirolítico pode estar recobrando parcialmente os sítios ativos. Nesse caso, a hipótese do número de sítios disponíveis deve ser também considerada como provável causa das diferenças observadas nos valores de conversão. Porém, o que chama a atenção é o fato de os valores de CO quimissorvido nesses catalisadores aumentarem com o aumento da temperatura final de síntese (Tabela 4.4). Em princípio, considerando-se que as superfícies dos catalisadores sintetizados a 700 e 750 °C estivessem contaminadas por carbono pirolítico, era de se esperar que os valores de CO quimissorvido diminuíssem com o aumento da temperatura final de síntese, e não ao contrário, como ocorreu. A hipótese que pode explicar os resultados observados é a de que o CO esteja interagindo com o carbono pirolítico depositado superficialmente, conforme proposto por LEE *et al.* (1992).

Diante dos resultados obtidos, a temperatura final de síntese do β -Mo₂C/Al₂O₃ foi definida como aquela em que o material apresentou maiores valores de conversão, ou seja, 650 °C / 2h.

Após a definição da temperatura de síntese (650 °C / 2h), testes catalíticos preliminares foram realizados a fim de se determinar a existência ou não de efeitos difusionais intrapartícula e extrapartícula. As condições empregadas e os resultados obtidos encontram-se no Apêndice C. De acordo com os resultados, os efeitos difusionais internos e externos foram desprezíveis.

4.3.2.2 Influência da temperatura e da pressão de hidrogênio

Para verificar se a pressão de hidrogênio tem influência sobre a reação de hidrodessoxigenação do ácido oléico, foram realizados testes empregando pressões de hidrogênio de 3, 10, 30 e 50 bar. Para cada pressão, uma ampla faixa de temperatura de reação (240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C) foi utilizada mantendo-se a velocidade espacial constante e igual a 10 h⁻¹. A Figura 4.14 mostra a influência da variação de pressão sobre a reação de HDO do ácido oléico em cada uma das temperaturas empregadas.

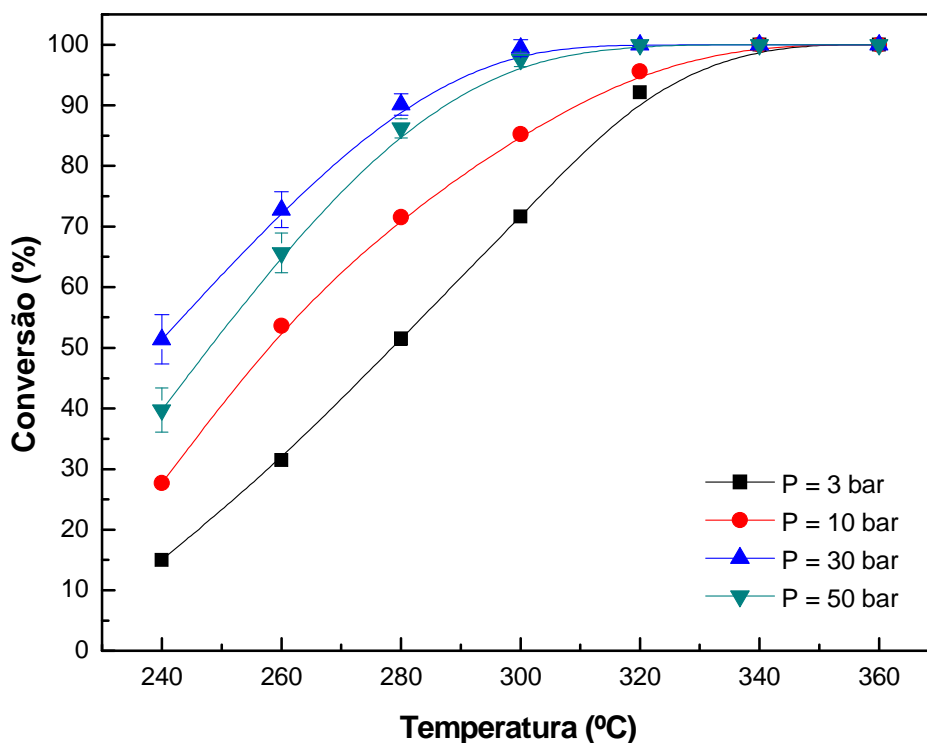


Figura 4.14 – Influência da variação de pressão nos valores de conversão do ácido oléico em função da variação de temperatura. Condições: WHSV = 10 h⁻¹; carga 5 % (m/m) AO/C₁₆.

Como pode ser verificado na Figura 4.14, a variação da pressão de hidrogênio influenciou os valores de conversão do ácido oléico na reação de HDO. Ao se utilizar temperaturas menores, o efeito da variação da pressão nos valores de conversão foi mais acentuado, ao passo que aumentando a temperatura de reação essa variação diminuiu à medida que os valores de conversão se aproximaram de 100%. Observa-se que para as pressões de 3, 10, 30 e 50 bar, a conversão aumentou com a elevação da temperatura. Além disso, verificou-se para uma temperatura fixa que ao se elevar a pressão do sistema (3 – 30 bar) a conversão também aumentou. Entretanto, quando se utilizou pressão de hidrogênio igual a 50 bar, os valores de conversão obtidos foram inferiores aos valores encontrados quando se utilizou 30 bar. Para verificar se realmente a conversão utilizando pressão de 50 bar era menor do que a conversão utilizando 30 bar, foram realizadas réplicas que além de confirmarem os resultados obtidos permitiram calcular o erro da medida.

Como forma de facilitar a visualização da influência da pressão sobre a hidrodessoxigenação do ácido oléico, a Figura 4.15 mostra os valores de conversão em função das diferentes pressões para cada uma das temperaturas utilizadas durante os

experimentos, em que se observa claramente que existe um máximo para a pressão de 30 bar.

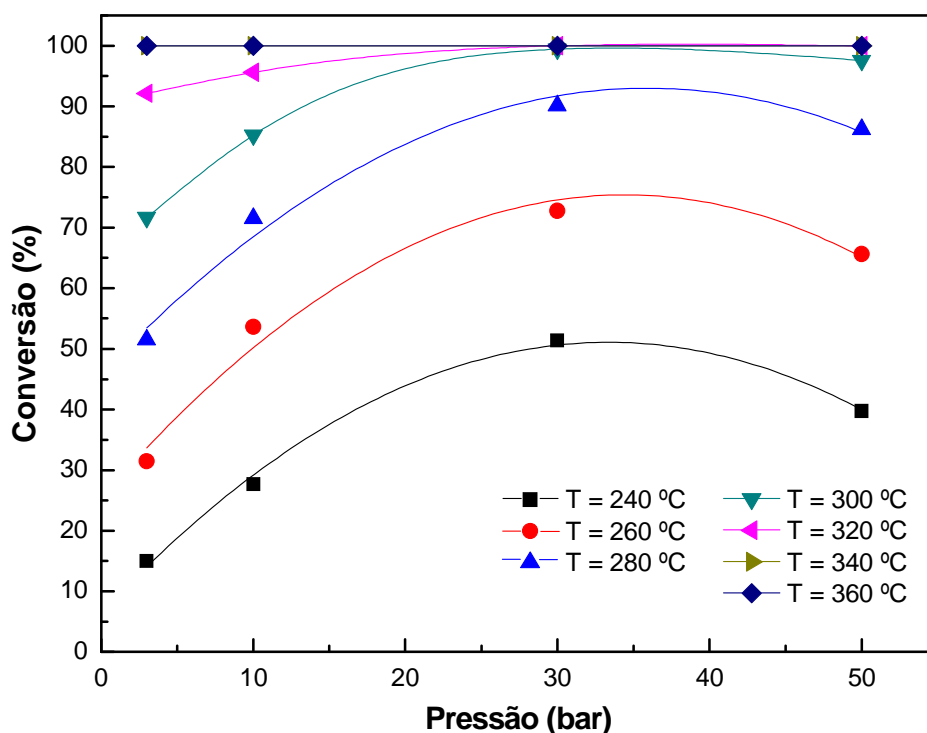


Figura 4.15 – Conversão em função da pressão a diferentes temperaturas. Condições: WHSV = 10 h⁻¹; carga 5 % (m/m) AO/C₁₆.

Assumindo que a reação de hidrodessoxigenação do ácido oléico é de pseudo-primeira ordem, foi possível determinar a energia de ativação aparente em cada uma das pressões empregadas, segundo as equações 4.1 e 4.2.

$$(-r_{HDO}) = F_{A0} \frac{dX_A}{dW} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$(-r_{HDO}) = k_{HDO} C_{A0} (1 - X_A) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Igualando e integrando as equações 4.1 e 4.2, que descrevem a taxa de reação, obtêm-se a equação 4.3.

$$k_{HDO} = \frac{F_{A0}}{W \cdot C_{A0}} \cdot -\ln(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Sendo que:

$(-r_{HDO})$ é a taxa de reação; k_{HDO} é a constante cinética; C_{A0} é a concentração de ácido oléico inicial; X_A é a conversão do ácido oléico; F_{A0} é a vazão molar e W é a massa de catalisador.

Os resultados de conversão apresentados (Figuras 4.14 e 4.15) permitiram determinar a energia de ativação aparente para cada pressão utilizando a equação de Arrhenius (Eq. 4.4).

$$k_{HDO} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Inserindo a equação 4.4 na equação 4.3, obtêm-se as equações 4.5 e 4.6.

$$k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} = \frac{F_{A0}}{W \cdot C_{A0}} \cdot -\ln(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$e^{\frac{-E_A}{RT}} = k^* \cdot -\ln(1 - X_A) \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Escrevendo a equação 4.6 utilizando-se o logaritmo natural, chega-se à equação 4.7.

$$\ln[-\ln(1 - X_A)] = \ln\left(\frac{1}{k^*}\right) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

A partir da equação 4.7 foi possível expressar a dependência linear de $\ln[-\ln(1-X_A)]$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) e a Figura 4.16 apresenta a linearidade obtida para cada pressão empregada.

Como resultado, as energias de ativação aparentes ($E_{A \text{ ap}}$), quando se empregou diferentes pressões (3,10, 30 e 50 bar), foram determinadas pelo coeficiente angular de cada reta, a partir do termo $-E_A/R$ (Eq. 4.7). O valor de R (constante universal dos gases perfeitos) utilizado foi de $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

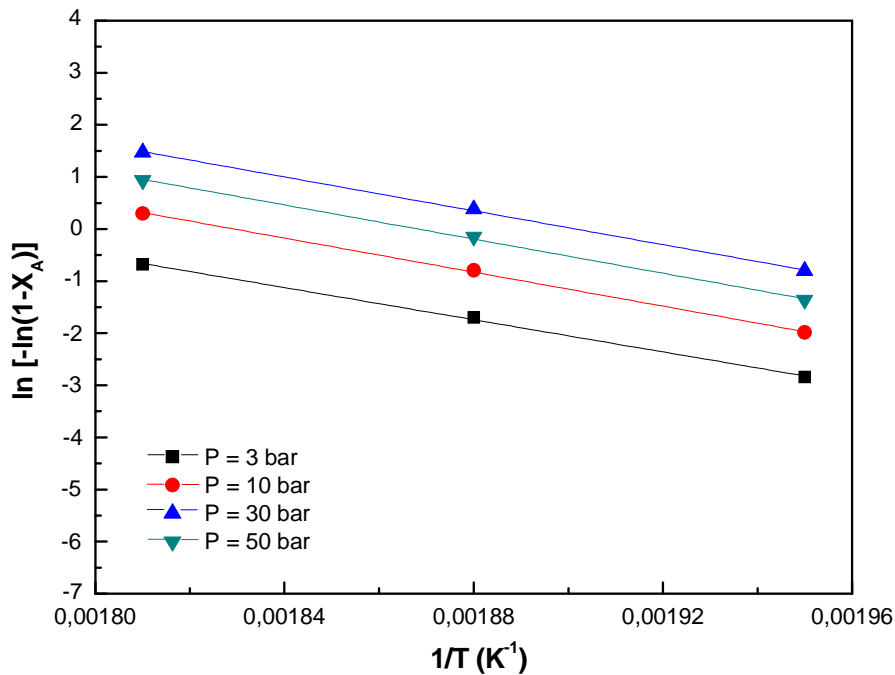


Figura 4.16 – Dependência linear de $\ln [-\ln(1-X_A)]$ em função de $1/T$ para a reação de pseudo-primeira ordem a diferentes pressões. Condições: $T = 240, 260$ e 280 °C; $WHSV = 10 \text{ h}^{-1}$; carga 5 % (m/m) AO/C₁₆.

A Tabela 4.8 apresenta os valores de energias de ativação aparentes para cada pressão e também os coeficientes de correlação obtidos através da aplicação da equação de Arrhenius.

Tabela 4.8: Energias de ativação aparentes e coeficientes de correlação obtidos para diferentes pressões através da equação de Arrhenius.

Condições de pressão (bar)	$E_{A \text{ ap}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	r^2
3	110	0,99782
10	114	0,99878
30	116	0,99896
50	114	0,99861

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.8, observa-se que os valores de energia de ativação para as pressões de 3, 10, 30 e 50 bar são similares,

indicando que o mecanismo de hidrodessoxigenação do ácido oléico é o mesmo em todos os casos, independente da pressão empregada.

4.3.2.3 Influência da variação do tempo espacial (W/F_{A0})

Os testes para verificar o efeito da variação do tempo espacial (W/F_{A0}) sobre a conversão do ácido oléico foram realizados empregando pressão de hidrogênio fixa e igual a 30 bar e em temperaturas de reação variando de 240 a 360 °C (240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C). Para cada temperatura foram empregados valores de velocidade espacial mássica (WHSV) iguais a 2,5; 5,0; 10 e 20 h^{-1} , que permitiram calcular o tempo espacial para cada condição. A Figura 4.17 mostra a influência da variação de W/F_{A0} sobre a conversão do ácido oléico para as diferentes temperaturas utilizadas. Para todos os experimentos empregou-se a carga de 5 % (m/m) AO/C₁₆.

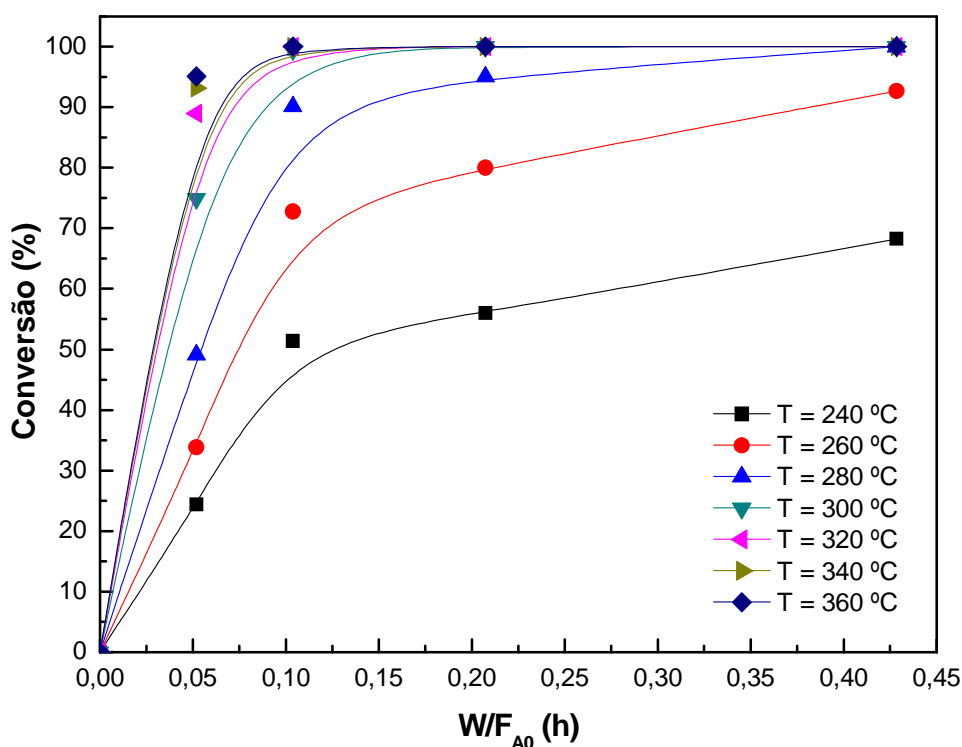


Figura 4.17 – Conversão em função da variação de W/F_{A0} para diferentes temperaturas. Condições: P = 30 bar; carga 5 % (m/m) AO/C₁₆.

Na Figura 4.17 pode ser observado que a elevação de W/F_{A0} levou a aumentos da conversão do ácido oléico. O efeito da variação do tempo espacial foi mais evidente para as menores temperaturas (240, 260, 280 °C) onde se observou uma maior diferença nos valores de conversão. Já para as temperaturas mais altas (300, 320,

340 e 360 °C) não se observou variações na conversão para valores de tempo espacial superiores a 0,10 h, pois a conversão foi total. Para o tempo espacial de 0,05 h, mesmo a altas temperaturas (320, 340 e 360 °C), os valores de conversão apresentaram diferenças, embora muito discretas.

4.3.2.4 Influência da concentração da carga reacional

A influência da variação da concentração da carga foi avaliada empregando pressão igual a 30 bar e velocidade espacial mássica igual a 10 h⁻¹. Como foi observado que para temperaturas superiores a 300 °C os valores de conversão atingiram 100%, nesses testes foram empregadas somente as temperaturas de 240, 260, 280 e 300 °C. As concentrações das cargas utilizadas foram 2,5; 5,0 e 7,5 % AO/C₁₆. A Figura 4.18 mostra a influência da variação da concentração da carga em relação à conversão do ácido oléico para as diferentes temperaturas utilizadas.

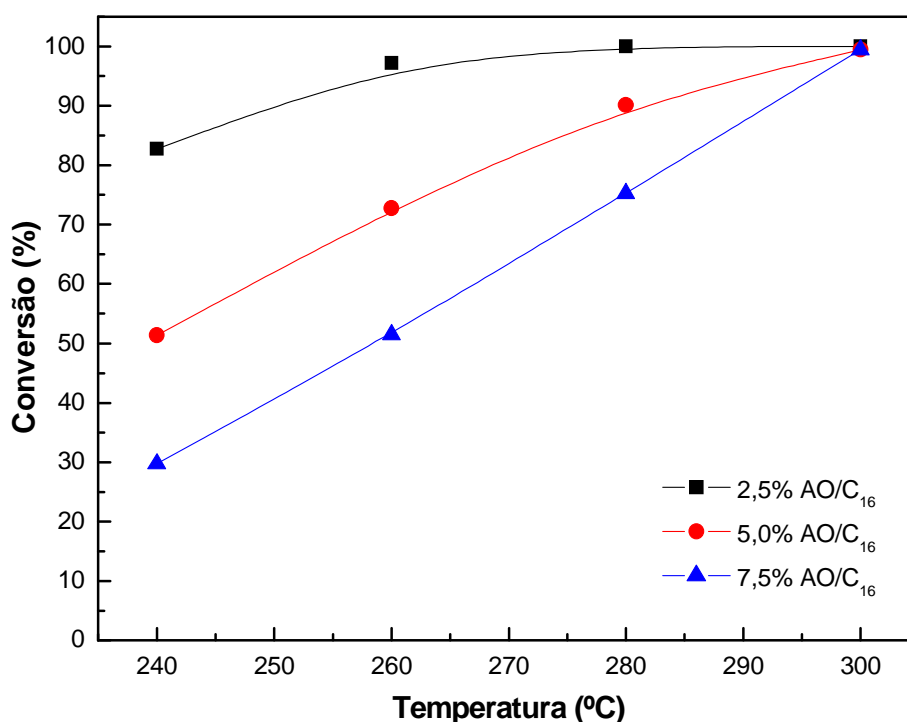


Figura 4.18 – Conversão em função da temperatura a diferentes concentrações de ácido oléico. Condições: P = 30 bar; WHSV=10h⁻¹; carga 2,5; 5,0 e 7,5%(m/m) AO/C₁₆.

Observa-se claramente na Figura 4.18, que para menores concentrações de ácido oléico no solvente hexadecano, maiores valores de conversão foram alcançados. Pode ser notado ainda, que a temperaturas mais baixas os valores de

conversão foram bem distintos e à medida que a temperatura de reação foi aumentada os valores de conversão ficaram mais próximos até alcançarem o mesmo valor (100 % de conversão), o que ocorreu nas temperaturas mais altas (a partir de 300 °C).

Da mesma forma como realizado para as diferentes pressões (Figura 4.16), assumindo que a reação é de pseudo-primeira ordem, foi possível determinar os valores de energia de ativação aparente ($E_{A\ ap}$) para cada concentração de ácido oléico em hexadecano (2,5; 5,0 e 7,5 % AO/C₁₆). A Figura 4.19 mostra a dependência linear de $\ln [-\ln(1-X_A)]$ em função de $1/T$ com base na equação de Arrhenius.

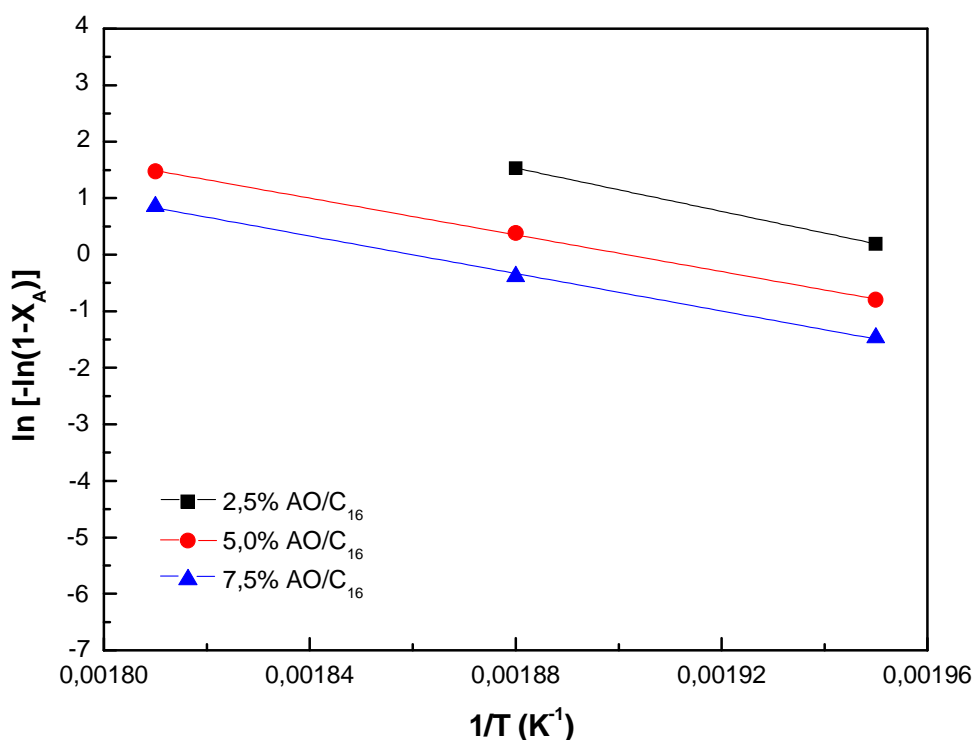


Figura 4.19 – Dependência linear de $\ln [-\ln(1-X_A)]$ em função de $1/T$ para a reação de pseudo-primeira ordem a diferentes concentrações. Condições: T = 240, 260 e 280 °C; P = 30 bar; WHSV = 10 h⁻¹; carga 2,5; 5,0 e 7,5 % (m/m) AO/C₁₆.

Os valores das energias de ativação aparentes para cada concentração de ácido oléico estão listados na Tabela 4.9, assim como os coeficientes de correlação obtidos.

Tabela 4.9: Energias de ativação aparentes e coeficientes de correlação obtidos, para diferentes concentrações de ácido oléico em hexadecano, através da equação de Arrhenius.

Concentração AO/C ₁₆ (% m/m)	E _{A ap} (kJ mol ⁻¹)	r ²
2,5	119	-
5,0	116	0,99896
7,5	117	0,99783

Analisando a Tabela 4.9, pode ser observado que os valores das energias de ativação para as distintas concentrações são parecidos entre si e com aqueles encontrados para as diferentes pressões (Tabela 4.8). Da mesma forma, isso é um indicativo que o mecanismo da hidrodessoxigenação do ácido oléico é o mesmo em todos os casos, independente da concentração de ácido oléico e da pressão empregadas.

Quando se utilizou a concentração de ácido oléico em C₁₆ igual a 2,5 % (m/m), a conversão atingiu 100 % a 280 °C (Figura 4.20), e dessa forma esse valor não pode ser utilizado no cálculo da energia de ativação, restando apenas os valores de conversão referentes às temperaturas de 240 e 260 °C.

4.3.2.5 Distribuição dos produtos da reação com o ácido oléico

A distribuição dos produtos de reação identificados nos experimentos em que se avaliou a influência da temperatura e da pressão de hidrogênio na reação de hidrodessoxigenação do ácido oléico é apresentada na Figura 4.20, que mostra essa distribuição em função da variação de temperatura (240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C) em cada pressão utilizada (3, 10, 30 e 50 bar), quando se empregou velocidade espacial mássica constante de 10 h⁻¹.

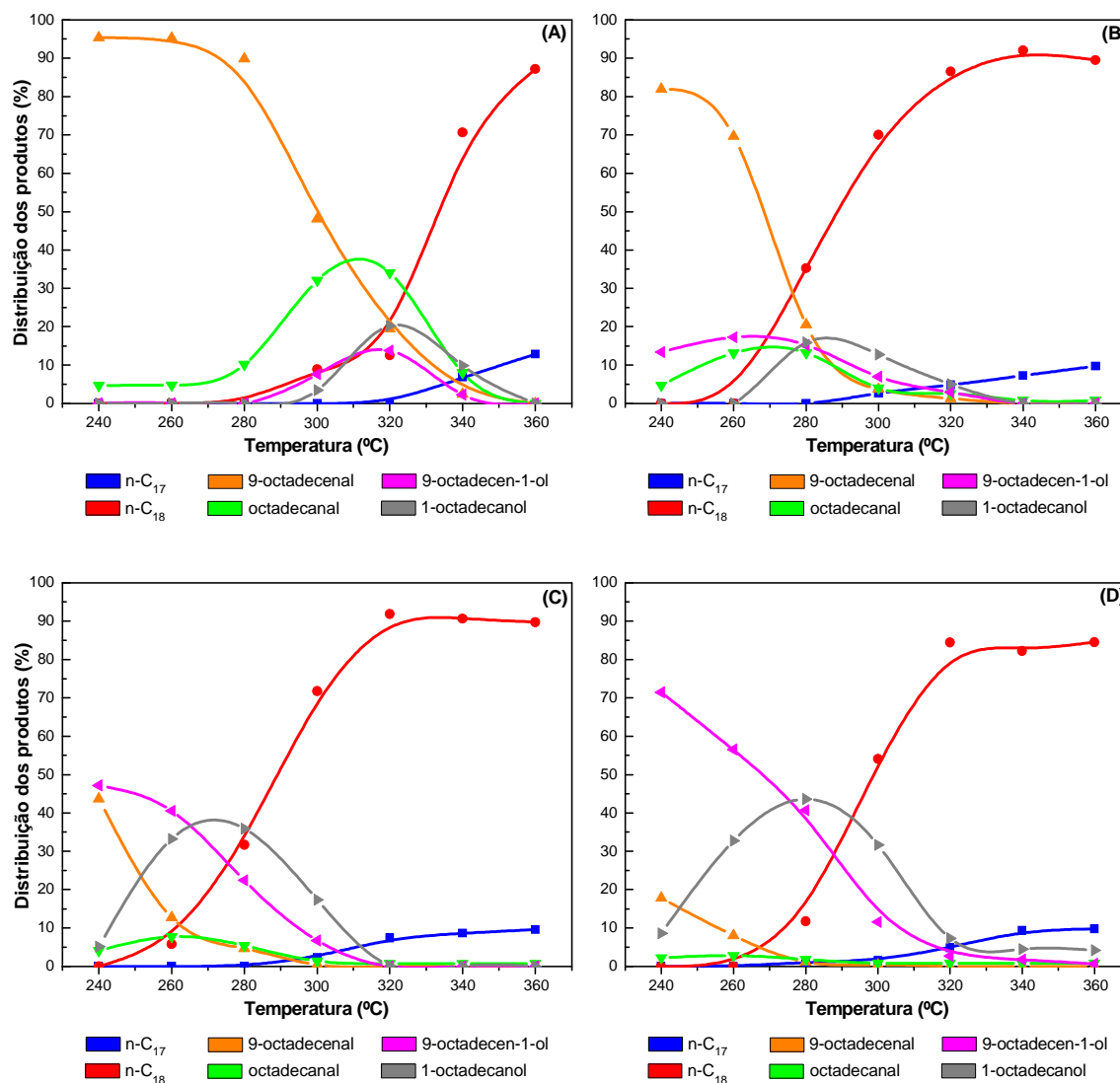


Figura 4.20 – Distribuição dos produtos em função da variação de temperatura utilizando pressões de hidrogênio de 3 bar (A); 10 bar (B); 30 bar (C) e 50 bar (D). Condições: WHSV = 10 h⁻¹; carga 5 % (m/m) AO/C₁₆.

Como pode ser verificado a partir da Figura 4.20, para todas as pressões empregadas, o produto principal formado foi o hidrocarboneto n-C₁₈ (n-octadecano), que chegou a atingir quase 90 % da composição total para a pressão de 3 bar na temperatura de 360 °C. Para a pressão de 10 bar, o n-C₁₈ representou aproximadamente 90 % da composição a partir de 340 °C e para a pressão de 30 bar, a partir de 320 °C, o n-C₁₈ foi equivalente a 90 % da composição total. Já para 50 bar, o n-C₁₈ atingiu aproximadamente 85 % da composição dos produtos a partir de 320 °C. Verificou-se que à medida que se aumentou a pressão de hidrogênio, a obtenção do hidrocarboneto n-C₁₈ foi favorecida em temperaturas mais baixas.

Em todos os casos pode ser observado que houve a formação do hidrocarboneto $n\text{-C}_{17}$ a temperaturas mais elevadas, chegando a atingir 10 % da composição total dos produtos líquidos. Simultaneamente à formação de $n\text{-C}_{17}$ ocorreu, na mesma proporção, a formação de metano (CH_4). De acordo com a literatura (DA ROCHA FILHO *et al.*, 1992; SNARE *et al.*, 2006; HUBER *et al.*, 2007; DONNIS *et al.*, 2009), no processo de hidrotreatamento de ácidos graxos e óleos vegetais, CO e CO_2 podem ser formados por reações de descarbonilação e descarboxilação, respectivamente, principalmente devido a efeitos térmicos. Embora CO e CO_2 não tenham sido detectados durante a análise da fase gasosa, não significa necessariamente que esses compostos não tenham sido formados, pois há que se considerar as reações passíveis de ocorrer com tais produtos. O CO e o CO_2 podem reagir com hidrogênio levando à formação de CH_4 e H_2O por meio da reação de metanação, como mostra a Figura 2.9. Assim, a formação dos compostos $n\text{-C}_{17}$ e CH_4 poderia ser justificada.

A formação do hidrocarboneto linear $n\text{-C}_{18}$ ocorreu, para as diferentes pressões empregadas, quando se aumentou a temperatura de reação, que favoreceu a hidrogenação dos produtos intermediários formados a partir do ácido oléico. Os intermediários observados foram aldeídos (9-octadecenal e octadecanal) e alcoóis (9-octadecen-1-ol e 1-octadecanol) (Figuras 4.20-A, 4.20-B, 4.20-C e 4.20-D).

Em todas as pressões estudadas, observou-se formação dos aldeídos e dos alcoóis anteriormente à formação de $n\text{-C}_{18}$. O aumento da pressão de hidrogênio (Figuras 4.20-A, 4.20-B e 4.20-C) favoreceu a hidrodessoxigenação do ácido oléico a temperaturas mais baixas.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.20-A, 4.20-B e 4.20-C mostram que para uma pressão fixa o aumento da temperatura de reação conduziu a correntes contendo apenas $n\text{-C}_{18}$ (90 %) e $n\text{-C}_{17}$ (10 %). Entretanto, o mesmo não ocorreu quando se utilizou a pressão de 50 bar (4.20-D), pois pequenas quantidades de 1-octadecanol (~ 5 %) foram observadas, mesmo nas temperaturas mais elevadas. Este resultado sugere que em pressões de operação superiores a 30 bar o hidrogênio tem um efeito inibidor sobre a reação.

A distribuição dos produtos de reação em função das variações da temperatura e da velocidade espacial mássica (WHSV), quando a pressão foi mantida constante em 30 bar é apresentada na Figura 4.21.

Devido ao fato de o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentar maiores valores de conversão (Figuras 4.14 e 4.15) e proporcionar a obtenção de aproximadamente 90 % do hidrocarboneto $n\text{-C}_{18}$ na composição final dos produtos a 320 °C (Figura 4.20-C), a pressão de 30 bar foi definida como melhor condição para a realização dos testes de variação de WHSV e variação da concentração da carga. Os testes foram realizados variando a temperatura reacional em uma ampla faixa (240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C).

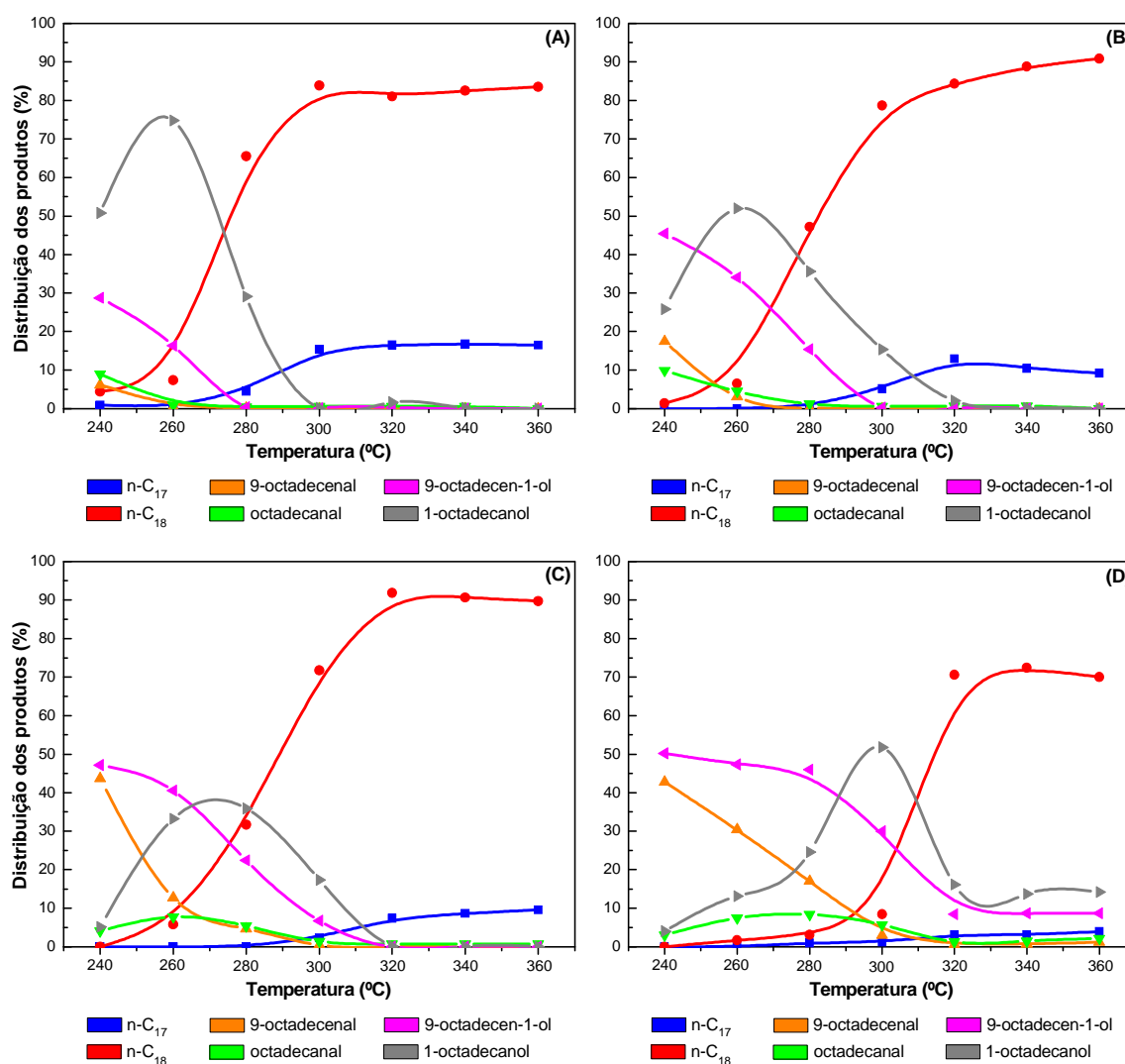


Figura 4.21 – Distribuição dos produtos em função da variação de temperatura utilizando WHSV de 2,5 h⁻¹ (A); 5 h⁻¹ (B); 10 h⁻¹ (C) e 20 h⁻¹ (D). Condições: P = 30 bar; carga 5 % (m/m) AO/C₁₆.

Analisando a Figura 4.21, verificou-se que ao se variar a velocidade espacial mássica, o produto principal em temperaturas mais altas continuou sendo o hidrocarboneto n-C₁₈ acompanhado da formação de n-C₁₇. O aumento de WHSV conduziu a uma redução na quantidade de n-C₁₇ presente na composição final dos produtos. A partir de 320 °C, para WHSV igual a 2,5 h⁻¹ (Figura 4.21-A) a proporção dos compostos n-C₁₈ e n-C₁₇ atingiu aproximadamente 80 % e 15 %, respectivamente. Já para WHSV igual a 20 h⁻¹ a proporção correspondeu a 70 % de n-C₁₈ e 4 % de n-C₁₇ (Figura 4.21-D), a partir da mesma temperatura.

Observou-se ainda que para o menor valor de velocidade espacial mássica (2,5 h⁻¹), as reações de hidrodessoxigenação e descarboxilação e/ou descarbonilação do ácido oléico foram favorecidas a temperaturas mais baixas pela obtenção dos alcanos n-C₁₈ e n-C₁₇, respectivamente.

Para a velocidade espacial mássica de 20 h⁻¹ (Figura 4.21-D) os alcoóis intermediários 9-octadecen-1-ol e 1-octadecanol apareceram mesmo a temperaturas mais elevadas (320, 340 e 360 °C), representando aproximadamente 10 % e 15 % da composição final dos produtos, respectivamente. É importante ressaltar que nessas condições a formação de n-C₁₇ foi muito pequena (4 %), indicando que as reações de descarbonilação e/ou descarboxilação ocorreram em pequena extensão.

A representação da distribuição dos produtos em função do tempo de contato para cada temperatura empregada (240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C) em uma pressão fixa (30 bar), como mostra a Figura 4.22, permite não só identificar os intermediários da reação como também inferir quais são os produtos primários, secundários e terciários por meio da análise dos resultados nas menores temperaturas, já que em temperaturas mais elevadas a conversão foi total. Dessa forma, tais resultados contribuem para a proposição de uma rota reacional de hidrodessoxigenação do ácido oléico a hidrocarbonetos lineares empregando o β -Mo₂C/Al₂O₃.

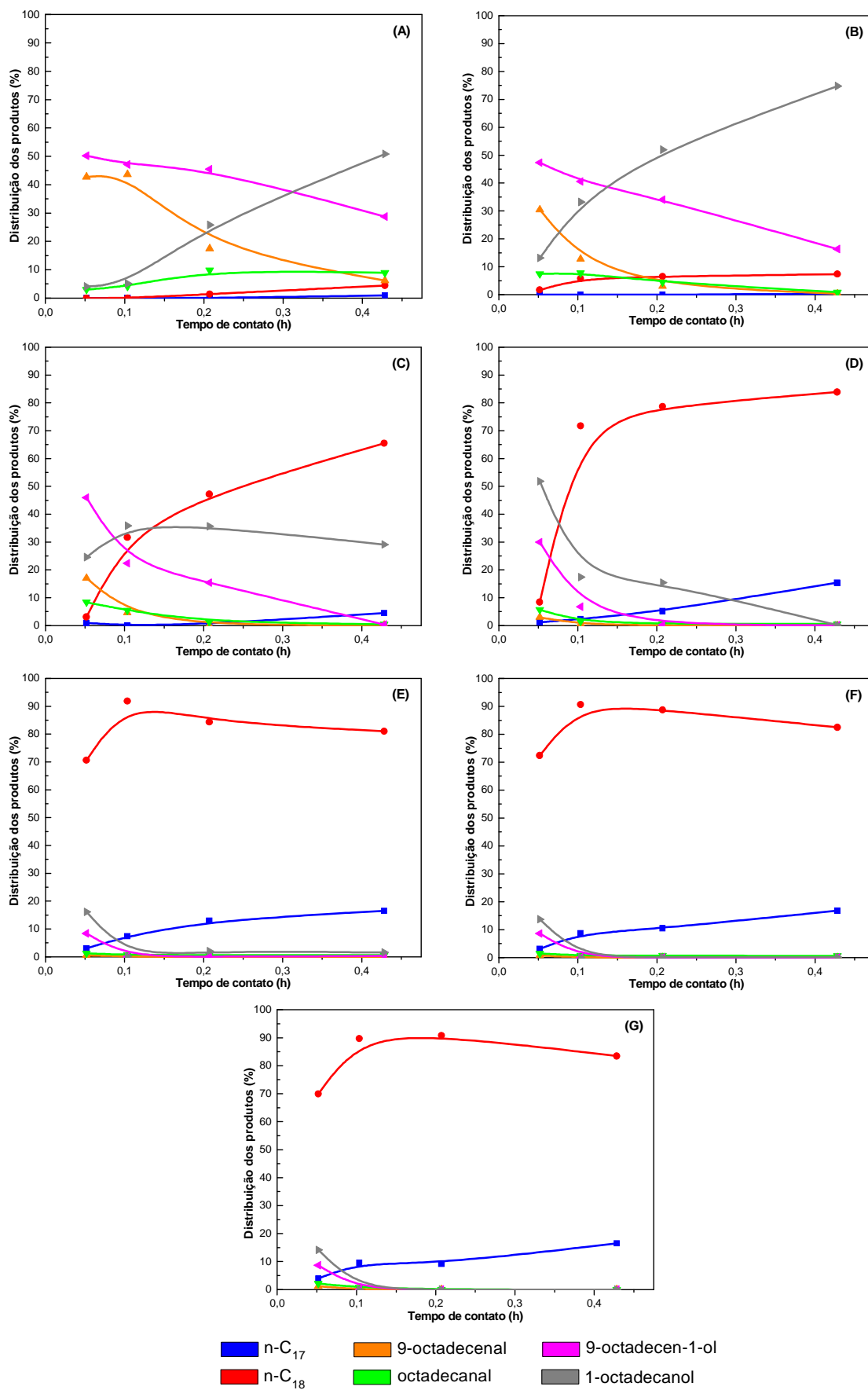


Figura 4.22 – Distribuição dos produtos em função da variação do tempo de contato para as temperaturas de 240 °C (A); 260 °C (B); 280 °C (C); 300 °C (D); 320 °C (E); 340 °C (F) e 360 °C (G). Condições: P = 30 bar; carga 5 % (m/m) AO/C₁₆.

Como pode ser observado na Figura 4.22, para as diferentes temperaturas, a distribuição dos produtos foi completamente distinta à medida que o tempo de contato variou. Entretanto, as diferenças só foram observadas nas temperaturas mais baixas (Figuras 4.22-A, 4.22-B, 4.22-C e 4.22-D). Já para temperaturas mais elevadas, em que a conversão atinge 100 % (Figuras 4.22-E, 4.22-F e 4.22-G), a distribuição dos produtos foi praticamente a mesma.

Analisando a distribuição dos produtos nas temperaturas mais baixas (Figuras 4.22-A, 4.22-B, 4.22-C e 4.22-D), para facilitar a identificação dos produtos primários e secundários seria necessário realizar experimentos com menores tempos de contato e em menores temperaturas. No entanto, com os resultados apresentados para a temperatura de 240 °C (Figuras 4.22-A) é possível admitir que os intermediários 9-octadecenal e 9-octadecen-1-ol foram os produtos primários. Já o octadecanal foi o produto secundário e os compostos 1-octadecanol, n-C₁₇ e n-C₁₈ foram os produtos terciários. Para a temperatura de 260 °C (Figuras 4.22-B), perfil semelhante da distribuição dos produtos também foi observado. Já a 280 °C (Figuras 4.22-C), o 1-octadecanol passou a ser o produto secundário. Nessa temperatura foi possível observar que o produto terciário n-C₁₈ constituiu 65 % da composição total na condição de maior tempo contato. A 300 °C (Figuras 4.22-D), não foi possível identificar os produtos secundários. A análise dos produtos nessas condições permitiu dizer que os compostos 9-octadecen-1-ol e 1-octadecanol, assim como os outros intermediários, foram produtos primários e os hidrocarbonetos n-C₁₇ e n-C₁₈ foram produtos terciários.

Para as temperaturas mais elevadas (Figuras 4.22-E, 4.22-F e 4.22-G), somente para o menor tempo de contato (0,05 h) foi verificada a presença dos produtos intermediários. Para os demais tempos de contato, a composição final foi composta apenas pelos produtos terciários (n-C₁₇ e n-C₁₈). Isso indica que nessas condições, a transformação do ácido oléico em n-alcenos foi tão rápida que não foi possível observar a formação dos intermediários.

A Figura 4.23 apresenta a distribuição dos produtos obtidos, quando experimentos foram realizados a fim de verificar a influência da variação da concentração da carga reacional. Para essa avaliação foram empregadas as condições de pressão igual a 30 bar, velocidade espacial mássica igual a 10 h⁻¹ e temperaturas de 240, 260, 280 e 300 °C. As concentrações das cargas utilizadas foram 2,5; 5,0 e 7,5 % AO/C₁₆.

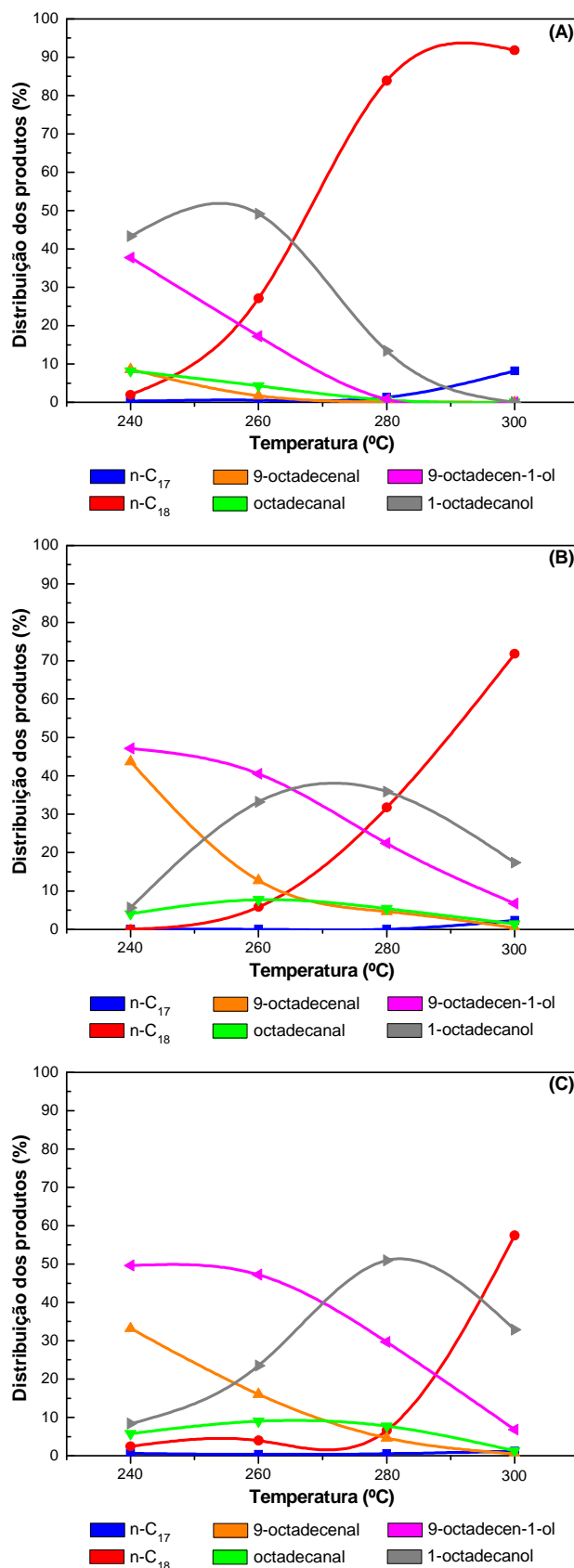


Figura 4.23 – Distribuição dos produtos em função da variação de temperatura utilizando a carga com concentrações de 2,5% AO/C₁₆ (A); 5,0% AO/C₁₆ (B) e 7,5% AO/C₁₆ (C). Condições: P = 30 bar e WHSV = 10h⁻¹.

Observa-se na Figura 4.23 que o produto principal de reação foi o hidrocarboneto n-C₁₈, que teve a sua formação favorecida à medida que se elevou a temperatura de reação.

Para menores concentrações de ácido oléico, a obtenção do n-alcano (n-C₁₈) se iniciou a temperaturas mais baixas. Ao se utilizar a concentração de 2,5 % AO/C₁₆ (Figura 4.23-A) verificou-se que ocorreu a formação de n-C₁₇ apenas para a temperatura de 300 °C, representando aproximadamente 9 % da composição dos produtos, ao passo que o composto n-C₁₈ representou 90 % da composição final para mesma temperatura. Quando se aumentou a concentração de ácido oléico (Figuras 4.23-B e 4.23-C), o produto n-C₁₇ praticamente não foi formado nas temperaturas utilizadas e, conseqüentemente, a formação de metano não foi observada. Isso significa que a utilização de menores concentrações de ácido oléico pode favorecer as reações de descarboxilação e/ou descarbonilação à medida que se aumenta a temperatura de reação.

A formação de metano por meio da hidrogenação de CO e CO₂, possivelmente formados pelas rotas de descarbonilação e descarboxilação, respectivamente, quando se empregou o catalisador β-Mo₂C/Al₂O₃, pode ocorrer se for considerado que carbetos de metais de transição apresentam comportamento de metais nobres. Essa hipótese explica o motivo de os compostos CO e CO₂ não terem sido detectados durante a análise da fase gasosa.

A formação dos intermediários aldeídos (9-octadecenal, octadecanal) e alcoóis (9-octadecen-1-ol e 1-octadecanol) também foi verificada em todas as reações com concentrações distintas. Para as concentrações mais altas de ácido oléico (Figuras 4.23-B e 4.23-C), observou-se que a 300 °C os alcoóis intermediários 9-octadecen-1-ol e 1-octadecanol ainda estavam presentes na composição final dos produtos, indicando que nessas condições a reação de HDO do ácido oléico não foi completa. Já para a concentração de 2,5 % AO/C₁₆ (Figura 4.23-A) e na mesma temperatura (300 °C), verificou-se somente a presença de n-alcenos (n-C₁₇ e n-C₁₈).

Vários trabalhos na literatura (HUBER *et al.*, 2007; KUBIČKA, 2008; DONNIS *et al.*, 2009; KUBIČKA *et al.*, 2010; KUBIČKA *et al.*, 2010a) sugerem rotas que explicam a formação de n-alcenos a partir de triacilglicerídeos, ésteres e ácidos graxos empregando catalisadores sulfetados. Os diversos autores (HUBER *et al.*, 2007; KUBIČKA, 2008; KUBIČKA *et al.*, 2010a) concordam que o

processo de hidrotreamento de triacilglicerídeos conduz à formação de ácidos graxos via craqueamento térmico em que estes, por sua vez, sofrem hidrogenação catalítica levando à obtenção de hidrocarbonetos lineares. Paralelamente, a formação de hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos na cadeia ocorre via rotas de descarboxilação e/ou descarbonilação.

Ao estudarem o hidrotreamento do óleo de colza empregando CoMo/MCM-41, KUBIČKA *et al.* (2010a) identificaram alguns intermediários da reação e sugeriram uma rota de transformação dos triacilglicerídeos em hidrocarbonetos, na qual os ácidos graxos formados a partir do craqueamento térmico dos triacilglicerídeos foram hidrogenados dando origem a alcoóis graxos, que por sua vez também sofreram hidrogenação conduzindo à liberação de água e formação de n-alcanos com o mesmo número de carbonos do ácido de origem. Além disso, os autores sugeriram que por meio da rota de descarboxilação dos ácidos graxos, n-alcanos foram formados com um átomo de carbono a menos na cadeia, como mostra a representação esquemática na Figura 2.13. Contrariamente aos resultados apresentados nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, vale ressaltar que os autores não verificaram a presença de aldeídos, ou porque estes não foram formados devido às condições utilizadas ou porque, se formados, o método de análise não permitiu identificá-los.

Entretanto, DONNIS *et al.* (2009) ao estudarem o hidrotreamento do composto modelo metil laurato empregando o catalisador NiMo/Al₂O₃ na forma sulfetada, identificaram na composição final os seguintes produtos: ácido dodecanóico, aldeído (1-dodecanal), álcool (1-dodecanol) e hidrocarbonetos lineares (n-dodecano, n-dodeceno, n-undecano e n-undeceno). Os autores então propuseram uma rota para a hidredesoxigenação, na qual o composto modelo sofreu hidrogenação conduzindo à formação de aldeído, que por sua vez deu origem ao álcool, sendo que este por hidrogenação e desidratação, conduziu à formação do alcano n-C₁₂. A formação do composto n-C₁₁ foi justificada através da rota de descarboxilação com a perda de um átomo de carbono da estrutura devido à eliminação do grupo carboxila.

Nos estudos realizados por HUBER *et al.* (2007), DONNIS *et al.* (2009) e KUBIČKA *et al.* (2010a), a formação de hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos na cadeia foi observada em grande proporção. No trabalho de HUBER *et al.* (2007), por exemplo, a 350 °C foi verificado a formação de 30 % de n-C₁₇ contra 40 % de n-C₁₈. É importante ressaltar que nesses estudos foram empregados catalisadores sulfetados que favorecem as rotas de descarboxilação e/ou

descarbonilação, ao contrário dos carbetos em que essas rotas ocorrem em menor extensão.

A partir dos resultados das distribuições dos produtos apresentados nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, em que diferentes condições reacionais foram empregadas (temperatura, pressão, WHSV e concentração da carga), e diante das rotas sugeridas na literatura foi possível propor uma rota para a reação de hidrodessoxigenação do ácido oléico empregando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, como mostrado esquematicamente na Figura 4.24.

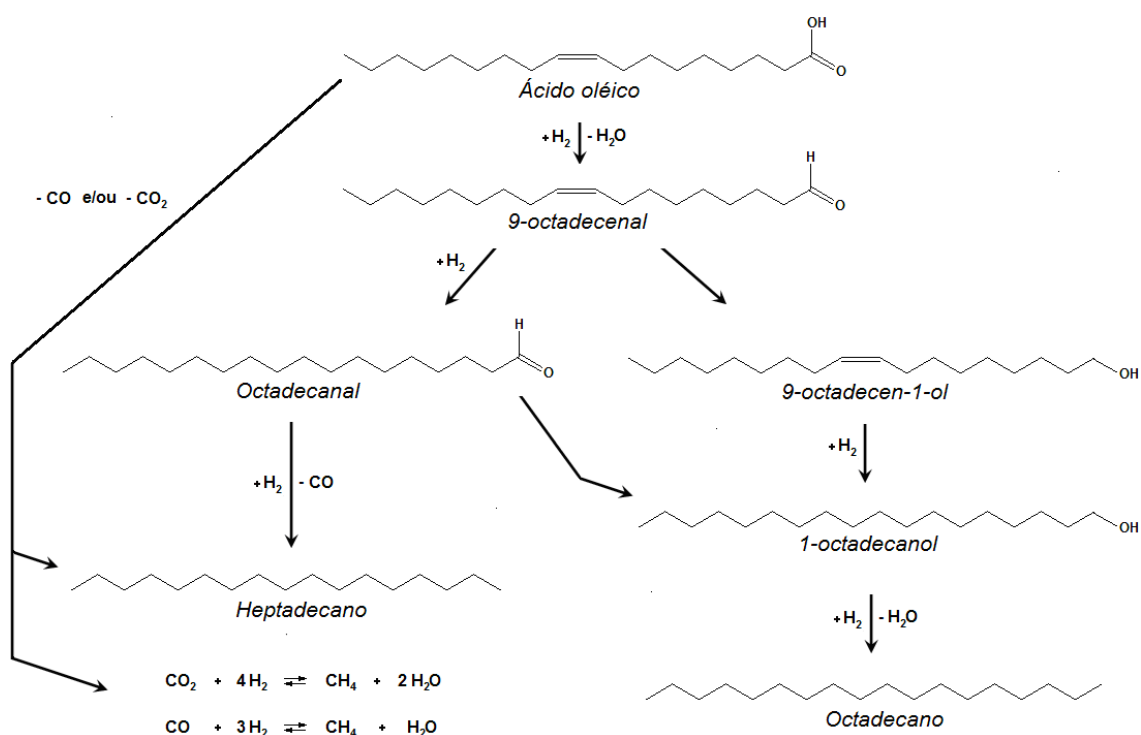


Figura 4.24 – Rota de reação proposta para a transformação do ácido oléico empregando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.3.3 Testes catalíticos com ácido esteárico (AE)

A avaliação catalítica empregando como carga 5,0% (m/m) AE/C₁₆ foi realizada com o intuito de comparar os resultados da hidrodessoxigenação do ácido esteárico com aqueles obtidos quando se empregou o ácido oléico (5,0% (m/m) AO/C₁₆) e, também, auxiliar no entendimento da rota reacional que conduz à obtenção de hidrocarbonetos lineares. Vale ressaltar que a diferença entre cada ácido é a presença

de uma insaturação existente no carbono 9 do ácido oléico (líquido a temperatura ambiente – $T_{\text{fusão}} = 13,4 \text{ }^\circ\text{C}$), que não está presente no ácido esteárico (sólido a temperatura ambiente – $T_{\text{fusão}} = 69,6 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tabela 2.1). A Figura 4.25 mostra os valores de conversão do ácido esteárico em que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi utilizado como catalisador. Os testes foram realizados empregando pressão igual a 30 bar e velocidade espacial mássica igual a 10 h^{-1} . As temperaturas utilizadas variaram de 240 a 360 $^\circ\text{C}$ em intervalos de 20 $^\circ\text{C}$.

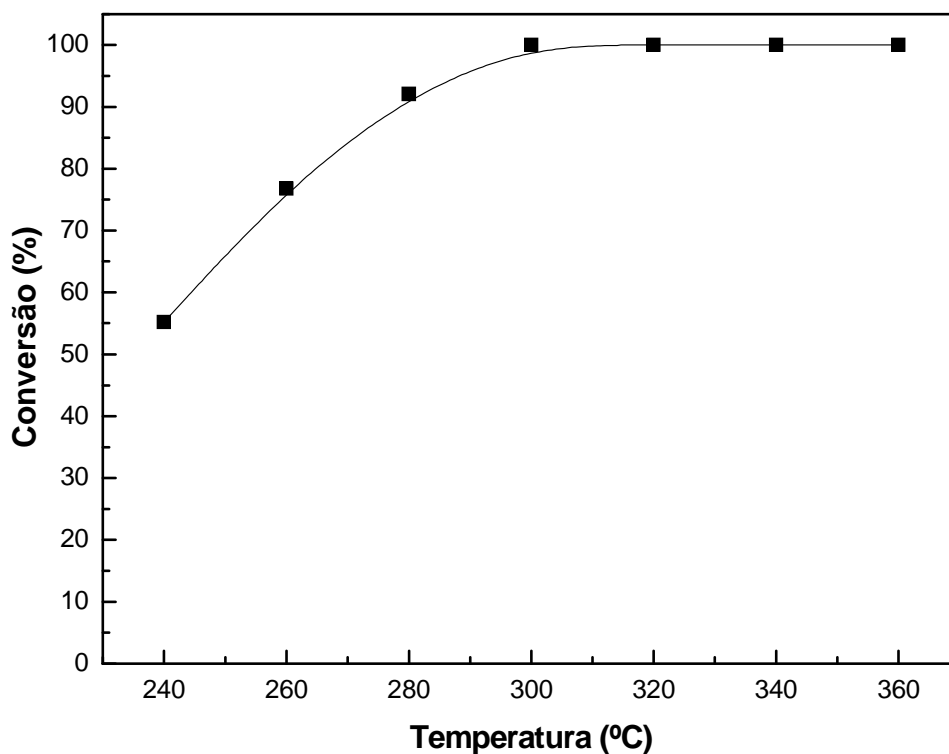


Figura 4.25 – Conversão do ácido esteárico em função da temperatura utilizando a carga de 5,0% (m/m) AE/C₁₆. Condições: P = 30 bar; WHSV = 10 h^{-1} .

Observa-se, na Figura 4.25, que a conversão do ácido esteárico aumentou em função da temperatura atingindo um valor de 100 % a 300 $^\circ\text{C}$. Para 240 $^\circ\text{C}$ a conversão foi de 55 %, chegando a aproximadamente 75 % e 90 % para as temperaturas de 260 e 280 $^\circ\text{C}$, respectivamente. Ao se compararem os valores de conversão do ácido esteárico (Figura 4.25) com os do ácido oléico (Figura 4.14) nas mesmas condições reacionais empregadas, observou-se que foram muito similares em todas as temperaturas.

A energia de ativação aparente da reação de hidrodessoxigenação do ácido esteárico (5,0 % (m/m) AE/C₁₆) foi calculada empregando-se a equação 4.7 admitindo-se, como no caso do ácido oléico, que a reação é de pseudo-primeira ordem. A Figura 4.26 apresenta a linearização dos dados com base na equação 4.7.

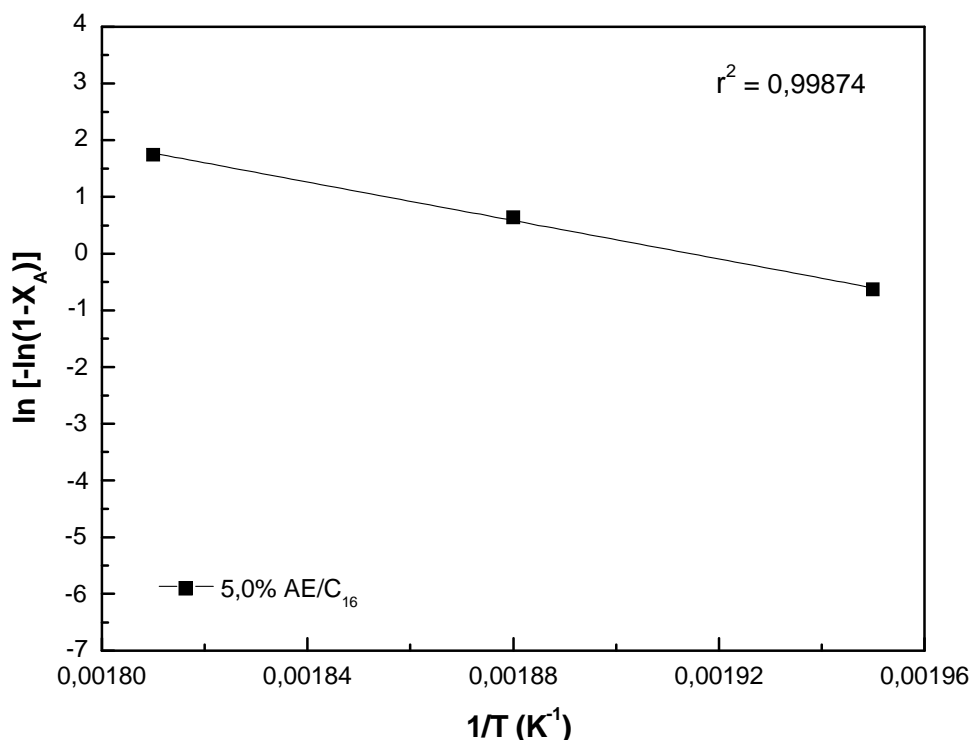


Figura 4.26 – Dependência linear de $\ln [-\ln(1-X_A)]$ em função de $1/T$ para a reação de pseudo-primeira ordem utilizando o ácido esteárico. Condições: $T = 240, 260$ e 280 °C; $P = 30$ bar; $WHSV = 10h^{-1}$; carga 5,0 % (m/m) AE/C₁₆.

A energia de ativação aparente determinada para a HDO do ácido esteárico foi de 117 kJ mol^{-1} , valor muito similar ao encontrado para a HDO do ácido oléico (116 kJ mol^{-1}) nas mesmas condições de reação (Figura 4.16).

A Figura 4.27 apresenta a distribuição dos produtos provenientes da hidrodessoxigenação do ácido esteárico em função da variação de temperatura (240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C).

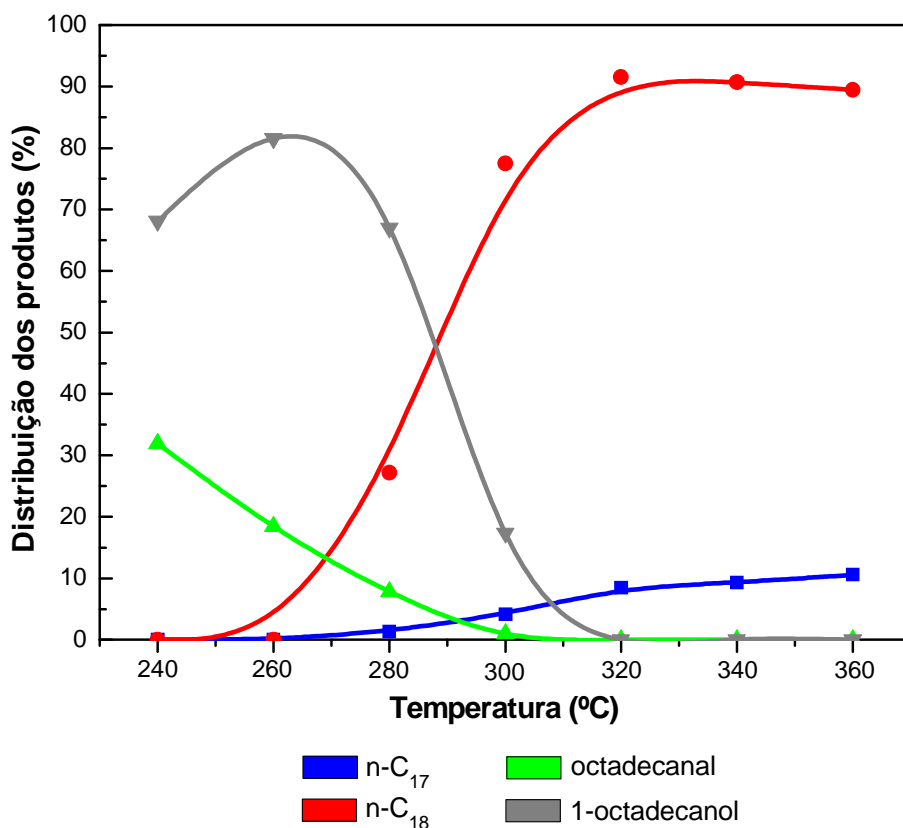


Figura 4.27 – Distribuição dos produtos em função da variação de temperatura utilizando a carga de 5,0% AE/C₁₆. Condições: P = 30 bar; WHSV = 10 h⁻¹.

De acordo com a Figura 4.27, pode ser observado claramente que da mesma forma que para o ácido oléico, o produto principal foi o hidrocarboneto linear n-C₁₈ (n-octadecano), que chegou a representar 90 % da composição dos produtos a partir de 320 °C, acompanhado pela formação de n-C₁₇ (heptadecano), que representou aproximadamente 10 % da composição a partir da mesma temperatura. Entretanto, verificou-se que a formação dos compostos n-C₁₇ e n-C₁₈ ocorreu a partir de intermediários que puderam ser observados a temperaturas mais baixas, como por exemplo, os compostos octadecanal e 1-octadecanol. A 240 °C observou-se na distribuição dos produtos somente os compostos octadecanal e 1-octadecanol, representando aproximadamente 30 e 70 % da composição, respectivamente. Já a 260 °C, os compostos observados octadecanal e 1-octadecanol representaram por volta de 20 e 80 %, respectivamente, da composição total. À medida que se elevou a temperatura, os produtos intermediários deram origem aos hidrocarbonetos lineares n-C₁₈ e n-C₁₇, além da formação de metano e água. A formação de metano ocorreu na mesma proporção e simultaneamente à formação do produto n-C₁₇. Da mesma forma como verificado quando se utilizou o ácido oléico, a obtenção de n-C₁₇ e CH₄

pode ser explicada pela hipótese que considera a formação desses compostos a partir das rotas de descarbonilação e/ou descarboxilação e hidrogenação de CO e/ou CO₂, respectivamente. Os compostos CO e CO₂, formados através da descarbonilação e/ou descarboxilação não foram detectados na fase gasosa provavelmente porque foram hidrogenados a CH₄ por meio da reação de metanação (Figura 2.9).

Obviamente, como o ácido esteárico não possui insaturações, os intermediários 9-octadecenal e 9-octadecen-1-ol, formados durante a reação com o ácido oléico, não foram observados.

Diante dos resultados apresentados, a Figura 4.28 mostra, esquematicamente, a rota de reação proposta para hidredesoxigenação do ácido esteárico.

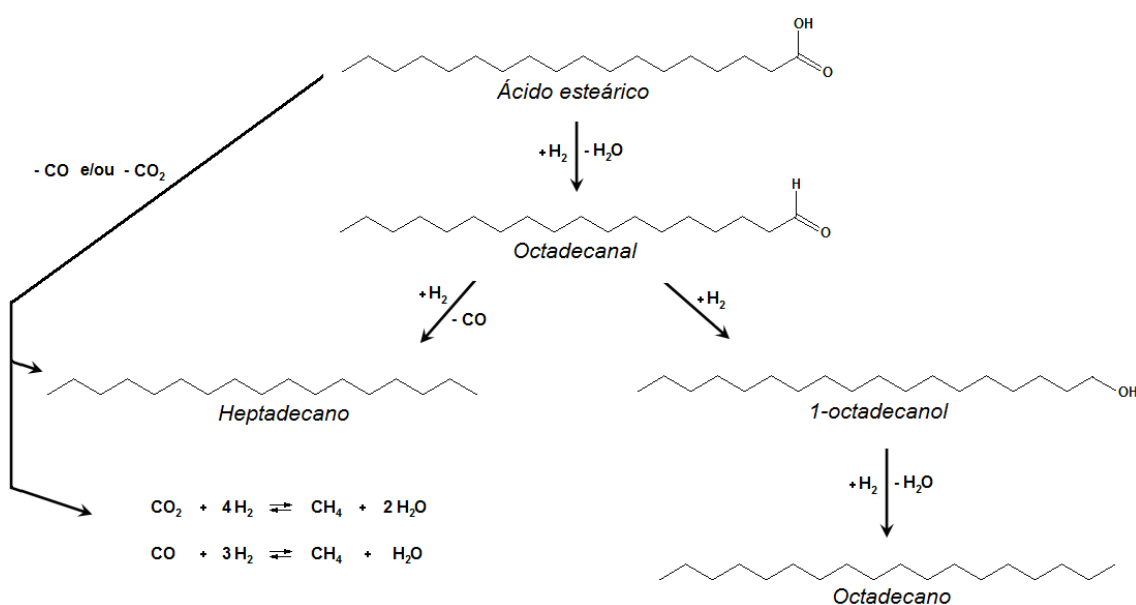


Figura 4.28 – Rota de reação proposta para a transformação do ácido esteárico empregando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Com os resultados de distribuições dos produtos (Figuras 4.20, 4.21, 4.23 e 4.27), que permitiram propor as rotas apresentadas nas Figuras 4.24 e 4.28, ficou claro que os ácidos graxos (oléico e esteárico) foram transformados em aldeídos que sofreram hidrogenação levando à formação de alcoóis. Os alcoóis por sua vez, em um passo subsequente de hidrogenação, levaram à formação de octadecano e água. O heptadecano foi, provavelmente, formado por reações de descarbonilação e/ou descarboxilação dos ácidos graxos e do intermediário octadecanal, conduzindo à formação de CO e/ou CO₂ que, por hidrogenação, formaram CH₄ e H₂O.

4.3.4 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Uma maneira de confirmar as rotas propostas nas Figuras 4.24 e 4.28 seria a realização de experimentos de DRIFTS, pois essa é uma importante técnica para a caracterização de espécies superficiais adsorvidas. No entanto, pelo fato dos ácidos oléico e esteárico serem moléculas muito grandes que conduziriam a problemas operacionais na realização dos experimentos, optou-se por utilizar moléculas de cadeia curta que pudessem ser vaporizadas. Sendo assim, o ácido 2-propenóico foi empregado a fim de se verificar como ácidos carboxílicos se adsorvem sobre a superfície do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e quais espécies são formadas ao elevar a temperatura de 25 °C até 360 °C sob corrente de hidrogênio ou hélio a pressão atmosférica. Assim, a Figura 4.29 apresenta os espectros de DRIFTS do ácido 2-propenóico adsorvido a 25 °C e dessorvido a diferentes temperaturas (50, 100, 150, 200, 240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 °C) sob corrente de hélio.

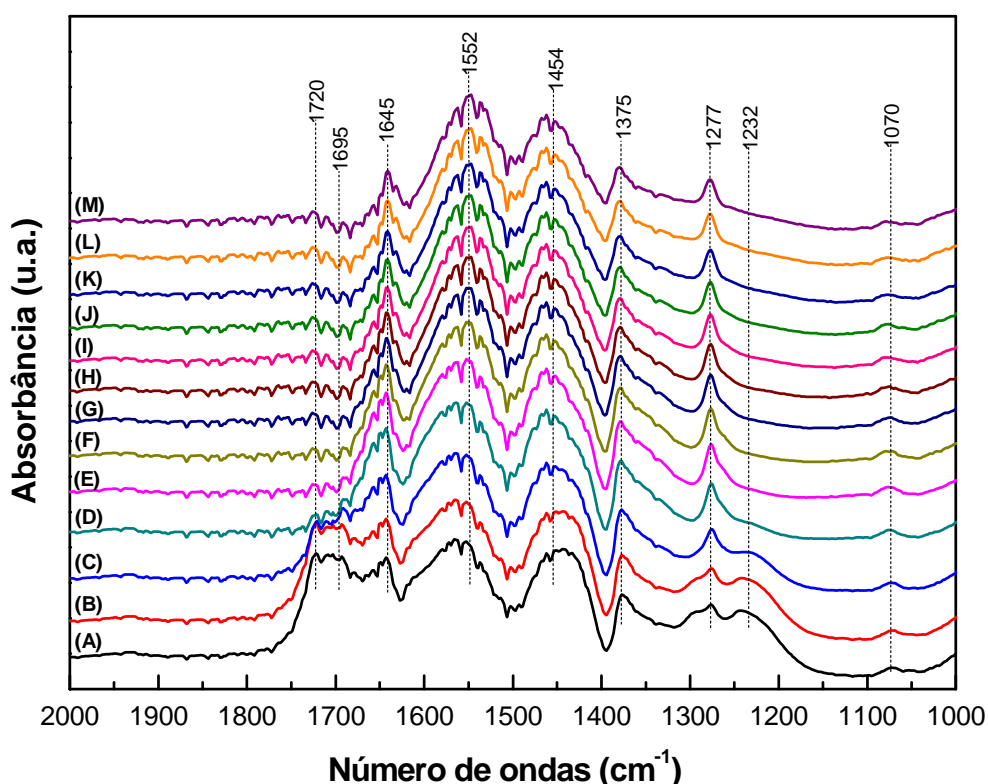


Figura 4.29 – Espectros de DRIFTS da adsorção do ácido 2-propenóico no $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 25 °C (A); limpeza da superfície após adsorção a 25 °C (B) e dessorção sob corrente de hélio em função das temperaturas de 50 °C (C); 100 °C (D); 150 °C (E); 200 °C (F); 240 °C (G); 260 °C (H); 280 °C (I); 300 °C (J); 320 °C (K); 340 °C (L) e 360 °C (M).

A Tabela 4.10 apresenta um resumo com as principais bandas observadas por DRIFTS durante as etapas de adsorção e dessorção do ácido 2-propenóico no β -Mo₂C/Al₂O₃ utilizando correntes de hélio e hidrogênio, bem como as bandas observadas para o ácido 2-propenóico em fase líquida.

Tabela 4.10: Resumo das bandas observadas por DRIFTS para o ácido 2-propenóico em fase líquida e durante a adsorção no β -Mo₂C/Al₂O₃ utilizando hélio e hidrogênio (^a COLTHUP *et al.*, 1975; ^b DAVYDOV, 1990; ^c TONG *et al.*, 2010; ^d FEAIRHELLER *et al.*, 1967)

<i>Espécie</i>	<i>Banda (cm⁻¹)</i>		
	<i>Ácido 2-propenóico (fase líquida)</i>	<i>β-Mo₂C/Al₂O₃ Corrente He</i>	<i>β-Mo₂C/Al₂O₃ Corrente H₂</i>
v(O-H) ^a	3300 – 2500		
v(C=O) ^a	1725	1720	1720
v(C=O) ^a	1700	1695	1695
v(C=C) ^{a,b}	1640	1645	1645
v _{as} (COO ⁻) ^b		1552	1552
v _{as} (-CH ₂) ^c			1479
v _s (COO ⁻) ^b		1454	1454
v _s (COO ⁻) ^b			1430
δ (C-H) ^{b,c,d}	1370	1375	1375
v(-CH ₃) ^c			1300
δ (O-H) ^d	1279	1277	1277
v _s (C-O) ^a	1240	1232	1232
ω (-CH ₂) ^a			1120
ω (=CH ₂) ^{a,d}	1068	1070	1070

v_s = estiramento simétrico; v_{as} = estiramento assimétrico; δ = deformação angular simétrica no plano; ω = deformação angular simétrica fora do plano.

A literatura é bem escassa no que se refere à adsorção do ácido 2-propenóico em catalisadores. Além disso, não foram encontrados trabalhos que tenham estudado a adsorção desse ácido em carbetos. É mais comum encontrar estudos que relatam,

por exemplo, a adsorção dos ácidos fórmico, acético e propanóico em suportes e em catalisadores de metais nobres (HASAN *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2012).

Utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) HASAN *et al.* (2003) estudaram a interação do ácido acético com γ -Al₂O₃, TiO₂ e CeO₂ e observaram espécies acetato adsorvidas na superfície dos três materiais para as temperaturas de 25 °C, 200 °C e 400 °C. TONG *et al.* (2010) estudaram as formas de adsorção dos ácidos fórmico, acético e propanóico na superfície da α -Al₂O₃ e verificaram que as espécies adsorvidas foram formiato, acetato e propanoato, respectivamente. Com o mesmo intuito, CHEN *et al.* (2012) empregaram a técnica de DRIFTS no estudo da hidrodessoxigenação do ácido propanóico na superfície dos catalisadores Ru/ZrO₂ e Ru-Mo/ZrO₂ e observaram as espécies propanoato, propanoil, CO e CO₂.

A Análise dos espectros A-C da Figura 4.29 sugere que o ácido 2-propenóico nas suas formas molecular e desprotonada (2-propenoato) estão adsorvidos na superfície do catalisador à temperatura ambiente e a 50 °C já que se observaram as bandas a 1720 e 1695 cm⁻¹ características das carbonilas. A partir de 100 °C (Figura 4.29-D), somente a forma desprotonada está presente. O ácido na sua forma molecular não está mais presente na superfície, fato este observado pelo desaparecimento das bandas referentes às carbonilas (1720 e 1695 cm⁻¹, correspondentes ao estiramento simétrico da ligação C=O das formas monoméricas e diméricas do ácido, respectivamente) e ao estiramento simétrico da ligação C–O do ácido (1232 cm⁻¹). A partir de 100 °C os espectros foram idênticos, indicando que a espécie desprotonada do ácido permaneceu estável com o aumento da temperatura quando se utilizou corrente de hélio.

A banda de baixa intensidade observada a 1070 cm⁻¹, presente em todos os espectros, pode ser atribuída à deformação angular simétrica fora do plano da espécie ω (=CH₂) (FEAIRHELLER *et al.*, 1967; COLTHUP *et al.*, 1975). A presença da banda vibracional a 1232 cm⁻¹ foi caracterizada por um ombro que desapareceu quando a temperatura atingiu 100 °C e pode ser atribuída ao estiramento simétrico da espécie ν_s (C–O) (COLTHUP *et al.*, 1975). A adsorção do ácido 2-propenóico em MoO₃/SiO₂ forma espécies propenoato superficiais (DAVYDOV, 1990), que sugere ser o motivo do desaparecimento da banda a 1232 cm⁻¹ na temperatura de 100 °C. A 1277 cm⁻¹

apareceu em todos os espectros uma banda que pode ser atribuída à deformação angular simétrica da ligação $\delta(\text{O-H})$ do ácido carboxílico. A banda que apareceu a 1375 cm^{-1} é característica da deformação angular simétrica da ligação $\delta(\text{C-H})$ no plano (FEAIRHELLER *et al.*, 1967; DAVYDOV, 1990; TONG *et al.*, 2010). De acordo com DAVYDOV (1990), devido à formação de espécies propenoato superficiais as bandas a 1454 cm^{-1} e 1552 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ e assimétrico $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, respectivamente. As bandas relacionadas ao estiramento da ligação dupla carbono-carbono (C=C) em 1645 cm^{-1} foram observadas em todos os espectros e podem ser atribuídas às vibrações das espécies $\nu(\text{C=C})$ no plano (COLTHUP *et al.*, 1975; DAVYDOV, 1990). Já as bandas a 1695 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} , desapareceram quando a temperatura atingiu $100\text{ }^\circ\text{C}$ e podem ser relacionadas ao estiramento vibracional da carbonila $\nu(\text{C=O})$ (COLTHUP *et al.*, 1975). O desaparecimento dessas bandas é coerente com a hipótese de formação de espécies propenoato na superfície do catalisador (DAVYDOV, 1990).

A análise dos espectros E-M da Figura 4.29 sugere que as espécies propenoatos mantiveram-se estáveis na superfície do catalisador até a temperatura de $360\text{ }^\circ\text{C}$, o que foi verificado por meio das ligações insaturadas correspondentes às espécies $\omega(=\text{CH}_2)$ (1070 cm^{-1}) e $\nu(\text{C=C})$ (1645 cm^{-1}), além dos grupos $\delta(\text{O-H})$ (1277 cm^{-1}) e das espécies $\delta(\text{C-H})$ (1375 cm^{-1}) que permaneceram presentes. Vale ressaltar que as bandas correspondentes à espécie carboxilato (1552 e 1454 cm^{-1}) mantiveram-se com uma área relativamente estável à medida que se aumentou a temperatura. Isso indica que na presença de atmosfera inerte, a desoxigenação de ácidos carboxílicos não é favorecida, pelo menos a pressão atmosférica.

O estudo da adsorção e dessorção do ácido 2-propenóico na superfície do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob corrente de hélio foi realizado com o objetivo de comparar com os resultados obtidos quando hidrogênio foi empregado no processo de dessorção ao elevar a temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ até $360\text{ }^\circ\text{C}$ a pressão atmosférica e, além disso, auxiliar no entendimento e identificação das diversas espécies adsorvidas.

Na Figura 4.30 são apresentados os espectros de DRIFTS do ácido 2-propenóico adsorvido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e dessorvido a diferentes temperaturas ($50, 100, 150, 200, 240, 260, 280, 300, 320, 340$ e $360\text{ }^\circ\text{C}$) sob corrente de hidrogênio.

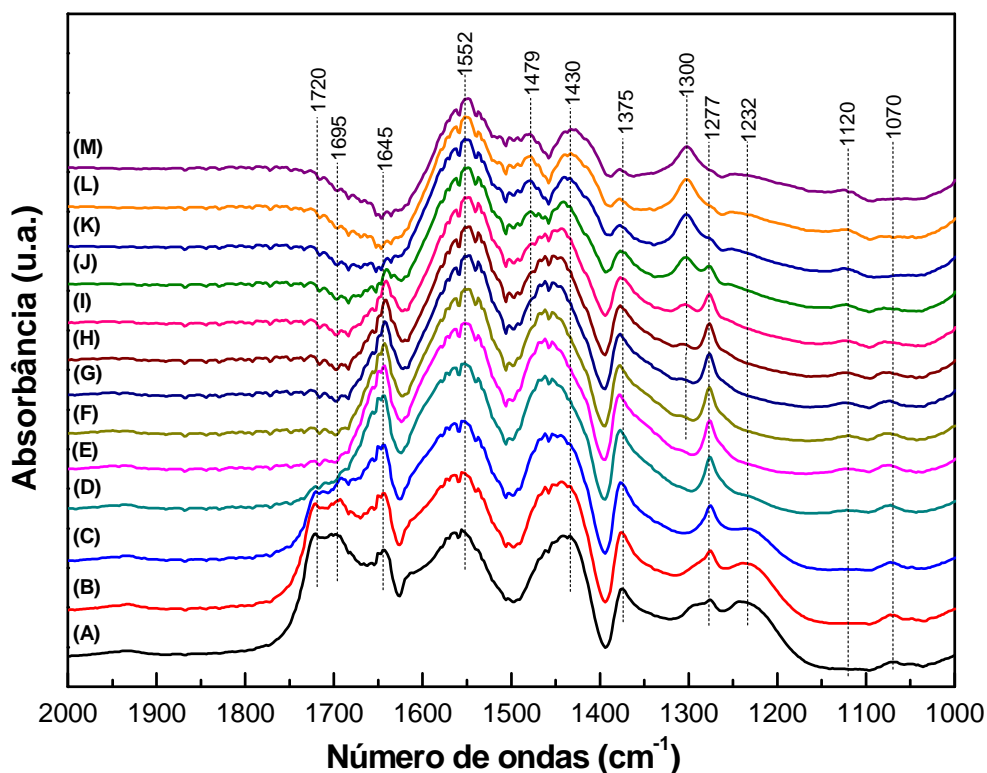


Figura 4.30 – Espectros de DRIFTS da adsorção do ácido 2-propenóico no β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 25 °C (A); limpeza da superfície após adsorção a 25 °C (B) e dessorção sob corrente de H_2 em função das temperaturas de 50 °C (C); 100 °C (D); 150 °C (E); 200 °C (F); 240 °C (G); 260 °C (H); 280 °C (I); 300 °C (J); 320 °C (K); 340 °C (L) e 360 °C (M).

A partir da Figura 4.30 verificou-se que a banda de baixa intensidade a 1070 cm^{-1} , atribuída à deformação angular simétrica fora do plano da espécie $\omega(=\text{CH}_2)$ (FEAIRHELLER *et al.* 1967; COLTHUP *et al.*, 1975), desapareceu completamente quando a temperatura atingiu 320 °C. Da mesma forma, a banda a 1645 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional das espécies $\nu(\text{C}=\text{C})$ no plano (COLTHUP *et al.*, 1975; DAVYDOV, 1990) desapareceu quando se alcançou a mesma temperatura. Esses resultados sugerem que a hidrogenação da dupla ligação carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$) ocorreu nessa faixa de temperatura a pressão atmosférica. Com efeito, na composição final dos produtos quando se realizou a reação de hidredesoxigenação do ácido oléico a 3 bar (condição mais próxima da pressão atmosférica) (Figura 4.20-A), a maior quantidade de produtos (octadecanal + 1-octadecanol) provenientes de compostos que tiveram suas duplas ligações carbono-carbono hidrogenadas foi verificada a 320 °C, correspondendo a aproximadamente 55% da composição total. Além disso, as bandas que apareceram a

1120, 1300 e 1479 cm^{-1} corroboram com a sugestão da hidrogenação das duplas ligações carbono-carbono, uma vez que tais bandas podem ser atribuídas, respectivamente, à deformação angular simétrica fora do plano da espécie $\omega(-\text{CH}_2)$ (COLTHUP *et al.*, 1975), ao estiramento da espécie $\nu(-\text{CH}_3)$ (TONG *et al.*, 2010) e ao estiramento assimétrico da espécie $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$ (TONG *et al.*, 2010). Vale ressaltar que essas três bandas não apareceram quando se utilizou atmosfera inerte (hélio).

A 1375 cm^{-1} , a banda característica da deformação angular simétrica da ligação $\delta(\text{C-H})$ (FEAIRHELLER *et al.*, 1967; DAVYDOV, 1990; TONG *et al.*, 2010) diminuiu de intensidade à medida em que se elevou a temperatura até 360 °C. A diminuição de intensidade dessa banda pode estar relacionada à hidrogenação da dupla ligação carbono-carbono levando à formação das espécies $\omega(-\text{CH}_2)$ a 1120 cm^{-1} (COLTHUP *et al.*, 1975) e $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$ a 1479 cm^{-1} (TONG *et al.*, 2010).

A banda vibracional que aparece em 1232 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico da espécie $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ (COLTHUP *et al.*, 1975), desapareceu a 100 °C da mesma forma que aconteceu quando se utilizou hélio (Figura 4.29), o que pode ser devido à formação das espécies propenoato superficiais (DAVYDOV, 1990).

O modo vibracional correspondente a deformação angular simétrica da espécie $\delta(\text{O-H})$, caracterizado pela ocorrência de uma banda a 1277 cm^{-1} , desapareceu completamente quando a temperatura do sistema atingiu 320 °C, sugerindo o desaparecimento das hidroxilas ao mesmo tempo em que mais grupos $\nu(-\text{CH}_3)$ (1300 cm^{-1}) foram formados.

As bandas que ocorrem a 1430 cm^{-1} e 1552 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ e assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, respectivamente, devido à formação das espécies propenoato superficiais, como sugerido por DAVYDOV (1990).

Ao se utilizar hidrogênio, assim como ocorreu quando se utilizou hélio, as bandas a 1695 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} , desapareceram quando a temperatura atingiu 100 °C e podem ser atribuídas ao estiramento vibracional da carbonila $\nu(\text{C=O})$ (COLTHUP *et al.*, 1975). O que justifica o desaparecimento dessas bandas, de acordo com DAVYDOV (1990), seria a formação das espécies propenoato superficiais.

A região do espectro de infravermelho que abrange os números de onda na faixa de 4000 a 2000 cm^{-1} não foi apresentada porque não houve vibrações características do ácido 2-propenóico nem de espécies de intermediários adsorvidas, tanto sob corrente de hélio quanto de hidrogênio.

A ausência da banda $\nu(\text{O-H})$ a 3520 cm^{-1} durante a adsorção do ácido 2-propenóico utilizando hélio ou hidrogênio, de acordo com TONG *et al.* (2010), é um indicativo de que não há moléculas fisissorvidas, o que está de acordo com o fato de que após a adsorção do ácido 2-propenóico no $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi realizada a limpeza da superfície anteriormente ao início do aquecimento.

Ainda na região correspondente ao estiramento vibracional da hidroxila livre $\nu(\text{O-H})$, era de se esperar o aparecimento de bandas devido à formação de água quando se utilizou hidrogênio, supondo que ocorreu a hidrodessoxigenação do ácido 2-propenóico. No entanto, a provável formação de água ocorre a elevadas temperaturas e, portanto, não se adsorveria na superfície do catalisador.

A análise da Figura 4.30 permitiu verificar, assim como na Figura 4.29 quando se utilizou corrente de hélio, que o ácido 2-propenóico nas suas formas molecular e desprotonada (2-propenoato) permaneceram estáveis na presença de hidrogênio até a temperatura de 50 °C. Da mesma maneira como verificado na Figura 4.29, a partir de 100 °C (Figura 4.30-D), o ácido na sua forma molecular não está mais presente. A partir de 200 °C (Figura 4.30-F) observou-se uma diminuição na intensidade da banda a 1277 cm^{-1} , correspondente à espécie $\delta(\text{O-H})$, ao mesmo tempo em que a banda a 1300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da espécie $\nu(-\text{CH}_3)$, foi aumentando de intensidade até a temperatura de 360 °C (Figura 4.30-M). A observação dos espectros das Figuras 4.30-F a 4.30-M sugere uma diminuição nas áreas relativas às bandas correspondentes à espécie carboxilato (1552 e 1430 cm^{-1}). Uma hipótese que pode ser levantada é que essas espécies, por meio da reação de hidrodessoxigenação, estejam desorvendo da superfície sobre a forma de hidrocarbonetos lineares. Essa hipótese encontra suporte nos experimentos de TPD do ácido 2-propenóico sob corrente de hidrogênio (seção 4.3.5).

A ocorrência das reações de descarboxilação e descarbonilação, passíveis de acontecer com ácidos carboxílicos, principalmente devido a efeitos térmicos, e que são caracterizadas pela formação de CO_2 e CO , respectivamente, não pode ser descartada. Embora CO e CO_2 não tenham sido detectados durante as análises de DRIFTS, deve-se levar em consideração que esses compostos podem ter reagido com o hidrogênio conduzindo à formação de CH_4 e H_2O . A provável formação de CO_2 e CO ocorreria a elevadas temperaturas e, portanto, esses compostos não ficariam adsorvidos na superfície do catalisador. Além disso, devido ao fato de todos os experimentos de DRIFTS terem sido realizados sob corrente contínua de hidrogênio, se tais compostos tivessem sido formados, seriam carreados.

4.3.5 Dessorção do ácido 2-propenóico a temperatura programada (TPD do ácido 2-propenóico)

Os resultados obtidos a partir da utilização da técnica de dessorção a temperatura programada permitiram avaliar a formação de espécies provenientes da reação do ácido 2-propenóico na superfície do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a pressão atmosférica. Além disso, o emprego desta técnica teve como objetivo complementar os resultados obtidos por DRIFTS. A dessorção a temperatura programada foi realizada como descrito na seção 3.2.4.7 empregando-se correntes de hélio e hidrogênio a fim de simular as análises de DRIFTS.

Os perfis das espécies monitoradas durante a reação do ácido 2-propenóico na superfície do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtidos pela da técnica de TPD ao se empregar atmosfera inerte (hélio), são apresentados na Figura 4.31.

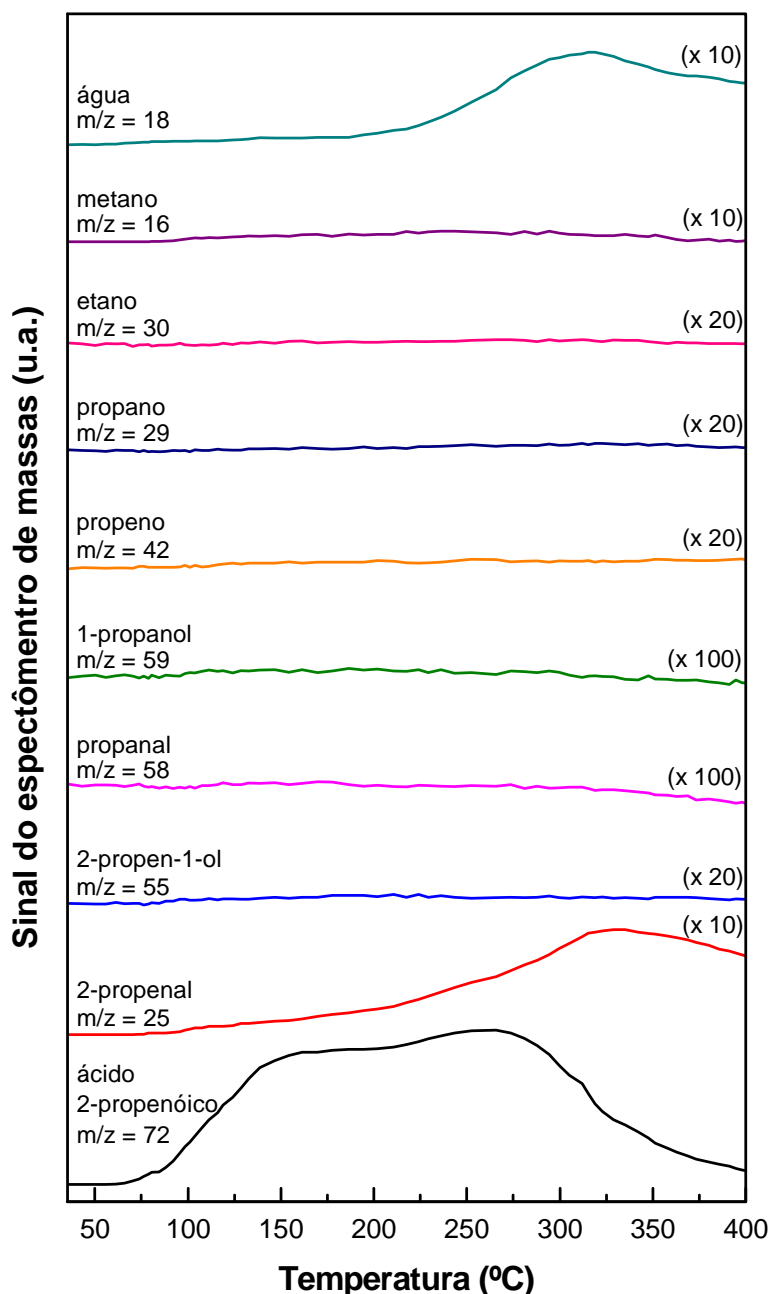
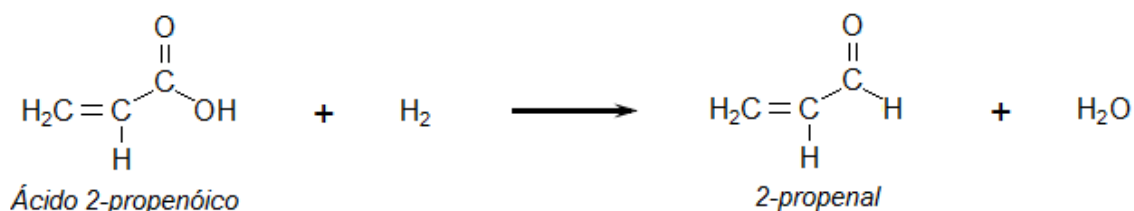


Figura 4.31 – TPD do ácido 2-propenóico em função da temperatura utilizando corrente de hélio.

Analisando a Figura 4.31 pode ser verificado que ao se utilizar corrente de hélio, somente os perfis do ácido 2-propenóico, do aldeído 2-propenal e da água, representados pelos sinais dos íons $m/z = 72$, $m/z = 25$ e $m/z = 18$, respectivamente, apareceram como compostos provenientes da dessorção e da reação com o catalisador. A dessorção do ácido 2-propenóico se iniciou a partir de 75 °C, como pode ser observado pela evolução do sinal do íon $m/z = 72$ e ocorreu numa ampla faixa de temperatura até 400 °C, em que o sinal tendeu a retornar à linha de base.

De acordo com os resultados de TPD da Figura 4.31, o aldeído 2-propenal começou a ser formado a partir de 200 °C, em que se verificou uma elevação mais acentuada no sinal do íon $m/z = 25$, atingindo o máximo a 325 °C. A formação deste aldeído significa que a reação de hidrogenação,



está ocorrendo apesar do experimento ter sido conduzido sob atmosfera inerte. No entanto, há que se considerar que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é capaz de quimissorver e/ou absorver hidrogênio no interior da sua estrutura durante o processo de carburação (ROCHA *et al.*, 2010) e, portanto, esse hidrogênio, muito provavelmente, foi o responsável pela formação do aldeído a partir do ácido carboxílico adsorvido. Além disso, pode ser claramente observado que o perfil de formação de água ($m/z = 18$) que apresentou máximo a 323 °C foi coincidente com o perfil de formação do aldeído, reforçando a hipótese de reação entre o ácido 2-propenóico adsorvido com o hidrogênio presente no interior do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Esse resultado corrobora as rotas reacionais propostas (Figuras 4.24 e 4.28) de HDO dos ácidos de cadeia longa (oléico e esteárico), onde durante a obtenção dos hidrocarbonetos lineares a partir dos ácidos graxos, os aldeídos 9-octadecenal (proveniente do ácido oléico) e octadecanal (proveniente do ácido esteárico) formados são, muito provavelmente, produtos primários.

É importante ressaltar que apesar da formação do aldeído 2-propenal durante o processo de aquecimento, a dessorção do ácido 2-propenóico ocorreu em maior extensão, pois conforme mostra a Figura 4.31, tanto o perfil de formação do aldeído quanto o perfil de formação de água foram ampliados em 10 vezes.

De fato, ao se comparar os resultados da dessorção a temperatura programada do ácido 2-propenóico (Figura 4.31) com os resultados obtidos por DRIFTS (Figura 4.29), pode-se inferir que a hidrodessoxigenação do ácido carboxílico a hidrocarbonetos lineares saturados não foi favorecida quando se utilizou corrente de hélio.

A Figura 4.32 apresenta os perfis, obtidos pela da técnica de TPD, das espécies formadas durante a reação do ácido 2-propenóico na superfície do β -Mo₂C/Al₂O₃, ao se empregar hidrogênio como gás de arraste.

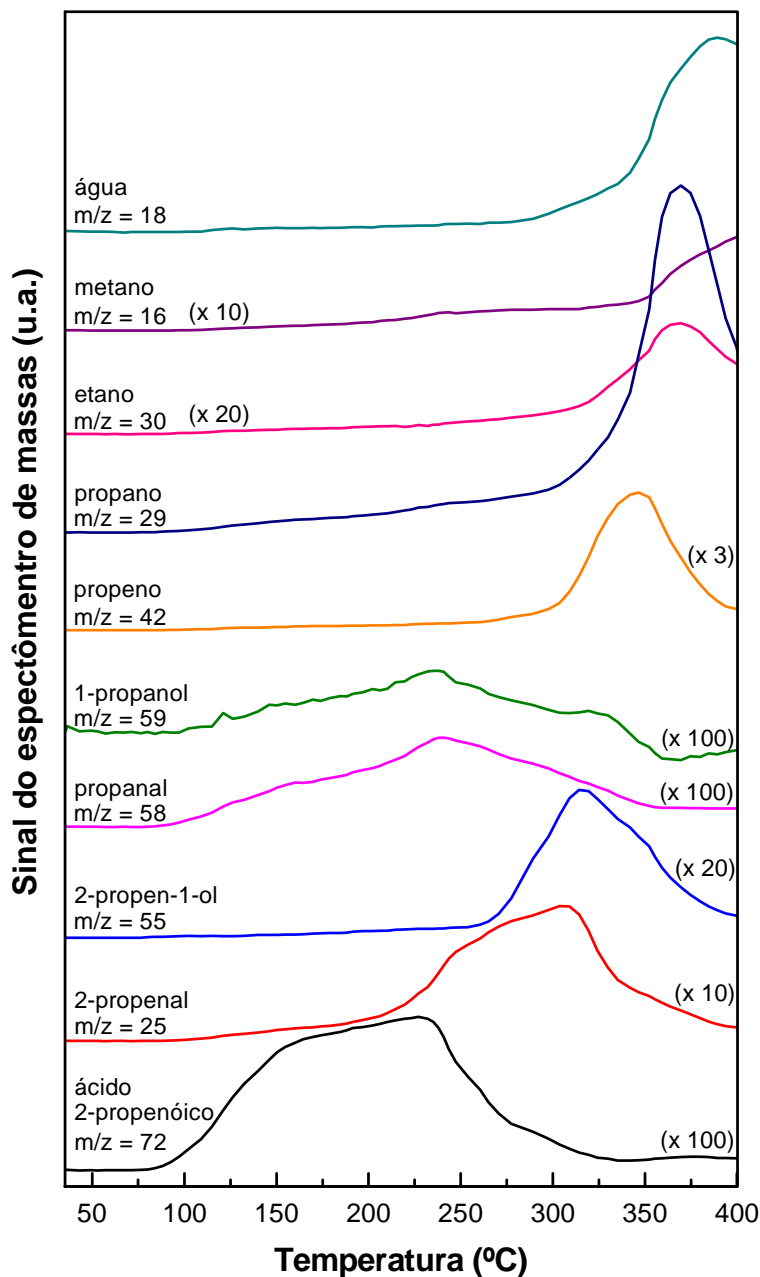


Figura 4.32 – TPD do ácido 2-propenóico em função da temperatura utilizando corrente de hidrogênio.

Observa-se na Figura 4.32 que diferentemente de quando se utilizou atmosfera inerte, houve a formação de vários compostos resultantes da reação do ácido 2-propenóico adsorvido na superfície do β -Mo₂C/Al₂O₃. A dessorção do ácido 2-propenóico foi verificada a partir de 75 °C pela evolução do sinal do íon m/z = 72,

sendo que após 230 °C se iniciou a queda do sinal até a linha de base quando a temperatura alcançou 400 °C.

A partir de 230 °C, o sinal do íon $m/z = 25$, correspondente ao intermediário 2-propenal começou a aumentar de intensidade, o que ocorreu simultaneamente à diminuição do sinal do íon $m/z = 72$, indicando que o ácido 2-propenóico foi reduzido a aldeído (2-propenal), sem que ocorresse a saturação da dupla ligação. Estes resultados estão de acordo com os de DRIFTS (Figura 4.30), em que se observou a diminuição de intensidade da banda a 1277 cm^{-1} ($\delta(\text{O-H})$) à medida que se elevou a temperatura. Além disso, a hidrogenação da dupla ligação carbono-carbono ($\nu(\text{C=C})$), que foi caracterizada pela diminuição de intensidade da banda a 1645 cm^{-1} desapareceu completamente a 320 °C (Figura 4.30), coincidindo com a queda no sinal do íon $m/z = 25$ correspondente ao 2-propenal (Figura 4.32).

Para o álcool insaturado 2-propen-1-ol observou-se a elevação do sinal do íon $m/z = 55$ a partir de 270 °C apresentando um máximo a 310 °C. A formação desse intermediário pode ter ocorrido pela hidrogenação do aldeído 2-propenal ($m/z = 25$) ou ainda pela hidrogenação do ácido 2-propenóico ($m/z = 72$), o que está de acordo com os resultados encontrados durante a reação de HDO do ácido oléico e com a rota proposta apresentada na Figura 4.24.

A formação dos intermediários propanal ($m/z = 58$) e 1-propanol ($m/z = 59$) praticamente não foi observada, uma vez que os sinais correspondentes foram ampliados em 100 vezes. Entretanto, pode ser verificado que a pequena formação desses compostos ocorreu a partir do momento em que a dessorção do ácido 2-propenóico se iniciou, indicando que a reação provavelmente está ocorrendo em fase gasosa.

A formação de propeno ($m/z = 42$), provavelmente a partir da hidredesoxigenação dos intermediários (2-propenal e 2-propen-1-ol) ficou bem evidente a partir de 280 °C apresentando máximo a 350 °C e foi consistente com a atribuição da banda a 1300 cm^{-1} ($\nu(\text{CH}_3)$), que começou a aparecer no espectro como uma banda bem pequena e foi aumentando de intensidade com a elevação da temperatura (Figura 4.30), quando ainda se observou a presença das bandas a 1070 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} , correspondentes às espécies $\pi(=\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{C=C})$, respectivamente. A formação de propeno ainda pode ser relacionada à diminuição de intensidade da banda a 1277 cm^{-1} ($\delta(\text{O-H})$), que desapareceu completamente quando a temperatura do sistema atingiu 320 °C.

O propano foi o composto formado em maior quantidade e a elevação no perfil correspondente ao sinal do íon $m/z = 29$ se iniciou a partir de 280 °C e apresentou máximo a 370 °C. Com efeito, quando se analisa os resultados de DRIFTS observa-se que as bandas vibracionais que apareceram a 1120 cm^{-1} ($\omega(-\text{CH}_2)$), 1300 cm^{-1} ($\nu(\text{CH}_3)$) e 1479 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$) (Figura 4.31), confirmaram que a hidrodessoxigenação do ácido 2-propenóico a hidrocarbonetos lineares saturados foi predominante quando se utilizou corrente de hidrogênio. O desaparecimento por completo das bandas a 1070 cm^{-1} ($\omega(=\text{CH}_2)$) e 1645 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$) verificado para temperaturas mais elevadas corrobora a hipótese da hidrogenação das duplas ligações carbono-carbono. Além disso, a análise do perfil de formação de água relativo ao sinal do íon $m/z = 18$, mostrou que de fato a hidrodessoxigenação do ácido carboxílico está ocorrendo a altas temperaturas, já que a partir de 280 °C ocorre a elevação no sinal do íon $m/z = 18$.

Ainda a partir da análise da Figura 4.32, verificou-se que além da hidrodessoxigenação do ácido carboxílico a propano, ocorreram também, embora em pequena extensão, as reações de descarboxilação e/ou descarbonilação levando à formação de etano e metano. O metano provavelmente foi formado a partir das reações de hidrogenação do CO e/ou CO₂, considerando que os carbetos de metais de transição possuem características de metais nobres que favorecem esse tipo de reação.

Os resultados apresentados e discutidos mostraram que a reação de HDO de ácidos graxos a hidrocarbonetos lineares, quando se empregou o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ocorreu via formação de aldeídos e alcoóis intermediários. Os resultados ainda evidenciaram que as reações de descarboxilação e/ou descarbonilação ocorreram em pequena extensão conduzindo à formação de hidrocarbonetos lineares com um átomo de carbono a menos na cadeia. Além disso, o CO₂ e/ou CO provenientes dessas reações formaram o metano a partir das reações de metanação.

A associação dos resultados de DRIFTS e TPD do ácido 2-propenóico serviram de suporte para auxiliar no entendimento dos processos de adsorção e reação que ocorrem com ácidos graxos provenientes da pirólise de óleos vegetais, por exemplo, os ácidos esteárico e oléico. Além disso, foi possível propor rotas de hidrodessoxigenação da molécula modelo (ácido 2-propenóico), como mostra a Figura 4.33.

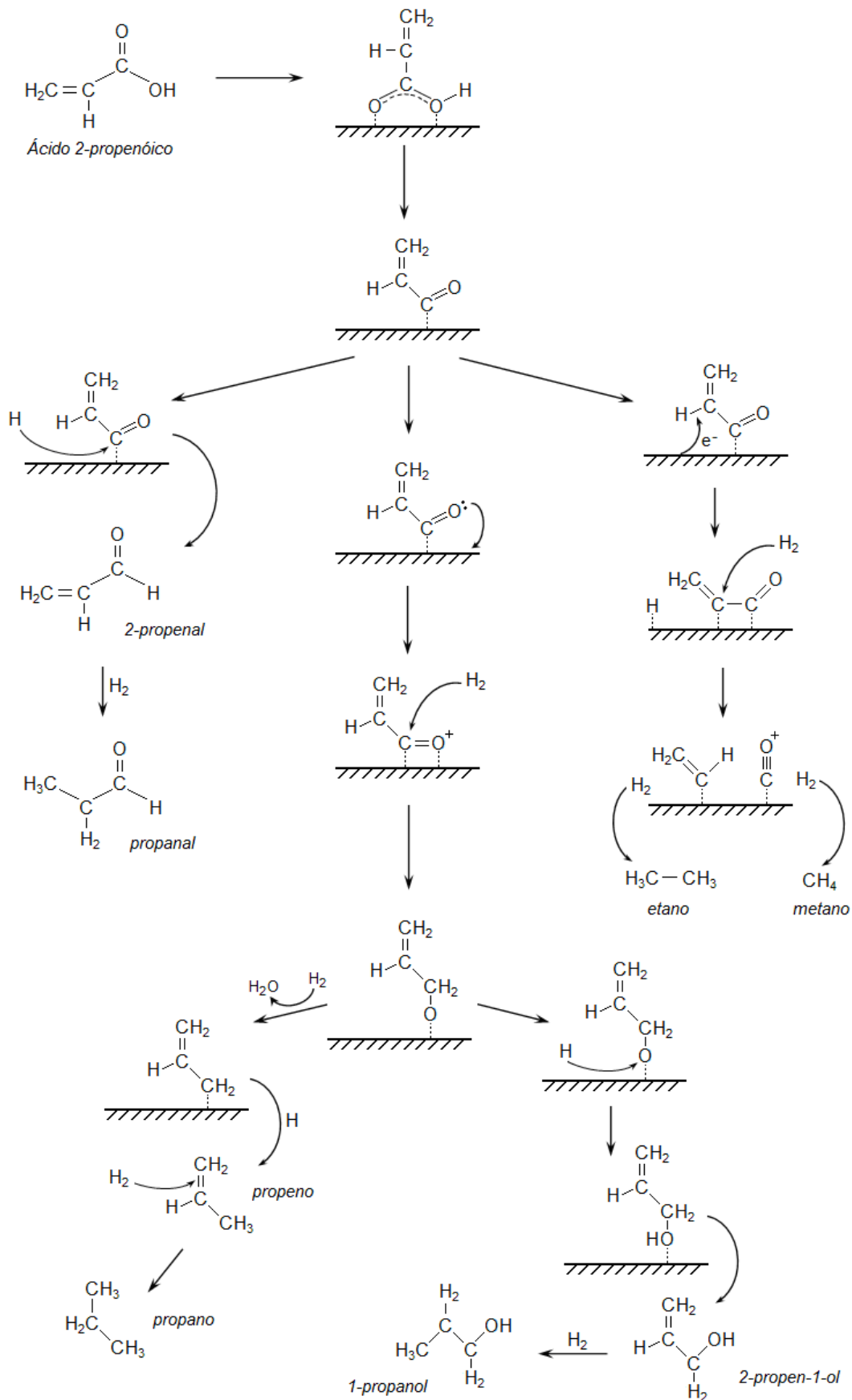


Figura 4.33 – Rota de reação proposta para a transformação do ácido 2-propenóico empregando $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

A realização desta tese, com base nos resultados obtidos que foram apresentados e discutidos no Capítulo 4, permitiu concluir que:

- O aumento da temperatura de síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (700 e 750 °C / 2h) conduziu a uma redução nos valores de conversão do ácido oléico observados, quando os catalisadores foram comparados nas mesmas condições reacionais. Devido a isso, a temperatura de síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 650 °C / 2h foi confirmada como sendo a melhor condição;
- Os resultados de conversão e distribuição dos produtos obtidos nos testes em branco quando se utilizou o óleo de girassol permitiram concluir que independente da presença de catalisador ocorreu o craqueamento térmico do óleo. Enquanto que o craqueamento térmico primário conduziu basicamente a ácidos graxos via mecanismo da eliminação β , a desoxigenação conduziu à formação de compostos levando à perda de átomos de carbono;
- Nos testes empregando o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de hidrodesoxigenação do óleo de girassol a 360 °C e 50 bar, os resultados de conversão e distribuição dos produtos indicaram que o craqueamento térmico primário ocorreu em grande extensão, sendo o papel da fase ativa relacionado à conversão dos ácidos graxos livres formados por meio, principalmente, da reação de hidrogenação;

- A comparação dos resultados da distribuição dos produtos quando se utilizaram as moléculas modelo de ácidos oléico e esteárico permitiram concluir que a temperaturas mais elevadas o hidrocarboneto n-C₁₈ foi o produto principal, sendo formado a partir de aldeídos e alcoóis;
- Os resultados de espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) em concordância com os de dessorção a temperatura programada (TPD) do ácido 2-propenóico permitiram propor rotas de hidrodessoxigenação (HDO) de ácidos carboxílicos que confirmaram as rotas sugeridas para os ácidos de cadeia longa, em que aldeídos e alcoóis são formados como intermediários da reação.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Empregar outros carbetos de metais de transição suportados, como por exemplo, carbetos de vanádio, tungstênio e bimetálicos;
- Utilizar óleos vegetais pós frituras resultantes de rejeitos de restaurantes, bares e lanchonetes, pois tais óleos, pelo do processo de fritura, perdem sua qualidade devido à formação de ácidos graxos. Uma vez que os hidrocarbonetos na faixa do diesel são formados a partir dos ácidos graxos (hidrogenação), o emprego de óleos usados nesse processo utilizando carbetos parece promissor;
- Realizar um estudo teórico com base na teoria do funcional de densidade (DFT) e comparar com os resultados obtidos experimentalmente por DRIFTS a fim de se determinar a forma mais estável de adsorção dos ácidos carboxílicos sobre o β -Mo₂C/Al₂O₃, de modo a confirmar a rota de HDO sugerida.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

ADAMS, C., PETERS, J. F., RAND, M. C. *et al.*, 1983, "Investigation of Soybean Oil as a Diesel Fuel Extender: Endurance Tests", *JAOCS*, v. 60, pp. 1574-1579.

AGARWAL, A. K., 2006, "Biofuels (alcohols and biodiesel) Applications as Fuel for Internal Combustion Engines", *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, pp. 233-271.

AGARWAL, D., AGARWAL, A. K., 2007, "Performance and Emissions Characteristics of Jatropha Oil (preheated and blends) in a Direct Injection Compression Ignition Engine", *Appl. Therm. Eng.* (Inpress)DOI:10.1016/j.applthermaleng.2007.01.009.

ALENCAR, J. W., ALVES, P.B., CRAVEIRO, A. A., 1983, "Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils", *J. Agric. Food Chem.*, v. 31, pp. 1268-1270.

ANGELICI, R. J., 1996, "An Overview of Modeling Studies in HDS, HDN and HDO Catalysis", *Polyhedron*, v. 16, pp. 3073-3088.

ANON, 1982, "Filtered Used Frying Fat Powers Diesel Fleet", *JAOCS*, v. 59, pp. 780A-781A.

ANP, *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012I*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=60983#Se__o_3>. Acesso em: 01 de fevereiro de 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – ABIQUIM - Relatório do Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas (SDI). São Paulo, 2008. pp. 36.

- BALDANZA, M. A. S., 1997, “*Estudo do PdO-MoO₃/γ-Al₂O₃ nas Reações de Pós-Combustão*”. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BEZERGIANNI, S., KALOGIANNI, A., VASALOS, I. A., 2009, “Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production”, *Bioresource Technology*, v. 100, pp. 3036-3042.
- BHATIA, S., BELTRAMINI, J., DO, D. D., 1990, “Temperature Programmed Analysis and its Applications in Catalytic Systems”, *Catal. Today*, v. 7-3, pp. 309.
- BIELANSKY, P., WEINERT, A., SCHÖNBERGER, C., REICHHOLD, A., 2011, “Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant”, *Fuel Processing Technology*, v. 92, pp. 2305-2311.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309-319.
- BRYANT, L., 1976, “The Development of the Diesel Engine”, *Technol. Culture*, v. 17 (3), pp. 432-446.
- BOELHOUWER, J. G., 2001, *Nonsteady Operation of Trickle-bed Reactors: Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer*. Ph.D. dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands.
- CHEN, L., ZHU, Y., ZHENG, H. *et al.*, 2012, “Aqueous-phase hydrodeoxygenation of propanoic acid over the Ru/ZrO₂ and Ru-Mo/ZrO₂ catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 411-412, pp. 95–104.
- COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E., 1975, “*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*”, 2nd edition, London, Academic Press, Inc.
- COQ, B., FIGUERAS, F., GENESTE, P. *et al.*, 1993, “Hydrogenation of α,β-unsaturated carbonyls: acrolein hydrogenation on Group VIII metal catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis*, v. 78, pp. 211-226.

- CORMA, A., HUBER, G. W., SAUVANAUD, L., O'CONNOR, P., 2007, "Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 247, pp. 307-327.
- CP – ConocoPhillips – Heavy Oil, Technology and Innovation Initiatives, <<http://www.conocophillips.com/EN/tech/initiatives/Pages/index.aspx>>. Acesso em: 15 de março de 2013.
- CRAIG, W. K., SOREVAN, D.W., 1991, "Production of Hydrocarbons with a Relatively High Cetane Rating", US Patent, N^o: 4992605.
- CROOKES, R. J., KIANNEJAD, F., NAZHA, M. A. A., 1997, "Systematic Assessment of Combustion Characteristics of Biofuels and Emulsions with Water for Use as Diesel Engine Fuels". *Energ. Convers. Manage*, v. 38, pp. 1785-1795.
- DA ROCHA FILHO, G. N., BENTES, M. H. S., BRODZKI, D. *et al.*, 1992, "Catalytic Conversion of *Hevea brasiliensis* and *Virola sebifera* Oils to Hydrocarbons Fuels", *JAOCS*, v. 69, pp. 266-271.
- DANDIK, L., AKSOY, H. A., 1999, "Effect of Catalyst on the Pyrolysis of Used Oil Carried out in a Fractionating Pyrolysis Reactor", *Renew. Energy*, v. 16 (1-4), pp. 1007-1010.
- DAVDA, R. R., SHABAKER, G. W., HUBER, G.W. *et al.*, 2005, "A Review of Catalytic Issues and Process Conditions for Renewable Hydrogen and Alkanes by Aqueous-phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Supported Metal Catalysts", *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 56, pp. 171-186.
- DAVYDOV, A. A., 1990, "*Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*", England, John Wiley & Sons Ltda.
- DHANDAPANI, B., CLAIR, T. St., OYAMA, S. T., 1998, "Simultaneous Hydrodesulfurization, Hydrodeoxygenation, and Hydrogenation with Molybdenum Carbide", *Appl. Catal. A: General*, v. 168, pp. 219-228.

- DJÉGA-MARIADASSOU, G., BUGLI, G. *et al.*, 2000, "Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides", *Journal of Catalysis*, v. 193, pp. 238–247.
- DONNIS, B., EGEBERG, R. G., BLOM, P. *et al.*, 2009, "Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes", *Top. Catal.*, v. 52, pp. 229-240.
- DUPAIN, X., COSTA, D. J., SCHAVERIEN, C. J. *et al.*, 2007, "Cracking of a Rapeseed Vegetable Oil under Realistic FCC Conditions", *Appl. Catal.*, v. 72, pp. 44-61.
- EIA, U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook – (2010)*. Disponível em: <www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2013.
- FEAIRHELLER, W. R., KATON, J. E., 1967, "The vibrational spectra of acrylic acid and sodium acrylate", *Spectrochimica Acta*, v. 23A, pp. 2225-2232.
- FOGASSY, G., THEGARID, N., TOUSSAINT, G., VAN VEEN, A. C., SCHUURMAN, Y., MIRODATOS C., 2010, "Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, pp. 476-485.
- FOGLER, H. S., 2002, "*Elementos de Engenharia das Reações Químicas*", 3 ed., Rio de Janeiro, LTC S.A.
- FROMENT, G. F., 1979, "*Chemical Reactor Analysis and design*", Canada, John Wiley & Sons, Inc.
- FRYBRID, *The Diesel Engine and it's Development: A Historical Timeline*. Disponível em: <www.frybrid.com/history.htm>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2013.
- FU, J., LU, X., SAVAGE, P. E., 2010, "Catalytic Hydrothermal Deoxygenation of Palmitic Acid", *Energy Environ. Sci.*, v. 3, pp. 311-317.
- FURIMSKY, E., 2000, "Catalytic Hydrodeoxygenation", *Appl. Catal. A: General*, v. 199, pp. 147-190.

- GANDARIAS, I., ARIAS, P. L., FERNÁNDEZ, S. G. *et al.*, 2012, "Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol", *Catalysis Today*, v. 195, pp. 22-31.
- GOERING, C. E., SCHWAB, A. W., DAUGHERTY, M. J. *et al.*, 1982, "Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils", *Trans ASAE*, v. 25, pp. 1472-1483.
- GOERING, C. E., FRY, B., 1984, "Engine Durability Screening Test of a Diesel Oil/Soy Oil/Alcohol Microemulsion Fuel", *JAOCS*, v. 61, pp. 1627-1632.
- GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L., DIJKSTRA, A. J., 2007, "*The lipid handbook*", 3 ed., Boca Raton, Florida, USA, CRC Press, pp. 1-70.
- GUSMÃO, J., BRODZKI, D., DJÉGA-MARIADASSOU, G., FRETY, R., 1989, "Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: Hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃", *Catalysis Today*, v. 5, pp. 533-544.
- HANCSÓK, J., KRÁR, M., MAGYAR, SZ., BODA, L., HOLLÓ, A., KALLÓ, D., 2007, "Investigation of the production of high cetane number biogasoil from prehydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃", *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 101(1-2), pp. 148-152.
- HANIF, A., XIAO, T., YORK, A. P. E. *et al.*, 2002, "Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides", *Chem. Mater.*, v. 14, pp. 1009-1015.
- HASAN, M. A., ZAKI, M. I., 2003, "Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation", *Applied Catalysis A: General*, v. 243, pp. 81-92.
- HIRAI T., IKENAGA, N., MIYAKE, T. *et al.*, 2005, "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst", *Energy Fuels*, v. 19, pp. 1761-62.
- HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A., 2006, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Chemical Review*, v. 106, pp. 4044-4098.

- HUBER, G. W., O'CONNOR, P., CORMA, A., 2007, "Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures", *Appl. Catal. A*, v. 329, pp. 120-129.
- ICDD – JCPDS Database (Release 1998) – International Center for Diffraction Data. 12, Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania, 19073-3273, USA.
- IDEM, R. O., KATIKANENI, S. P. R., BAKHSHI, N. N., 1996, "Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity, Basicity and Shape Selectivity on Product Distribution", *Energy and Fuels*, v. 51, pp. 101-125.
- IMMER, J. G., KELLY, M. J., LAMB, H. H., 2010, "Catalytic Reaction Pathways in Liquid-phase Deoxygenation of C18 free Fatty Acids", *Appl. Catal. A: General*, pp. 1-22
- KATIKANENI, S. P. R., ADJAYE, J. D., IDEM, R. O. *et al.*, 1996, "Catalytic Conversion of Canola Oil over Potassium-Impregnated HZSM-5 Catalysts: C2-C4 Olefin Production and Model Reaction Studies", *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 35 (10), pp. 3332-3346.
- KIKHTYANIN, O. V., RUBANOV, A. E., AYUPOV, A. B., ECHEVSKY, G. V., 2010, "Hydroconversion of Sunflower Oil on Pd/SAPO-31 Catalyst", *Fuel*, v. 89 (10), pp. 3085-3092.
- KLEPACOVA, K., MRAVEC, D., KASZONYI, A. *et al.*, 2007, "Etherification of Glycerol and Ethylene Glycol by Isobutylene", *Applied Catalysis A: General*, v. 328, pp. 1-13.
- KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J. V., 2005, "*The Biodiesel Handbook*", Champaign, Illinois, AOCS Press.
- KOVÁCS, S., BODA, L., LEVELES, L., THERNESZ, A., HANCSÓK, J., 2010, "Catalytic Hydrotreating of Triglycerides for the Production of Bioparaffin Mixture", *Chemical Engineering Transactions*, v. 21, pp. 1321-1326.

- KRÁR, M., KOVÁCS, S., KALLÓ, D. *et al.*, 2010, "Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst", *Bioresource Technology*, v. 101, pp. 9287–9293
- KUBIČKA, D., 2008, "Future Refining Catalysis - Introduction of Biomass Feedstocks", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, v. 73, pp. 1015-1044.
- KUBIČKA, D., ŠIMÁČEK, P., ŽILKOVA, N., 2009, "Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts", *Topics in Catalysis*, v. 52(1-2), pp. 161-168.
- KUBIČKA, D., KALUZÁ, L., 2010, "Deoxygenation of Vegetable Oils over Sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 372, pp. 199-208.
- KUBIČKA, D., BEJBLOVÁ M., VLK, J., 2010a, "Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo/MCM-41 Catalysts", *Topics Catalysis*, v. 53 (3), pp. 168-178.
- KUBIČKA, D., HORÁČEK, J., 2011, "Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils", *Applied Catalysis A: General*, v. 394, pp. 9-17.
- KULBIDA, A., RAMOS, M. N., RASANEN, M. *et al.*, 1995, "Rotational Isomerism in Acrylic Acid: A Combined Matrix-isolated IR, Raman and *ab initio* Molecular Orbital Study", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 91(11), pp. 1571-1585.
- KUMAR, A., PRASAD, B., MISHRA, I. M., 2010, "Isotherm and kinetics study for acrylic acid removal using powdered activated carbon", *JHazMat.*, v. 176, pp. 774–783.
- LAPPAS, A. A., BEZERGIANNI, S., VASALOS, I. A., 2009, "Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes", *Catalysis Today*, v. 145, pp. 55-62.
- LAPUERTA, M., VILLAJOS, M., AGUDELO, J. R., BOEHMAN, A. L., 2011, "Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines", *Fuel Processing Technology*, v. 92, pp. 2406-2411.

- LAVRENOV, A. V., BOGDANETS, E. N., CHUMACHENKO, YU. A. *et al.*, 2011, "Catalytic Processes for the Production of Hydrocarbon Biofuels from Oil and Fatty Raw Materials: Contemporary Approaches", *Catalysis in Industry*, v. 3 (3), pp. 250-259.
- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., 1987, "Molybdenum Carbide Catalysts – I. Synthesis of Unsupported Powders", *J. Catal.*, v. 106, pp. 125-133.
- LEE, J. S., LEE, K. H., LEE, J. Y., 1992, "Selective Chemisorption of Carbon Monoxide and Hydrogen over Supported Molybdenum Carbide Catalysts", *J. Phys. Chem.*, .v. 96, pp. 362-366.
- LESTARI, S., MAKI-ARVELA, P., BERNAS, H. *et al.*, 2009, "Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid in a Continuous Reactor over a Mesoporous Carbon-Supported Pd Catalyst", *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 3842-3845.
- LIU, Y., SOTELO-BOYÁS, R., MURATA, K., MINOWA, T., SAKANISHI, K., 2011, "Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce Bio-hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas Fuel over Catalysts Containing Sulfided Ni-Mo and Solid Acids", *Energy & Fuels*, V. 25, pp. 4675-85.
- MA, F., HANNA, M. A., 1999, "Biodiesel Production: A Review", *Bioresource Technology*, v.70, pp. 1-15.
- MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F., 2007, "Possible Methods for Biodiesel Production", *Renew Sust. Energ. Rev.*, v. 11, pp. 1300-1311.
- MME, *Notícias – Brasil já é o Terceiro Maior Produtor e Consumidor Mundial de Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/site/news/selectNews.do?viewPublicationId=18284&queryUrl=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsite%2Fsearch.do%3Fquery%3Dbiodiesel>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2013.
- MONDAL, P., BASU, M., BALASUBRAMANIAN, N., 2008, "Direct Use of Vegetable Oil and Animal Fat as Alternative Fuel in Internal Combustion Engine", *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 2, pp. 155-174.

- MONNIER, J., SULIMMA, H., DALAI, A. *et al.*, 2010, "Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides", *Appl. Catal. A: General*, pp. 1-26.
- MOULIJN, J. A., DIEPEN, A. E., KAPTEIJN, F., 2001, "Catalyst Deactivation: Is it Predictable? What to do?", *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 3-16.
- MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I., 2010, "Production of synthetic diesel by hydrotreatment of Jatropha oils using Pt-Re/H-ZSM-5 catalyst", *Energy Fuel*, v. 24, pp. 2404-2409.
- NAGAI, M., TOMINAGA, H., OMI, S., 2000, "CO Adsorption on Molybdenum Carbides and Molecular Simulation", *Langmuir*, v. 16, pp. 10215-10220.
- NELSON, D. L., COX, M. M., 2002, "*Lehninger Princípios de Bioquímica*", 3 ed., São Paulo, SP, Brasil, Sarvier, pp. 280-284.
- NITSKE, W. R., WILSON, C. M., 1965, "*Rudolf Diesel: Pioneer of the Age of Power*", Oklahoma, University of Oklahoma Press, pp. 139.
- NO – Neste Oil – NExBTL renewable Diesel, 2013, Smarter way to fulfill biofuel mandates, <<http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,11991,12243,12335>>. Acesso em: 15 de março de 2013.
- NUNES, P. P., BRODZKI, D., BUGLI, G., DJÉGA-MARIADASSOU, G., 1986, "Soybean Oil Hydrocracking under Pressure: Process and General Aspect of the Transformation", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, v. 41 (3), pp. 421-431.
- OOI, Y. S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A. R., BHATIA, S., 2004a, "Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum containing SBA-15". *Catal. Commun.*, v. 5 (8), pp. 441–445.
- OOI, Y. S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A. R., BHATIA, S., 2004b, "Synthesis of composite material MCM-41/beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking", *Applied Catalysis A: General*, v. 274, pp. 15-23.

- OOI, Y. S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A. R., BHATIA, S., 2004c, "Catalytic cracking of used palm oil and palm oil fatty acids mixture for the production of liquid fuel: kinetic modelling", *Energ. Fuels*, v. 18, pp. 1555-1561.
- OOI, Y. S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A. R., BHATIA, S., 2005, "Catalytic conversion of fatty acids mixture to liquid fuel and chemicals over composite microporous/mesoporous catalysts", *Energ. Fuels*, v. 19, pp. 736-743.
- OYAMA, S. T., SCHLATTER, J. C., METCALFE, J. E. *et al.*, 1988, "Catalytic Behavior of Selected Transition – Metal Carbides, Nitrides and Borides in Hydrodenitrogenation of Quinoline", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, pp. 1648-1653.
- OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", *Catal. Today*, v. 15, pp. 179-200.
- PARENTE, E. J. S., 2003, "*Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*", Tecbio, Fortaleza, CE, Brasil.
- PETROBRAS, *Tecnologia – Processo H-BIO: Produção de Óleo Diesel renovável*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/perfil/atividades/producao-biocombustiveis/downloads/pdf/Cartilha-Biocombustiveis-PORTUGUES.pdf>>. Acesso em: 13 de abril de 2013.
- PRIECEL, P., KUBIČKA, D., ČAPEK, L. *et al.*, 2011, "The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts", *Appl. Catalysis A: General*, v. 397, pp. 127–137.
- PRIECEL, P., ČAPEK, L., KUBIČKA, D., HOMOLA, F., RYŠÁNEK, P., POUZAR, M., 2011a, "The role of alumina support in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo–alumina catalysts", *Catalysis Today*, v. 176 (1), pp. 409-412.
- PRYDE, E. H., 1984, "Vegetable oils as fuel alternatives – overview", *JAOCs*, v. 61, pp. 1609-1610.
- PRYOR, R. W., HANNA, M. A., SCHINSTOCK, J. L. *et al.*, 1983, "Soybean Oil Fuel in a Small Diesel Engine", *Trans. ASAE*, v. 26 (2), pp. 333-342.

- QUIRINO, R. L., 2006, *Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO₂ e ZrO₂ no Craqueamento do Óleo de Soja*. Dissertação de M.Sc., IQ/UnB, Brasília, DF, Brasil.
- RAMANATHAN, S., OYAMA, S. T., 1995, "New Catalytic for Hydroprocessing: Transition Metal Carbide and Nitride", *J. Phys. Chem.*, v. 99, pp. 16365-16372.
- ROCHA, A. S., ROCHA, A. B., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2010, "Benzene adsorption on Mo₂C: A theoretical and experimental study", *Appl. Catal. A: General*, v. 379, pp. 54-60.
- SAJKOWSKI, D. J., OYAMA, S. T., 1990, *Symposium of Chemistry of W/Mo Catalysts*, 199th A.C.S. National Meeting, Boston, MA, Prep. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., April 22-27.
- SAJKOWSKI, D. J., OYAMA, S. T., 1996, "Catalytic Hydrotreating by Molybdenum Carbide and Nitride: Unsupported Mo₂N and Mo₂C/Al₂O₃", *Appl. Catal. A: General*, v. 134, pp. 339-349.
- SCHLAUTMAN, N. J., SCHINSTOCK, J. L., HANNA, M. A., 1986, "Unrefined Expelled Soybean oil Performance in a Diesel Engine", *Trans. ASAE*, v. 29 (1), pp. 70-73.
- SCHLICK, M. L., HANNA, M. A., SCHINSTOCK, J. L., 1988, "Soybean and Sunflower Oil Performance in a Diesel Engine", *Trans. ASAE*, v. 31 (5), pp. 1345-1349.
- SCHWAB, A. W., BAGBY, M. O., FREEDMAN, B., 1987, "Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils", *Fuel*, v. 66, pp. 1372-1378.
- SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E. *et al.*, 1988, "Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil", *JAOCS*, v. 65, pp. 1781-1786.
- SEBOS, I., MATSOUKAS, A., APOSTOLOPOULOS, V. *et al.*, 2009, "Catalytic Hydroprocessing of Cottonseed Oil in Petroleum Diesel Mixtures for Production of Renewable Diesel", *Fuel*, v. 88, pp. 145-149.

- SENOL, O. I., RYYMIN, E. M., VILJAVA, T. R. *et al.*, 2007, "Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts", *J. Molec. Catal. A: Chemical*, v. 268, pp. 1-8.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., 1979, "*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*", 3 ed, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, pp. 65-140.
- ŠIMÁČEK, P., KUBIČKA, D., ŠEBOR, G., POSPÍŠIL, M., 2009, "Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel", *Fuel*, v. 88, pp. 456-460.
- ŠIMÁČEK, P., KUBIČKA, D., ŠEBOR, G. & POSPÍŠIL, M., 2010, "Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil", *Fuel*, v. 89, pp. 611-615.
- ŠIMÁČEK, P., KUBIČKA, D., KUBIČKOVÁ, I., HOMOLA, F., POSPÍŠIL, M., CHUDOBA, J., 2011, "Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil", *Fuel*, v. 90, pp. 2473-2479.
- SHABAKER, J. W., HUBER, G. W., DUMESIC, J. A., 2004, "Aqueous-phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Sn-modified Ni Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 222, pp. 180-191.
- SHAY, E.G., 1993, "Diesel Fuel from Vegetable Oils: Status and Opportunities", *Biomass Bioenergy*, v. 4, pp. 227-242.
- SHREVE, R. N., BRINK JR, J. A., 1980, "*Indústrias de Processos Químicos*", 4 ed, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, pp. 606-607.
- SMEJKAL Q., SMEJKALOVÁ L., KUBIČKA D., 2009, "Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation", *Chemical Engineering Journal*, v. 146, pp. 155–160.
- SNARE, M., KUBICKOVA, I., MÄKI-ARVELA, P. *et al.*, 2006, "Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 5708-5715.

- SONNTAG, N. O. V., 1979, “*Structure and Composition of Fats and Oils*”, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 4 ed., v. 1, New York, Ed. Swern, John Wiley & Sons.
- SOTELO-BOYÁS, R., LIU, Y., MINOWA, T., 2011, “Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with zeolitic and NiMo/Al₂O₃ catalysts”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50 (5), pp. 2791-2799.
- SOUSA, L. A., 2009, *Hidrotratamento do Óleo de Girassol Utilizando Carbetto de Molibdênio Suportado*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUSA, L. A., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2012, “Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide”, *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp 105-111.
- SRIVASTAVA, A., PRASAD, R., 2000, “Triglycerides-Based Diesel Fuels”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 4, pp. 111-133.
- STRAYER, R. C., BLAKE, J. A., CRAIG, W. K., 1983, “Canola and High Erucic Rapeseed Oil as Substitutes for Diesel Fuel: Preliminary Tests”, *JAOCS*, v. 60, pp. 1587-1592.
- STUMBORG, M., WONG, A., HOGAN, E., 1996, “Hydroprocessed Vegetable Oils for Diesel Fuel Improvement”, *Bioresource Technology*, v. 56, pp. 13-18.
- SYNTROLEUM – Bio-Synfining – Dynamic Fuels Plant, 2013, <<http://www.b2i.us/profiles/investor/fullpage.asp?f=1&BzID=2029&to=cp&Nav=0&LangID=1&s=0&ID=11923>>. Acesso em: 15 de março de 2013.
- TAMUNAIDU, P., BHATIA, S., 2007, “Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies”, *Bioresour Technol.*, v. 98 (18), pp. 3593-3601.
- TASCH, P., DAMIANI F., *Técnicas de Análise e Caracterização de materiais: X-Rays Fluorescence Spectroscopy*, pp. 13. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf>>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2013.

- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TOBA, M., ABE, Y., KURAMOCHI, H. *et al.*, 2011, "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts", *Catalysis Today*, v. 164, pp. 533-537.
- TONG, S. R., WU, L. Y., GE, M. F. *et al.*, 2010, "Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α -Al₂O₃ at ambient condition", *ACPD*, v.10, pp. 3937-3974.
- TWAIQ, F. A., ZABIDI, N. A. M., BHATIA, S., 1999, "Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, nº 9, pp. 3230-3237.
- TWAIQ, F. A., ZABIDI, N. A. M., MOHAMED, A. R., BHATIA, S., 2003, "Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels", *Fuel Process. Technol.*, v. 84, pp. 105-120.
- TWAIQ, F. A., MOHAMED, A. R., BHATIA, S., 2003a, "Liquid Hydrocarbon Fuels from Palm Oil by Catalytic Cracking over Aluminosilicate Mesoporous Catalysts with Various Si/Al Ratios", *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 64, pp. 95-107.
- UOP – A Honeywell Company – Green Diesel, 2013, A compatible & sustainable fuel option, <<http://www.uop.com/processing-solutions/biofuels/green-diesel/#natural-oils-conversion>>. Acesso em: 15 de março de 2013.
- VILJAVA, T. -R., SAARI, E. R. M., KRAUSE, A. O. I., 2001, "Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation: interactions between mercapto and methoxy groups present in the same or in separate molecules", *Applied Catalysis A: General*, v. 209, pp. 33-43.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985b, "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: II. Carbides", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 59, pp. 348 – 356.

VONGHIA, E., BOOCOOCK, D. G. B., KONAR, S. K. *et al.*, 1995, "Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina", *Eneg. Fuels*, v. 9, pp. 1090-1096.

ZIEJEWSKI, M., KAUFMAN, K. R., SCHWAB, A. W. *et al.*, 1984, "Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion". *JAOCS*, v. 61, pp. 1620-1626.

APÊNDICE A

Determinação das condições de reação para o regime de escoamento do tipo “trickle flow”

As condições reacionais foram determinadas de modo que a operação obedecesse ao regime de escoamento do tipo “trickle flow” para evitar uma má distribuição de fluxo, o que pode conduzir a um molhamento incompleto em algumas regiões do leito, ocasionando em uma redução na conversão e seletividade. Abaixo são apresentados os cálculos realizados para a determinação das condições empregadas para os reagentes em fase gasosa (A.1) e em fase líquida (A.2).

A.1 Gás

$$G = u \rho_{H_2} \qquad u = \frac{Q_v}{\Omega}$$

Sendo que:

G = velocidade mássica ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

u = velocidade superficial linear (m h^{-1})

Q_v = vazão volumétrica do gás ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

Ω = área da seção reta do reator (m^2)

ρ_{H_2} = densidade do gás (kg m^{-3})

A.2 Líquido

$$G = \frac{L \rho_{\text{Líquido}}}{\Omega}$$

Sendo que:

G = velocidade mássica ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

L = vazão volumétrica do líquido ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

Ω = área da seção reta do reator (m^2)

$\rho_{\text{Líquido}}$ = densidade do líquido (kg m^{-3})

De acordo com os cálculos verifica-se pela representação esquemática da Figura A.1, que as condições empregadas estão dentro do regime de escoamento do tipo "trickle flow", o que pode ser notado pelos círculos coloridos, que abrangem todas as condições, indicados no gráfico.

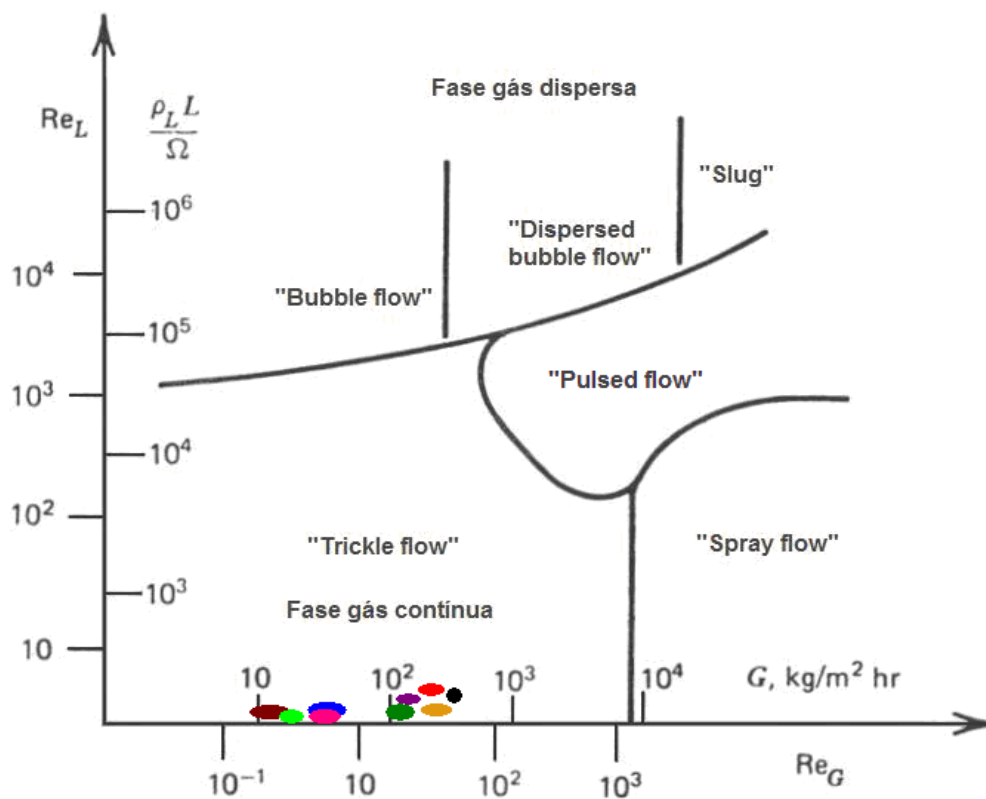


Figura A.1 – Representação esquemática dos possíveis regimes de escoamento de acordo com as vazões de gás e de líquido (FROMENT, 1979).

APÊNDICE B

Análises Cromatográficas

B.1 Cromatogramas típicos da carga e dos produtos da reação de hidredesoxigenação do ácido oléico.

Os cromatogramas típicos do reagente (5% AO/C₁₆) e produtos de reação de hidredesoxigenação do ácido oléico são apresentados nas Figuras B.1 e B.2.

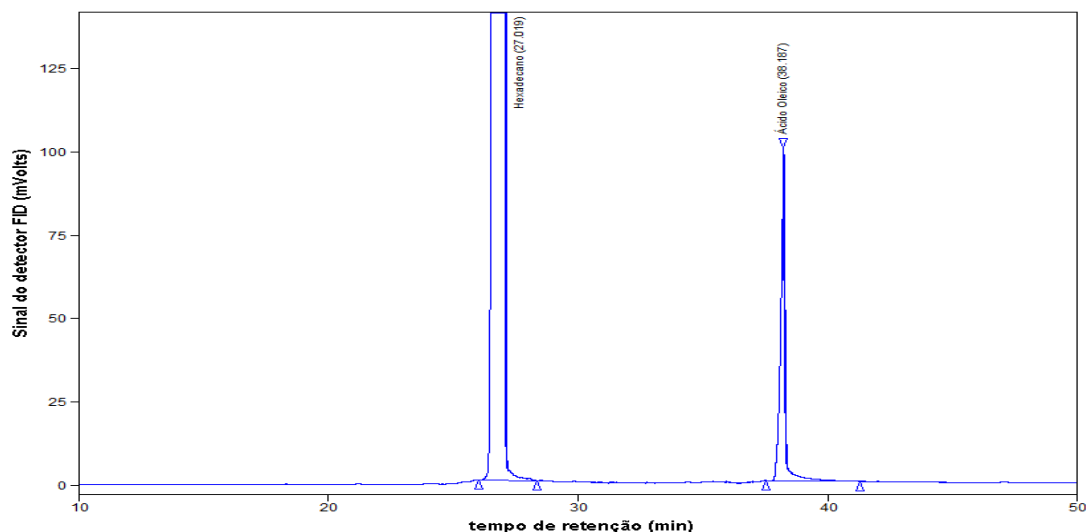


Figura B.1 – Cromatograma típico do reagente 5% AO/C₁₆.

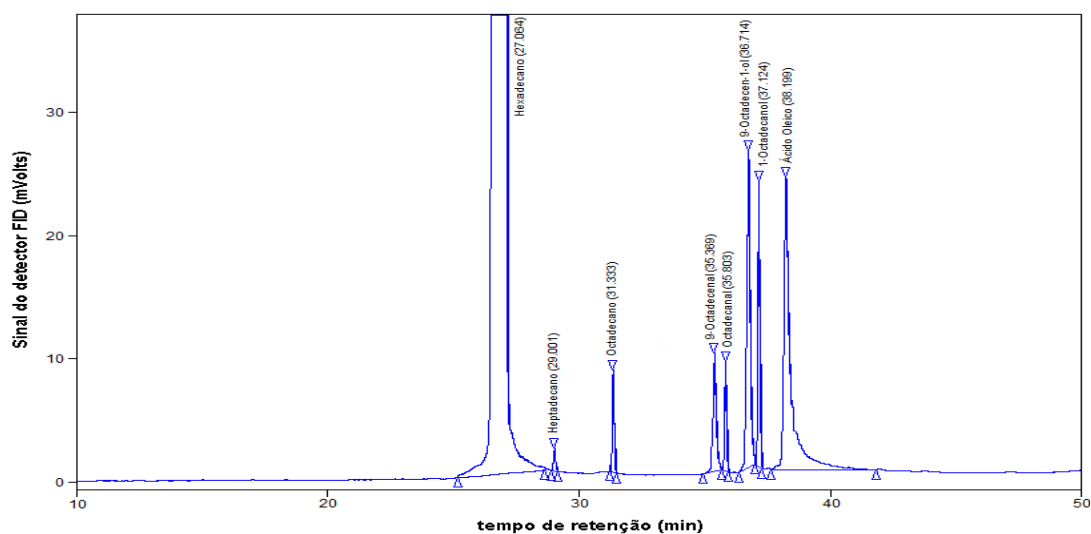


Figura B.2 – Cromatograma típico dos produtos da reação de hidredesoxigenação do ácido oléico.

B.2 Cromatogramas típicos da carga e dos produtos da reação de hidredesoxigenação do ácido esteárico.

Os cromatogramas típicos do reagente (5% AE/C₁₆) e produtos de reação de hidredesoxigenação do ácido esteárico são apresentados nas Figuras B.3 e B.4.

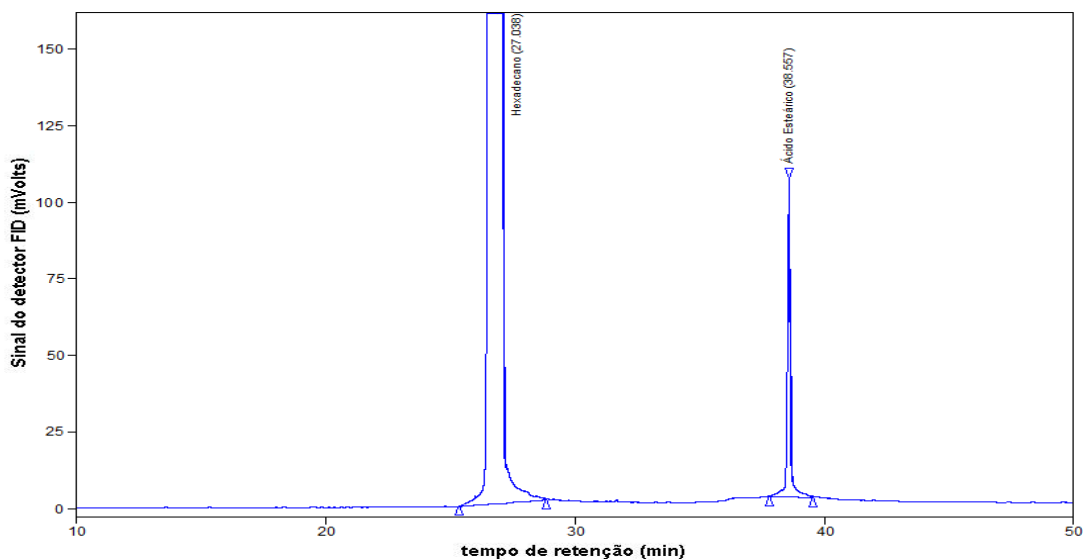


Figura B.3 – Cromatograma típico do reagente 5% AE/C₁₆.

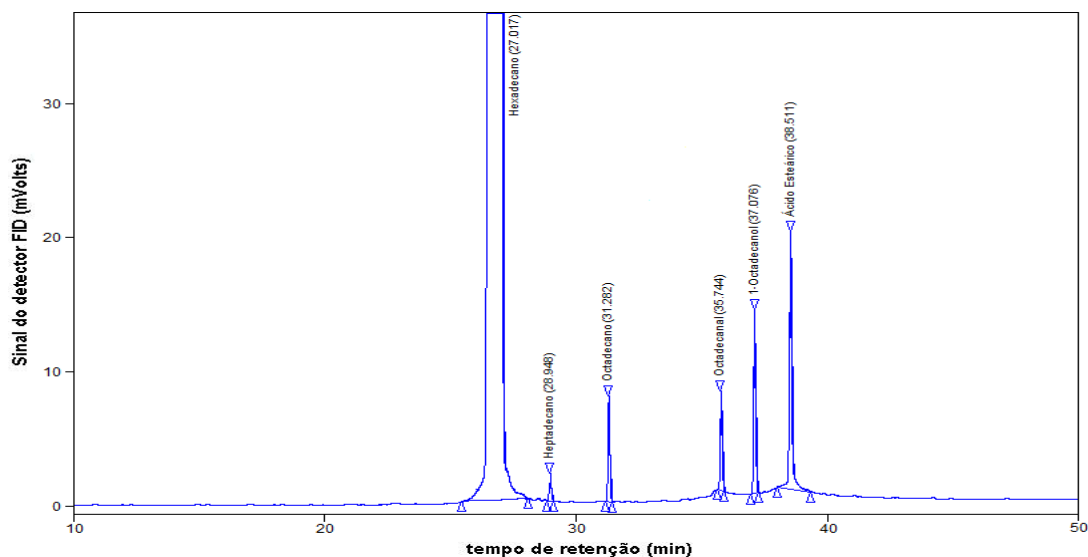


Figura B.4 – Cromatograma típico dos produtos da reação de hidredesoxigenação do ácido esteárico.

B.3 Cromatogramas típicos da carga e dos produtos da reação de hidroxidação do óleo de girassol.

Os cromatogramas típicos do reagente e produtos de reação são apresentados nas Figuras B.5 e B.6 onde se pode observar que enquanto o óleo de girassol apresenta picos em tempos de retenção superiores a 50 minutos (Figura B.5), os produtos de reação apresentam uma ampla distribuição de tempos de retenção (Figura B.6).

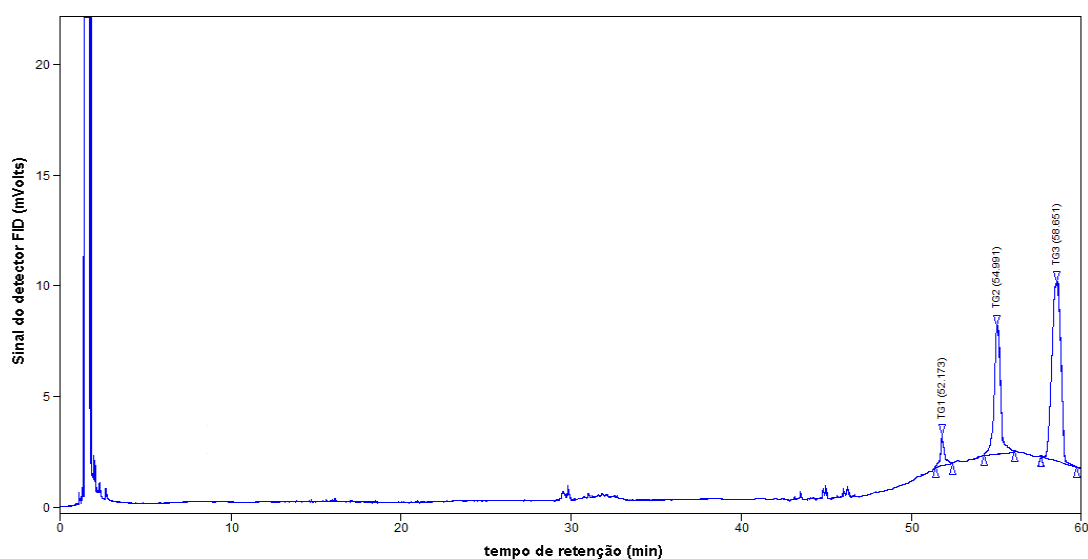


Figura B.5 – Cromatograma típico do óleo de girassol diluído em ciclohexano.

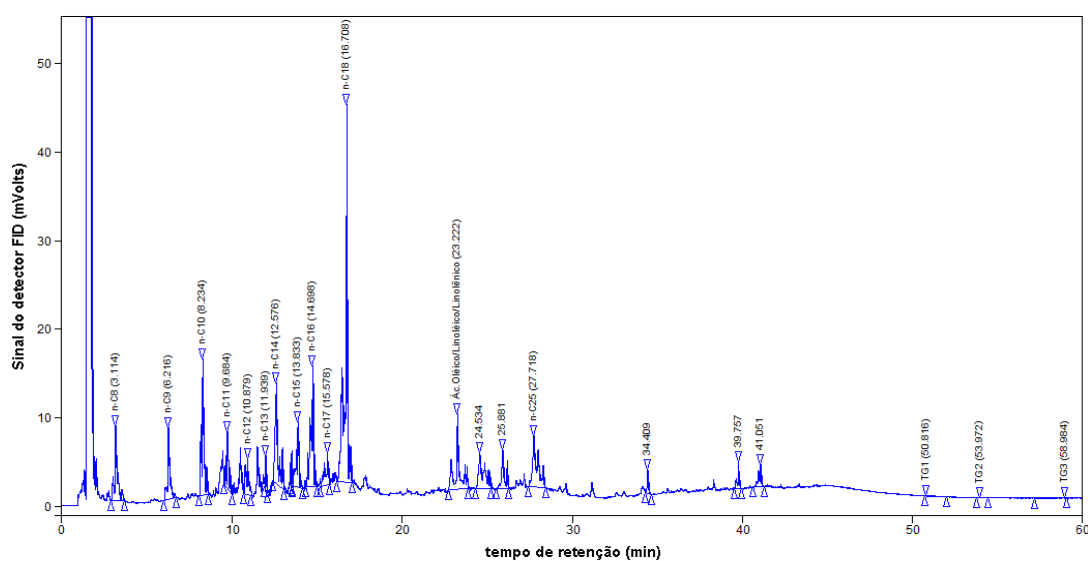


Figura B.6 – Cromatograma típico dos produtos da reação de hidroxidação do óleo de girassol diluído em ciclohexano.

B.4 Curvas de calibração.

B.4.1 Curva de calibração para o ácido oléico

A Figura B.7 mostra a curva de calibração obtida para o ácido oléico.

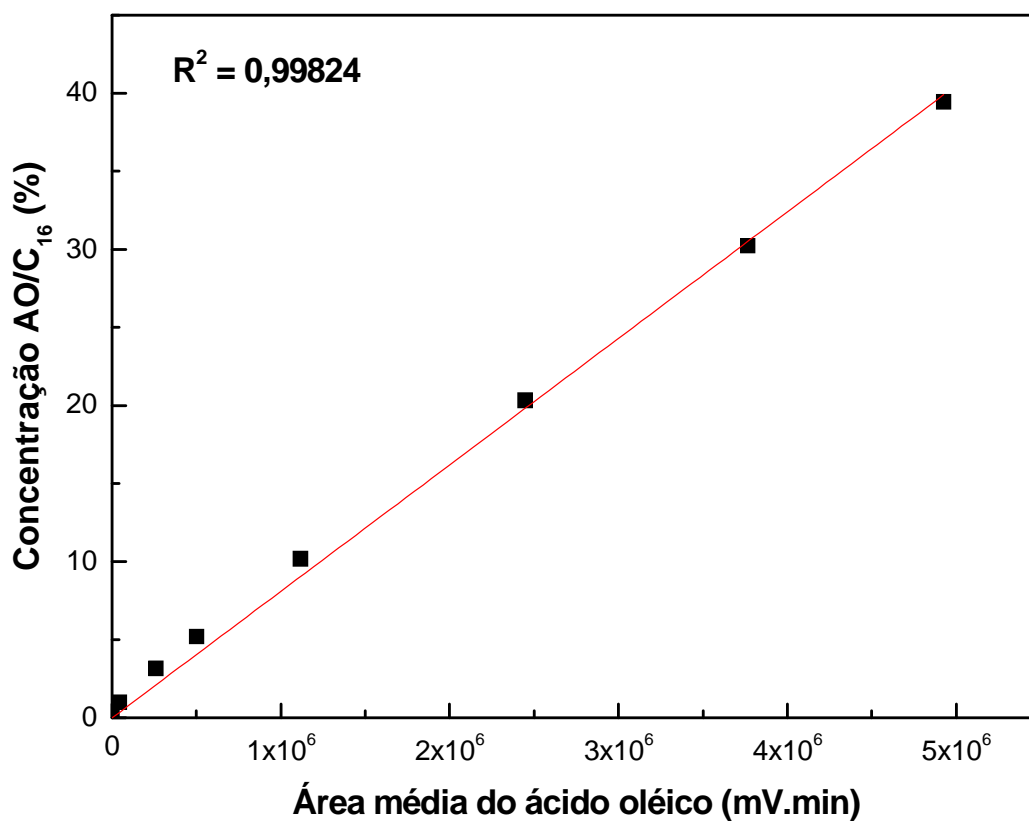


Figura B.7 – Curva de calibração utilizada para o cálculo da conversão do ácido oléico.

$$\text{Equação da reta: } [\text{Concentração}] = 8,10005 \times 10^{-6} \times (\text{Área})$$

B.4.2 Curva de calibração para o ácido esteárico

A Figura B.8 mostra a curva de calibração obtida para o ácido esteárico.

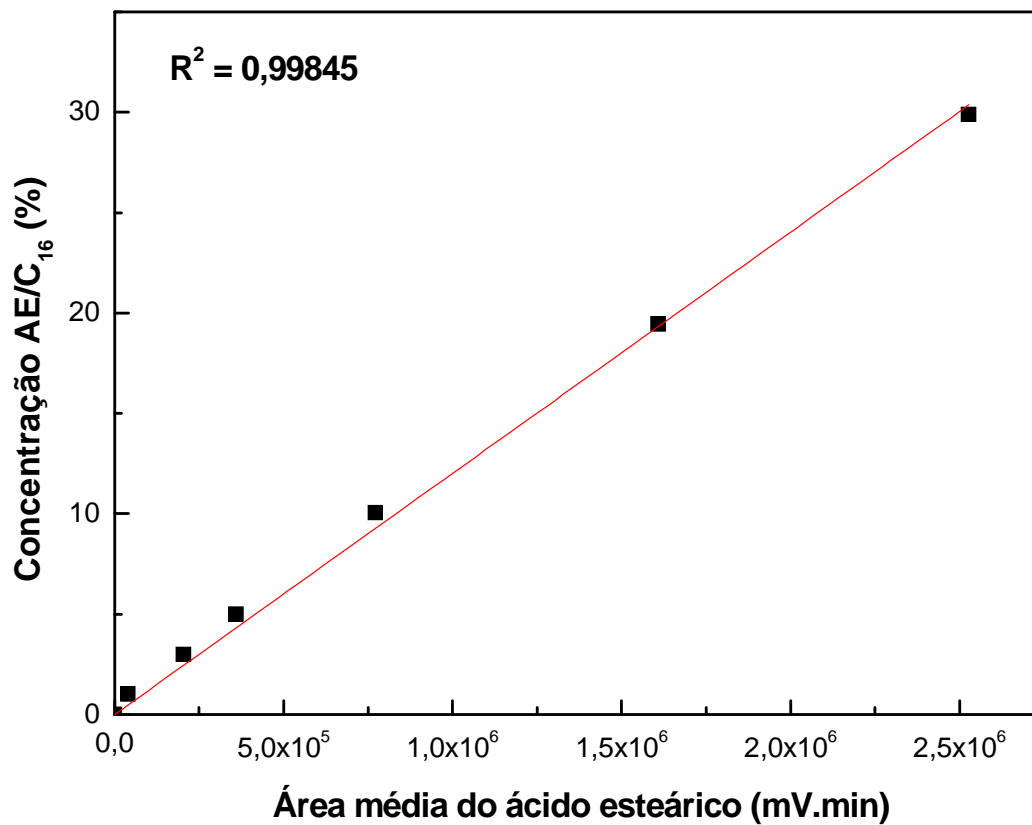


Figura B.8 – Curva de calibração utilizada para o cálculo da conversão do ácido esteárico.

$$\text{Equação da reta: } [\text{Concentração}] = 1,20152 \times 10^{-5} \times (\text{Área})$$

B.4.3 Curva de calibração para o óleo de girassol

A Figura B.9 mostra a curva de calibração obtida para o óleo de girassol.

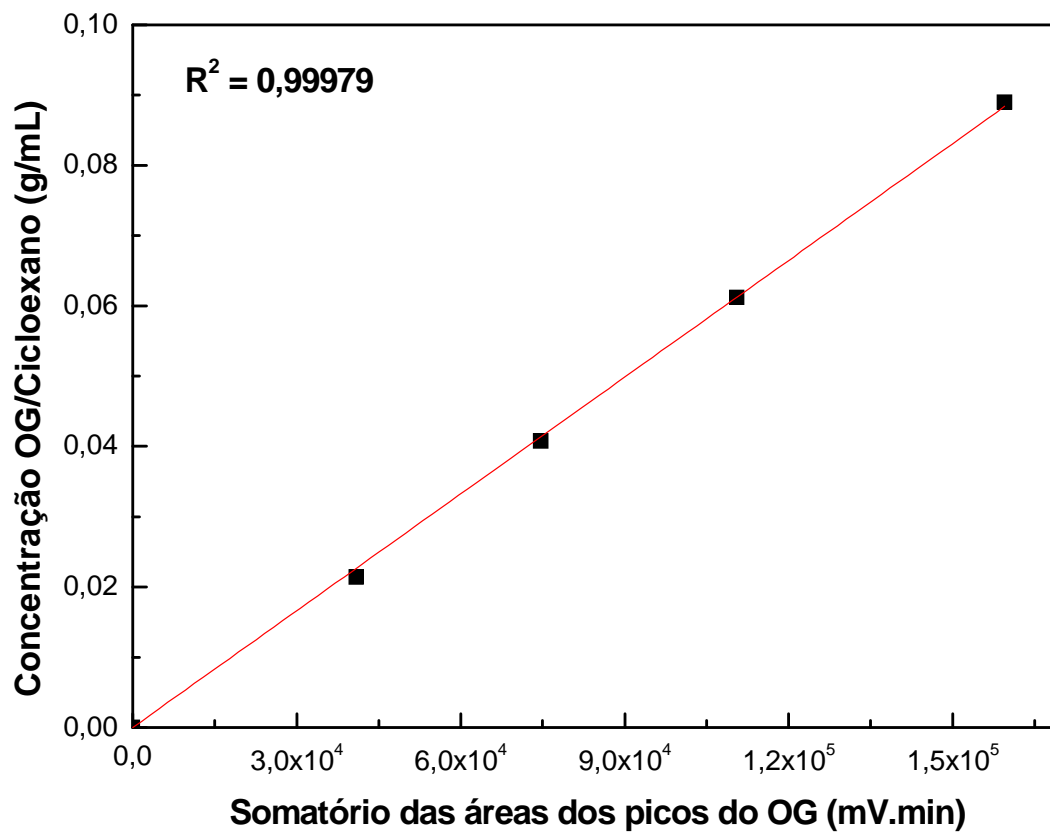


Figura B.9 – Curva de calibração utilizada para o cálculo da conversão do óleo de girassol.

$$\text{Equação da reta: } [\text{Concentração}] = 5,54065 \times 10^{-7} \times \left(\sum \text{Área dos picos} \right)$$

APÊNDICE C

Avaliação Difusional

Testes catalíticos preliminares foram realizados a fim de se determinar a existência ou não de efeitos difusionais intrapartícula e extrapartícula. Para a determinação dos efeitos difusionais intrapartícula foram realizados testes variando-se a granulometria do catalisador (80 e 250 Mesh Tyler), em que a massa (300 mg) e as condições de temperatura (260 °C), pressão (30 bar) e velocidade espacial (10 h⁻¹) foram mantidas constantes em ambos experimentos. Vale ressaltar que a temperatura de síntese do catalisador utilizada foi de 650 °C / 2h. Nos testes foi empregada a carga 5% (m/m) AO/C₁₆.

A Figura C.1 mostra os valores de conversão obtidos durante os testes de avaliação da presença ou não de efeitos difusionais intrapartícula.

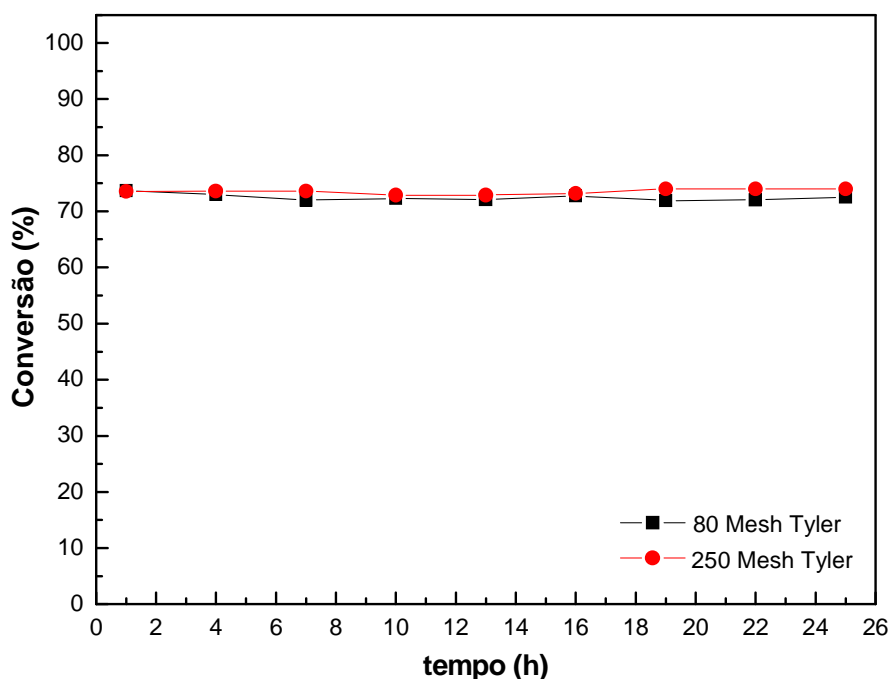


Figura C.1 – Valores de conversão do ácido oléico para os testes de difusão intrapartícula. Condições: T = 260 °C; P = 30 bar; WHSV = 10 h⁻¹; carga 5% (m/m) AO/C₁₆.

Pode ser observado na Figura C.1, que a variação da granulometria do catalisador não conduziu a variações da conversão, indicando que os efeitos difusionais internos foram desprezíveis.

Já para a determinação dos efeitos difusionais extrapartícula foram realizados testes variando-se a massa do catalisador (100 e 500 mg), em que a granulometria (250 Mesh Tyler) e as condições de temperatura (260 °C), pressão (30 bar) e velocidade espacial mássica (10 h^{-1}) foram mantidas constantes. Da mesma forma que para os testes apresentados na Figura C.1, a temperatura final de síntese do catalisador foi de $650 \text{ °C} / 2\text{h}$, empregando-se a mesma carga reacional (5% (m/m) AO/C₁₆).

Na Figura C.2 estão apresentados os valores de conversão para o ácido oléico obtidos nos testes de difusão extrapartícula.

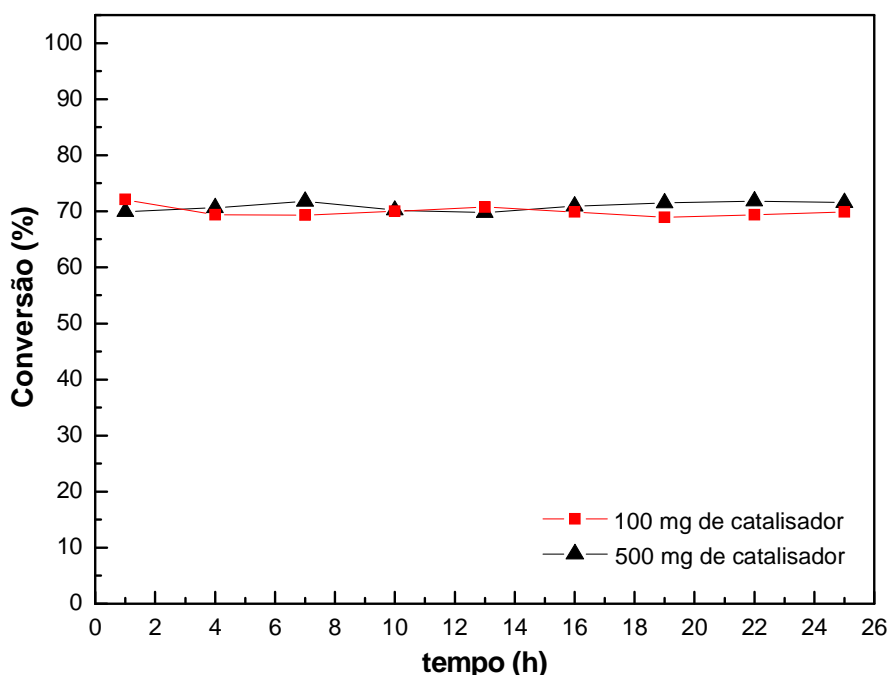


Figura C.2 – Valores de conversão do ácido oléico para os testes de difusão extrapartícula. Condições: $T = 260 \text{ °C}$; $P = 30 \text{ bar}$; $WHSV = 10 \text{ h}^{-1}$; carga 5% (m/m) AO/C₁₆.

Analisando a Figura C.2 verifica-se que os valores de conversão do ácido oléico obtidos nos dois experimentos foram praticamente os mesmos. Dessa forma, pode-se dizer que os efeitos de difusão externa não foram significativos.