

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS
NA FAIXA DO DIESEL UTILIZANDO CATALISADORES DE FOSFETOS DE NÍQUEL
BIFUNCIONAIS

Mariana de Oliveira Camargo

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS
NA FAIXA DO DIESEL UTILIZANDO CATALISADORES DE FOSFETOS DE NÍQUEL
BIFUNCIONAIS

Mariana de Oliveira Camargo
Engenheira Química, UEM, 2018
Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

*Dissertação de mestrado submetida à Universidade
Estadual de Maringá, como parte integrante dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de Desenvolvimento de
Processos*

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

C172d Camargo, Mariana de Oliveira
Desoxigenação do ácido oleico para a produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel utilizando catalisadores de fosfetos de níquel bifuncionais / Mariana de Oliveira Camargo. - Maringá, PR, 2020.
82 f.color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

1. Desoxigenação - Óleos vegetais. 2. Biomassa - Óleos vegetais. 3. Diesel verde. 4. Catalisadores de fosfetos de níquel. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 23.ed. 665.3

Sintique Raquel Eleutério - CRB 9/1641

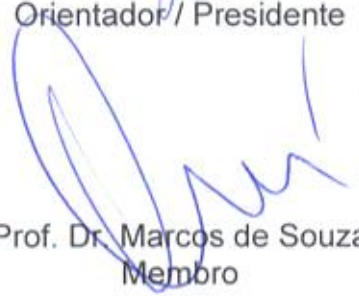
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Mariana de Oliveira Camargo perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 17 de fevereiro de 2020.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Marcos de Souza
Membro



Prof. Dr. Márcio Eduardo Berezuk
Membro

*À minha mãe, por ter me mostrado
o caminho da persistência.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter guiado meus passos e ter me dado forças para completar mais esta etapa.

À minha mãe, Fabiana, pelo suporte e por ter me ensinado valores como trabalho duro, persistência, honestidade e ética.

À minha família e em especial aos meus irmãos, Marília e João Neto, pela compreensão durante esta árdua passagem.

Ao meu namorado, João Lourenço, por ter auxiliado em incontáveis etapas deste trabalho e também pelo suporte, compreensão, paciência e carinho.

Ao meu orientador, professor Dr. Pedro Arroyo, pela oportunidade e por ter me guiado tanto na iniciação científica quanto no mestrado, pela orientação, conhecimento, confiança e paciência.

A todos meus colegas de laboratório do LCHBIO (Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel) que de uma maneira ou outra também me orientaram durante o mestrado, em especial Carina, Celso, Cíntia, Emerson, Everton, Guilherme, Gláucio, Vitor, Rodrigo e Oscar.

Ao pessoal da oficina, Donizete, Fernando e Guerra, que me orientaram inúmeras vezes e estavam dispostos a ajudar mesmo que fosse para fechar apenas um parafuso ou rosca.

*“Nothing in life is to be feared, it
is only to be understood.”*

Marie Curie

DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FAIXA DO DIESEL UTILIZANDO CATALISADORES DE FOSFETOS DE NÍQUEL BIFUNCIONAIS

Autora: Mariana de Oliveira Camargo

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-90; CEP 87020-9000 – Maringá – PR – Brasil, defendida em 17 de fevereiro de 2020.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes suportes na desoxigenação do ácido oleico como molécula modelo para a produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel. A fase ativa escolhida foi o fosfeto de níquel e as peneiras moleculares utilizadas foram USY, H-ZSM-5 e Al-SBA-15. Os catalisadores foram preparados por meio de impregnação seca incipiente e redução a temperatura programada dos precursores na forma de óxido. Os suportes e os catalisadores reduzidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica (EAA), redução a temperatura programada (TPR), difração de raios X (DRX), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), fisissorção de nitrogênio, dessorção de amônia a temperatura programada (TPD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (EIVTF). Os ensaios de desoxigenação foram conduzidos em um reator autoclave operado em batelada a 260 °C, 280 °C, 300 °C, 50 bar de hidrogênio por 6 h e utilizando 50 g de ácido oleico e 1,5 g de catalisador passivado. Os catalisadores apresentam diferentes características de redução, acidez, propriedades texturais e dispersão metálica, afetando a performance no hidrotreatamento do ácido oleico. A 300 °C e 280 °C o catalisador Ni₂P/Al-SBA-15 exibiu a maior atividade na desoxigenação, seguido por Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/USY. A maior atividade do Ni₂P/Al-SBA-15 está relacionado à sua natureza mesoporosa e a seus cristalitos de fosfetos pequenos. Com relação às zeólitas, a Ni₂P/H-ZSM-5 possui atividade de desoxigenação maior, devido à sua acidez forte e aos cristalitos de fosfeto pequenos. Todos os catalisadores rendem mais hidrocarbonetos C₁₇ que C₁₈, logo, reações de descarboxilação e descarbonilação prevalecem. Com relação ao efeito da temperatura, observou-se que o rendimento de hidrocarbonetos aumenta de 260 °C para 280 °C mas há uma diminuição a 300 °C, o que está relacionado a reações de craqueamento.

Palavras-chave: desoxigenação; hidrotreatamento; diesel verde; fosfetos de níquel; peneiras moleculares.

DEOXYGENATION OF OLEIC ACID TO PRODUCE DIESEL-RANGE HYDROCARBONS OVER NICKEL PHOSPHIDES BIFUNCTIONAL CATALYSTS

Author: Mariana de Oliveira Camargo

Advisor: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; 5790, Colombo Ave., E-90 Building; ZIP 87020-9000 – Maringá – PR – Brazil, presented on February 17th, 2020.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effect of different supports on deoxygenation of oleic acid as a model compound to produce diesel-like hydrocarbons. Nickel phosphide was chosen as active phase and the molecular sieves used were USY, H-ZSM-5 and Al-SBA-15. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation and temperature programmed reduction of the metal phosphate precursors. The supports and the reduced catalysts were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS), temperature programmed reduction (TPR), X ray diffraction (XRD), small angle X ray scattering (SAXS), nitrogen physisorption, temperature programmed desorption of ammonia (TPD), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The deoxygenation runs were performed in an autoclave batch reactor operated at 260 °C, 280 °C, 300 °C, 50 bar of hydrogen for 6 h and using 50 g of oleic acid and 1.5 g of passivated catalyst. The catalysts exhibit different characteristics of reduction, acidity, textural properties and metallic dispersion, affecting their performance on hydrotreating of oleic acid. At 300 °C and 280 °C the catalyst Ni₂P/Al-SBA-15 exhibited the highest deoxygenation activity, followed by Ni₂P/H-ZSM-5 and Ni₂P/USY. The highest activity of Ni₂P/Al-SBA-15 is related to its mesoporous nature and its small phosphides crystallites. Regarding the zeolites, Ni₂P/H-ZSM-5 has higher deoxygenation activity due to its strong acidity and small phosphides crystallites. All the catalysts yield more C17 hydrocarbons than C18, therefore, decarboxylation and decarbonylation reactions prevail. Regarding the temperature effect, it was noted that the yield of hydrocarbons increases from 260 °C to 280 °C but there is a reduction at 300 °C, which is ascribed to cracking reactions.

Key words: deoxygenation; hydrotreating; green diesel; nickel phosphides; molecular sieves.

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 – Reações principais envolvidas na desoxigenação.....	24
Figura II.2 – Reações secundárias envolvidas na desoxigenação.....	25
Figura II.3 – Cisões α e β em ácidos graxos.	25
Figura II.4 – Sítios de Ni (1) tetraédrico e Ni (2) piramidal na cela unitária do Ni_2P	29
Figura II.5 – Rede da zeólita ZSM-5 (a) e sistema de canais (b).....	33
Figura II.6 – Construção da zeólita Y.....	33
Figura II.7 – Geração de sítios de Brønsted por troca iônica e calcinação.	36
Figura II.8 – Geração de sítios ácidos de Lewis por desidratação.....	36
Figura II.9 – Síntese da sílica mesoporosa ordenada SBA-15.....	37
Figura III.1 – Diagrama da unidade multipropósito de calcinação, redução e passivação.	41
Figura III.2 – Diagrama do módulo reacional com reator Parr e cilindro de amostragem.	45
Figura IV.1 – TPR dos catalisadores calcinados (a) $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{USY}$, (b) $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{H-ZSM-5}$, (c) $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{Al-SBA-15}$	50
Figura IV.2 – Difractogramas de raio X de amplo ângulo dos suportes e dos catalisadores reduzidos (a) USY, (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (c) H-ZSM-5, (d) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$, (e) Al-SBA-15 e (f) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ e fases (■) Ni_2P e (●) Ni_{12}P_5	52
Figura IV.3 – Difractogramas de raios X de baixo ângulo do suporte (a) Al-SBA-15 e do catalisador reduzido (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$	53
Figura IV.4 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio dos suportes e catalisadores reduzidos (a) e distribuição de tamanho de poros (b) dos catalisadores reduzidos.	54
Figura IV.5 – Perfil de acidez dos suportes e dos catalisadores reduzidos (a) USY, (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (c) H-ZSM-5, (d) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$, (e) Al-SBA-15 e (f) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$	56
Figura IV.6 – Micrografias dos suportes (a) USY, (b) H-ZSM-5 e (c) Al-SBA-15 com escalas em 200 nm, 20 nm e 100 nm, respectivamente.	59
Figura IV.7 – Micrografias dos catalisadores reduzidos (a) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ e (c) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ com escalas em 100 nm, 50 nm e 100 nm, respectivamente.	59
Figura IV.8 – Distribuição de tamanho de partículas dos cristalitos metálicos a partir das micrografias dos catalisadores reduzidos.....	60
Figura IV.9 – Espectros de FTIR com adsorção de piridina dos suportes (a) USY, (b) H-ZSM-5, (c) Al-SBA-15 e dos catalisadores reduzidos (d) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (e) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$, (f) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$	61
Figura IV.10 – Composição de hidrocarbonetos na desoxigenação com ácido oleico com diferentes catalisadores. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H_2 , massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.	63
Figura IV.11 – Efeito da temperatura no rendimento de hidrocarbonetos (C10-C18) na desoxigenação do ácido oleico com diferentes catalisadores. Condições reacionais: T = 260 °C,	

280 °C e 300 °C, P = 50 bar de H ₂ , massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.	65
Figura IV.12 – Efeito da temperatura no rendimento de hidrocarbonetos (a) C17, (b) C18, (c) C10-C16 e (d) na conversão nos catalisadores (■) Ni ₂ P/USY, (●) Ni ₂ P/H-ZSM-5 e (▲) Ni ₂ P/Al-SBA-15. Condições reacionais: T = 260 °C, 280 °C e 300 °C, P = 50 bar de H ₂ , massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.	66
Figura IV.13 – Perfil de concentração (% mássica) do (●) ácido oleico, (■) ácido esteárico, (▲) hidrocarbonetos C17 e (◆) hidrocarbonetos C18 em função do tempo com o catalisador Ni ₂ P/USY. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H ₂ , massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.	68
Figura IV.14 – Perfil de concentração (% mássica) do (●) ácido oleico, (■) ácido esteárico, (▲) hidrocarbonetos C17 e (◆) hidrocarbonetos C18 em função do tempo com o catalisador Ni ₂ P/H-ZSM-5. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H ₂ , massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.	68
Figura IV.15 – Perfil de concentração (% mássica) do (●) ácido oleico, (■) ácido esteárico, (▲) hidrocarbonetos C17 e (◆) hidrocarbonetos C18 em função do tempo com o catalisador Ni ₂ P/Al-SBA-15. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H ₂ , massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.	69
Figura IV.16 – Composição total de hidrocarbonetos (C10-C18) em função do tempo para os catalisadores (■) Ni ₂ P/USY, (●) Ni ₂ P/H-ZSM-5 e (▲) Ni ₂ P/Al-SBA-15 e (---) ajuste linear. ...	70
Figura IV.17 – Mecanismo proposto para a desoxigenação do ácido oleico com catalisadores Ni ₂ P/USY, Ni ₂ P/H-ZSM-5 e Ni ₂ P/Al-SBA-15.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 – Composição (% mássica) de ácidos graxos de óleos vegetais.	21
Tabela II.2 – Comparação entre diesel de petróleo, biodiesel e diesel verde.	22
Tabela II.3 – Tipos de catalisadores utilizados na desoxigenação.....	27
Tabela III.1 – Reações realizadas e condições operacionais.	45
Tabela III.2 – Tempo de retenção dos principais compostos da desoxigenação do ácido oleico.	47
Tabela IV.1 – Razão molar Si/Al e % mássica de Ni obtida pela EAA.	49
Tabela IV.2 – Dados da TPR dos catalisadores calcinados.	50
Tabela IV.3 – Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores.	53
Tabela IV.4 – Resultado da TPD dos suportes e dos catalisadores reduzidos.	56
Tabela IV.5 – Diâmetro dos cristalitos de fosfeto de níquel dos catalisadores reduzidos.	61
Tabela IV.6 – Velocidade específica global de reação obtida a 300 °C.	69

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

MFI: *Modernite Framework Inverted*

FAU: *Faujasite Framework*

ZSM-5: *Zocony Mobil Number 5*

H-ZSM-5: Zeólita ZSM-5 na forma protônica

USY: *Ultraestable Y Zeolite*/Zeólita Y ultraestável

H-USY: Zeólita USY na forma protônica

SBA-15: *Santa Barbara Amorphous Number 15*

SBA-16: *Santa Barbara Amorphous Number 16*

Al-SBA-15: Sílica ordenada mesoporosa SBA-15 com introdução de alumínio

H-Y: Zeólita Y na forma protônica

H- β : Zeólita β na forma protônica

H-ZSM-22: Zeólita ZSM-22 na forma protônica

H-ZSM-12: Zeólita ZSM-12 na forma protônica

KIT-6: *Korea Advanced Institute of Science and Technology Number 16*

MCM-41: *Mobil Composition of Matter Number 41*

MCM-48: *Mobil Composition of Matter Number 48*

SAPO-11: *Silica Aluminium Phosphorous Oxygen Number 11*

P123: Direcionador de estrutura copolímero tribloco

OE: Óxido de etileno

OP: Óxido de propileno

TEOS: Tetraetilortosilicato

XRD/DRX: *X Ray Diffraction*/Difração de Raios X

SAXS: *Small Angle X Ray Scattering*/Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

AAS/EAA: *Atomic Absorption Spectroscopy*/Espectroscopia de Absorção Atômica

TPD: *Temperature Programmed Desorption*/Dessorção a Temperatura Programada

TPR: *Temperature Programmed Reduction*/Redução a Temperatura Programada

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*/Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

TEM/MET: *Transmission Electron Microscopy*/Microscopia Eletrônica de Transmissão

BET: Método Brunauer-Emmett-Teller

BJH: Método Barrett-Joyner-Halenda

FID: *Flame Ionization Detector*/Detector por Ionização em Chama

wt %: Porcentagem mássica do metal na amostra

C: Concentração do metal obtida no equipamento (ppm)

V: Volume utilizado na solução de digestão da amostra (L)

f: Fator de diluição (adimensional)

m: Massa de amostra a ser digerida (mg)

d: Diâmetro médio dos cristalitos metálicos (nm)

K: Constante de Scherrer

λ : Comprimento de onda dos raios X (nm)

β : Largura a meia altura (rad)

θ : Ângulo de Bragg (°)

X: Conversão de ácido oleico

n_A : % mássica de ácido oleico final

n_{A0} : % mássica de ácido oleico inicial

k: Velocidade específica global de reação (min^{-1})

r_A : Velocidade global de reação de produção de hidrocarbonetos (min^{-1})

SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO.....	17
II.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
II.1	Óleos Vegetais para Produção de Combustíveis.....	20
II.2	Desoxigenação	23
II.2.1	Catalisadores Utilizados na Desoxigenação	26
II.2.2	A Fase Ativa Fosfeto de Níquel.....	28
II.2.3	Os Suportes	29
II.2.4	Efeito do Suporte	30
II.3	Zeólitas.....	31
II.3.1	Zeólita ZSM-5.....	32
II.3.2	Zeólita Y	33
II.3.3	Zeólita Y Ultraestável (USY)	34
II.3.4	Acidez em Zeólitas	35
II.4	Sílicas Ordenadas Mesoporosas	36
II.4.1	SBA-15	36
III.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
III.1	Síntese dos Catalisadores	39
III.1.1	Síntese da Al-SBA-15.....	39
III.1.2	Impregnação dos Suportes	40
III.1.3	Redução <i>ex situ</i> e Passivação do Catalisadores	40
III.2	Caracterização dos Catalisadores.....	41
III.2.1	Espectrometria de Absorção Atômica	41
III.2.2	Redução a Temperatura Programada.....	42
III.2.3	Difração de Raios X.....	42
III.2.4	Fisissorção de Nitrogênio	43
III.2.5	Dessorção de Amônia a Temperatura Programada.....	43
III.2.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão	43
III.2.7	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	44

III.3	Ensaio Reacional	44
III.3.1	Preparação das Amostras Líquidas	46
III.3.2	Quantificação dos Produtos	46
III.3.3	Estudo Cinético	47
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
IV.1	Caracterização dos Catalisadores	49
IV.1.1	Espectrometria de Absorção Atômica	49
IV.1.2	Redução a Temperatura Programada	49
IV.1.3	Difração de Raios X	51
IV.1.4	Fisissorção de Nitrogênio	53
IV.1.5	Dessorção de Amônia a Temperatura Programada	55
IV.1.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão	58
IV.1.7	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	61
IV.2	Ensaio Reacional	62
IV.2.1	Efeito do Suporte	62
IV.2.2	Efeito da Temperatura	64
IV.2.3	Estudo Cinético	67
IV.2.4	Mecanismo Proposto	70
V.	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS	73

I. INTRODUÇÃO

O consumo energético global tem aumento constantemente devido a fatores como melhoria na qualidade de vida, crescimento populacional, industrialização e desenvolvimento de países emergentes (LEE; SPEIGHT; LOYALKA, 2007). A energia tem um papel significativo no desenvolvimento humano e social. Contudo, o crescimento populacional acelerado e o progresso econômico só aumentam a disparidade entre demanda energética e limitação de reservas de combustíveis fósseis (YANG; CHEN; SHI, 2013). Aliado a isso, atualmente a energia é proveniente majoritariamente de fontes não renováveis, como petróleo, gás natural e carvão (STEPACHEVA et al., 2016). Não obstante, o uso excessivo de combustíveis fósseis desde a revolução industrial causou escassez nas reservas de combustíveis e impacto ambiental negativo, como o aquecimento global (LEE et al., 2016a).

A demanda de combustíveis é fortemente influenciada pela sua aplicação, localização, custo, impactos ambientais, socioeconômicos e políticos. Um estudo sobre consumo de energia global no período de 1980 a 2003 mostrou que as energias renovável e nuclear apresentaram rápido crescimento, indicando grande potencial como fontes no mercado de energia. Essas duas fontes energéticas mostram-se promissoras como combustíveis alternativos que eventualmente podem substituir e suplementar o uso de combustíveis convencionais (LEE; SPEIGHT; LOYALKA, 2007).

O declínio de reservas de combustíveis fósseis, o aumento da demanda energética por países emergentes, as mudanças climáticas e a maior preocupação ambiental e política impulsionam a busca por fontes de energia alternativas. Os combustíveis renováveis emitem menos gases estufa e a emissão de CO₂ é baixa, uma vez que há consumo de CO₂ na geração de biomassa renovável (HUBER; CORMA, 2007; LEE; SPEIGHT; LOYALKA, 2007; LEE et al., 2013).

Uma fonte de energia renovável importante e que tem recebido atenção ultimamente é a biomassa (LIU et al., 2015), a qual pode ser derivada de polissacarídeos, lignina e triacilglicerídeos (PENG et al., 2012). Biomassa é qualquer fonte de carbono abundante, barata e renovável (HUBER; CORMA, 2007), com potencial para produção em massa e em um período de tempo curto (KO et al., 2012). A biomassa derivada de óleos vegetais destaca-se, devido à sua alta densidade energética e à sua similaridade estrutural com combustíveis convencionais derivados do petróleo (GOSSELINK et al., 2013).

O diesel verde é um combustível renovável que pode ser obtido pela transformação de óleos vegetais e gorduras (YANG; CHEN; SHI, 2013). O processo de desoxigenação envolve a reação de óleos vegetais sob a presença de hidrogênio e a retirada do oxigênio ocorre na forma de H₂O, CO₂ e CO, produzindo alcanos e alcenos de cadeia longa (MADSEN et al., 2011; STEPACHEVA et al., 2016). Existem poucos estudos sobre desoxigenação de óleos vegetais, embora este processo seja adequado para integração de refino de petróleo e este já seja

comercializado industrialmente, sendo a Neste Oil pioneira nesse campo (MADSEN et al., 2011; GOSSELINK et al., 2013; STEPACHEVA et al., 2016).

A desoxigenação apresenta inúmeras vantagens quando comparada com outros processos envolvendo a transformação de biomassa para a produção de combustíveis. A capacidade de remoção de oxigênio é superior ao do craqueamento catalítico (LEE et al., 2016b) e o processo é mais seletivo (GOSSELINK et al., 2013). Outro ponto positivo é que a desoxigenação utiliza os mesmos tipos de catalisadores usados na dessulfurização, que é um processo bem estabelecido (KO et al., 2012). Além do mais, quando comparado com a transesterificação, o hidrotratamento possui maior flexibilidade de matéria-prima (HUBER; CORMA, 2007).

Adicionalmente, a importância da desoxigenação mostra-se na sua aplicação na produção de químicos. A biomassa lignocelulósica pode ser convertida em bio-óleo por processos como pirólise, gaseificação e liquefação (LI; WANG; CHEN, 2011). Além do mais, o óleo de pirólise obtido a partir de lignina produz muitos compostos fenólicos que estão na faixa da gasolina (ZHAO; CAMAIONI; LERCHER, 2012). Entretanto, esse bio-óleo não pode ser usado diretamente como combustível, pois este possui alta quantidade de oxigênio, resultando em baixo poder calorífico, alta viscosidade, instabilidade térmica e química e imiscibilidade com combustíveis convencionais. O melhoramento do bio-óleo é uma alternativa para a produção de combustíveis líquidos sustentáveis (LI; WANG; CHEN, 2011; ZHU et al., 2011; LEE et al., 2015) e também para a manufatura de químicos (HEWER et al., 2018). Deve-se ressaltar que embora a adição de aromáticos no diesel e na gasolina seja limitada, a produção de aromáticos derivados de lignina é um processo economicamente vantajoso (ZHU et al., 2011).

Catalisadores de fosfeto de níquel destacam-se em reações de desoxigenação devido às inúmeras vantagens que estes apresentam, como alta atividade em reações de hidrotratamento (desoxigenação, desnitrificação e dessulfurização), atividade comparável ao dos metais nobres, preço reduzido e menor propensão a reações indesejadas como hidrogenólise da ligação C-C e metanação quando comparados com metais não nobres. Em particular, o uso do fosfeto de níquel (Ni_2P) mostra-se vantajoso, uma vez que a literatura aborda sua atividade superior no hidrotratamento quando comparada com a de outros fosfetos metálicos, como Co_2P , Fe_2P , WP e MoP (GONÇALVES et al., 2017; PHAM et al., 2019). Além disso, sabe-se que o tipo de suporte do catalisador influencia a distribuição de produtos no hidrotratamento. No entanto, existem poucos trabalhos que estudam o efeito do suporte na performance de catalisadores de fosfeto de níquel na desoxigenação de moléculas modelo (GONÇALVES et al., 2017).

O propósito deste trabalho consiste em avaliar a influência dos suportes em catalisadores bifuncionais de fosfeto de níquel suportado em diferentes estruturas visando à produção de hidrocarbonetos a partir de uma molécula modelo, o ácido oleico. O objetivo geral deste trabalho pode ser expandido de acordo com os seguintes objetivos específicos:

- a) Caracterizar zeólitas e peneiras moleculares mesoporosas comerciais e/ou sintéticas que apresentam aplicação como suportes de catalisadores bifuncionais;
- b) Sintetizar catalisadores de fosfeto de níquel suportados em zeólitas e peneiras moleculares por meio da impregnação incipiente e posterior redução a temperatura programada e caracterizar os catalisadores resultantes;
- c) Conduzir ensaios reacionais em um reator batelada para avaliar o desempenho dos catalisadores na desoxigenação do ácido oleico, avaliando a conversão de ácido oleico, e o rendimento em hidrocarbonetos;
- d) Avaliar o efeito da estrutura dos catalisadores no rendimento em hidrocarbonetos na faixa do diesel;
- e) Avaliar a influência da temperatura nas reações de desoxigenação de modo a obter os parâmetros cinéticos como a velocidade específica global de reação e energia de ativação aparente.

II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Óleos Vegetais para Produção de Combustíveis

O principal atrativo do uso da biomassa é que esta é uma fonte renovável, o que garante o não esgotamento desse recurso. Biomassa é definida como qualquer material de origem biológica que pode ser utilizada como fonte primária de energia. A biomassa adequada para aplicações de produção de energia e processamento industrial pode ser classificada em óleos vegetais, lignoceluloses ou carboidratos como açúcares e amidos (LEE; SPEIGHT; LOYALKA, 2007).

Uma matéria-prima adequada para a conversão de combustíveis precisa ser abundante e de custo reduzido (HUBER; CORMA, 2007). Outros fatores devem ser levados em consideração na escolha da biomassa para uso em escala industrial, como disponibilidade, sustentabilidade ambiental, fatores sociais e socioeconômicos e potenciais problemas (LEE; SPEIGHT; LOYALKA, 2007). O custo da biomassa geralmente é dado pela seguinte ordem: biomassa lignocelulósica < amilácea < derivada de triacilglicerídeos. Já o custo de processamento segue a ordem: biomassa celulósica > amilácea > derivada de triacilglicerídeos. Comparando a biomassa contendo triacilglicerídeos e a biomassa lignocelulósica para a produção de combustíveis líquidos, a primeira é mais fácil de processar uma vez que triacilglicerídeos possuem alto conteúdo energético e uma menor quantidade de oxigênio (HUBER; CORMA, 2007).

Óleos vegetais representam um papel importante na busca por combustíveis renováveis devido à similaridade estrutural com combustíveis provenientes do petróleo e à alta densidade energética, devido ao alto número de carbonos na cadeia e portanto ao alto poder calorífico (SNARE et al., 2008). As culturas com maior potencial para a produção de combustíveis são girassol, cártamo, soja, algodão, colza, canola, milho e amendoim (HUBER; CORMA, 2007). A composição depende da sua origem, mas geralmente consiste em triacilglicerídeos, os quais são formados por uma cadeia de glicerol com três ácidos graxos e ácidos graxos livres. A Tabela II.1 mostra a composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais, e percebe-se que os ácidos oleico e linoleico são os mais comuns em óleos vegetais (YANG et al., 2013). Além do mais, óleos vegetais representam um grande potencial na produção de combustíveis líquidos pois os hidrocarbonetos produzidos possuem cadeia na faixa do diesel (HUBER; CORMA, 2007; GOSSELINK et al., 2013; HOLLAK et al., 2013; YANG et al., 2013).

No entanto, fontes de óleos vegetais não podem ser utilizadas diretamente como combustíveis devido à alta quantidade de oxigênio, à alta acidez, corrosividade, viscosidade, reatividade e baixa volatilidade. Outros problemas incluem danos ao motor como deposição de coque no injetor e espessamento do lubrificante (GOSSELINK et al., 2013; HOLLAK et al., 2013). Outra desvantagem que surge da utilização de óleos vegetais é que a maioria é comestível, gerando um dilema entre produção de combustíveis e de alimentos. Outro impacto negativo que surge é a competição com produção de alimentos e uso de terras quando óleos vegetais são usados para outros propósitos além do fim alimentício. Assim há um problema

ético, uma vez que há 870 milhões de pessoas no mundo sofrendo de desnutrição crônica (GOSSELINK et al., 2013).

Tabela II.1 – Composição (% mássica) de ácidos graxos de óleos vegetais.

Ácido graxo		Palma	Amendoim	Colza	Soja	Girassol	Milho
Láurico	C12:0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mistúrico	C14:0	0,7	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmítico	C16:0	36,7	8,0	4,9	11,3	6,2	6,5
Palmitoleico	C16:1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,6
Estearico	C18:0	6,6	1,8	1,6	3,6	3,7	1,4
Oleico	C18:1	46,1	53,3	33,0	24,9	25,2	65,6
Linoleico	C18:2	8,6	28,4	20,4	53,0	63,1	25,2
Linolênico	C18:3	0,3	0,3	7,9	6,1	0,2	0,1
Aracdônico	C20:0	0,4	0,9	0,0	0,3	0,3	0,1
Gadoleico	C20:1	0,2	2,4	9,3	0,3	0,2	0,1
Beenico	C22:0	0,1	3,0	0,0	0,0	0,7	0,0
Erúcico	C22:1	0,0	0,0	23,0	0,3	0,1	0,1
Lignocérico	C24:0	0,1	1,8	0,0	0,1	0,2	0,1
Nervônico	C24:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Fonte: Adaptado de Ramos et al. (2009)

Uma alternativa é a utilização de óleos provenientes de culturas não comestíveis, como óleo derivado de microalgas, óleo de pinhão manso e óleo de nabo de forrageiro. O óleo derivado de microalgas é uma alternativa auspiciosa, uma vez que este possui um alto conteúdo de triacilglicerídeos, crescimento muito rápido quando comparado com culturas terrestres e não há competição entre produção de alimentos e produção de combustíveis (PENG et al., 2012). Outra solução é o uso de óleo de cozinha usado e gordura de esgoto (HUBER; CORMA, 2007; GOSSELINK et al., 2013).

A utilização de óleos vegetais como combustíveis pode ser feita aliada a um processo de melhoramento de modo a produzir combustíveis similares a combustíveis derivados de petróleo e compatíveis com motores a diesel. Algumas abordagens incluem o craqueamento, a transesterificação e a desoxigenação (GOSSELINK et al., 2013). De modo a comparar a qualidade dos combustíveis produzidos pela transesterificação e desoxigenação, a Tabela II.2 mostra algumas características do diesel de petróleo, do biodiesel e do diesel verde. O diesel verde possui características similares ao diesel convencional, mostrado pela faixa de ponto de ebulição, e apresenta vantagens como número cetano alto e baixa densidade (STEPACHEVA et al., 2016). Apesar do biodiesel possuir um número cetano adequado e lubrificidade superior ao

diesel convencional, sua principal desvantagem é o baixo poder calorífico, propriedades a frio ruins e baixa estabilidade (MAHER; BRESSLER, 2007).

Tabela II.2 – Comparação entre diesel de petróleo, biodiesel e diesel verde.

Indicadores	Diesel de petróleo	Biodiesel	Diesel verde
Quantidade de oxigênio (%)	0	11	0
Gravidade específica	0,84	0,88	0,78
Quantidade de enxofre (ppm)	< 10	< 1	< 1
Poder calorífico (MJ/kg)	43	38	44
Ponto de névoa (°C)	-5	-5 a +15	-30 a -10
Número cetano	40	50-60	70-90
Lubricidade	Razoável	Boa	Razoável
Estabilidade	Razoável	Baixa	Razoável

Fonte: Adaptado de Stepacheva et al. (2016)

A pirólise térmica envolve craqueamento térmico sob condições severas e na ausência de oxigênio e rearranjo das moléculas fragmentadas, resultando no bio-óleo (WANG; MALE; WANG, 2013). Algumas matérias-primas utilizadas na pirólise são fontes de triacilglicerídeos e de biomassa lignocelulósica, resultando em bio-óleos com características completamente diferentes. O craqueamento térmico apresenta vantagens, uma vez que o produto tem composição similar ao diesel e a tecnologia é similar ao do hidrocessamento, que já é consolidada industrialmente. O craqueamento na presença de catalisadores geralmente usa metais de transição ou peneiras moleculares, resultando em produtos na faixa do diesel e aromáticos, respectivamente (MAHER; BRESSLER, 2007). O craqueamento resulta em decomposição térmica ou catalítica dos triacilglicerídeos, produzindo alcanos e alcenos de cadeia curta (C₁-C₁₄) e ácidos graxos. No entanto, esse processo é pouco seletivo, formando hidrocarbonetos com uma larga dispersão de tamanho de cadeia e também formando oxigenados. Outra desvantagem é a perda de carbono, devido à quebra da cadeia, e a diminuição do conteúdo energético do combustível produzido. Portanto, o craqueamento não é um processo tão vantajoso para a produção de combustíveis verdes a partir de óleos vegetais (GOSSELINK et al., 2013; STEPACHEVA et al., 2016).

A transesterificação é um processo já consolidado industrialmente (MADSEN et al., 2011) que utiliza óleos e/ou gorduras combinado com metanol ou etanol para produzir biodiesel, o qual é constituído de ésteres metílicos de ácidos graxos ou ésteres etílicos de ácidos graxos, respectivamente (PENG et al., 2012). A matéria-prima mais conveniente para esse processo é o óleo vegetal refinado, que possui uma baixa quantidade de ácidos graxos livres, o que evita a produção de sabão (MADSEN et al., 2011). Essa reação indesejada ocorre uma vez que os catalisadores mais empregados são bases como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

Embora o biodiesel possua número cetano alto e queima limpa, a alta quantidade de oxigênio, instabilidade química e térmica e propriedades a frio ruins dificultam sua aplicação como combustível (STEPACHEVA et al., 2016). Outras desvantagens incluem alta viscosidade, baixa volatilidade (HUBER; CORMA, 2007), corrosividade (PAN et al., 2016), aumento de emissões de NO_x (MAHER; BRESSLER, 2007), dependência da matéria-prima (MADSEN et al., 2011) e uso de quantidades significativas de catalisadores homogêneos, a qual encarece o processo (GOSSELINK et al., 2013). Outro impacto negativo é a utilização de grandes quantidades de bases como catalisadores homogêneos, que encarecem e dificultam os processos de separação e de tratamento de efluentes e, portanto, inviabilizam a transesterificação como abordagem de melhoria de combustíveis (MADSEN et al., 2011; KO et al., 2012; GOSSELINK et al., 2013).

II.2 Desoxigenação

Hidrotratamento é um processo catalítico utilizado no refino de petróleo que envolve a remoção de enxofre (dessulfurização), de nitrogênio (desnitrogenação), de oxigênio (desoxigenação), de cloro e de alguns metais sob a presença de hidrogênio. Geralmente os catalisadores não são seletivos para os heteroátomos (DAWES et al., 2015). Esse processo satura olefinas (insaturados) e aromáticos contidos no petróleo, produzindo hidrocarbonetos estáveis e portanto um combustível de alto conteúdo energético (FAHIM; ALSAHHAF; ELKILANI, 2010; WANG; MALE; WANG, 2013; CHENG et al., 2016).

O diesel produzido pela desoxigenação é uma boa alternativa ao diesel derivado de petróleo, mostrada pelo alto número cetano, de 85-99, superior ao diesel comum com número cetano 45-55 (PATTANAIK; MISRA, 2017). Além do mais, há um aumento do conteúdo energético do óleo vegetal após a desoxigenação, resultado da remoção de água e de oxigênio da estrutura do ácido graxo. Outras vantagens incluem baixa viscosidade, ausência de oxigênio e lubricidade superior (PATTANAIK; MISRA, 2017). A dessulfurização recebe mais atenção se comparada com a desoxigenação, devido à baixa quantidade de oxigênio no petróleo. Mas há uma mudança nessa tendência devido à aplicação da desoxigenação de bio-óleos (WANG; MALE; WANG, 2013) e de óleos vegetais.

Desoxigenação é um processo catalítico que envolve a remoção de oxigênio sob a presença de hidrogênio. Esta tecnologia é promissora para a produção de diesel verde a partir de fontes de triacilglicerídeos porque oferece inúmeras vantagens (GOSSELINK et al., 2013). Sua capacidade de remoção de oxigênio é superior ao do craqueamento catalítico e a operação a altas pressões desfavorece a formação de coque no catalisador (LEE et al., 2016b). Outra vantagem é que a tecnologia já é consolidada industrialmente, uma vez que a desoxigenação utiliza o processo e os catalisadores usados na dessulfurização, que é um processo bem estabelecido para combustíveis convencionais (KO et al., 2012).

Quando comparada com a transesterificação, o hidrotratamento possui maior flexibilidade de matéria-prima (HUBER; CORMA, 2007). Muitas empresas têm focado no desenvolvimento da desoxigenação, como a Neste Oil, a Petrobrás, a SK-Innovation e a UOP/Eni. A Nest Oil foi pioneira na comercialização, produzindo o diesel NExBTL a partir de fontes de óleos vegetais. Deve-se ressaltar que apesar de promissor, a principal desvantagem deste processo é a alta demanda de hidrogênio, que geralmente é produzido a partir de fontes não renováveis (KO et al., 2012; GOSSELINK et al., 2013). Portanto, se a utilização de fontes renováveis representa um avanço no quesito ambiental, a utilização de hidrogênio representa um retrocesso.

A desoxigenação tem como objetivo remover o oxigênio de um composto e as principais reações envolvidas são a descarbonilação, a descarboxilação e a hidrodesoxigenação do ácido graxo, ilustradas na Figura II.1. Primeiro, o triacilglicerídeo é saturado e em seguida este forma ácidos graxos por meio da eliminação β (WANG et al., 2020). A descarbonilação indireta gera um alcano (parafina) e a descarbonilação direta gera um alceno (olefina) e cujo os produtos gasosos são monóxido de carbono e água, enquanto a descarboxilação gera um alcano e dióxido de carbono. Ambas reações produzem hidrocarbonetos com um carbono a menos que o ácido graxo de partida. Já a hidrodesoxigenação remove o oxigênio, produzindo água e um alcano com o mesmo número de carbonos que o ácido graxo inicial (SNÅRE et al., 2006; HOLLAK et al., 2013; STEPACHEVA et al., 2016). Além do mais, produtos intermediários incluem ácidos, ésteres, álcoois, aldeídos e cetonas (HOLLAK et al., 2013; PHAM et al., 2019). O consumo de gás hidrogênio nessas reações segue a seguinte ordem: descarboxilação/descarbonilação direta < descarbonilação indireta < hidrodesoxigenação (LIU et al., 2015), se não ocorrer metanação (PAN et al., 2016).

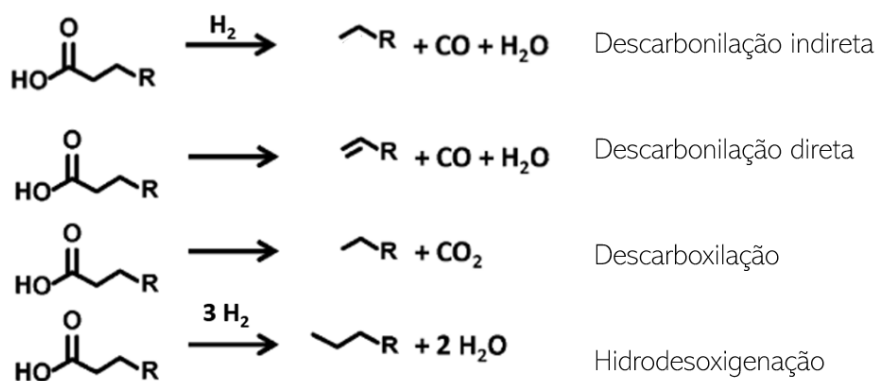


Figura II.1 – Reações principais envolvidas na desoxigenação.

Fonte: Adaptado de Snåre et al. (2006) e Hollak et al. (2013)

Outras reações envolvem a hidrogenação, a reação de deslocamento gás-água (GOSSELINK et al., 2013), a metanação (VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017),

craqueamento e a isomerização (KO et al., 2012). A Figura II.2 resume algumas reações secundárias envolvidas na desoxigenação. A hidrogenação de ligações C=C envolve a adição de hidrogênio sem a quebra de ligações, como por exemplo a hidrogenação de ácido oleico (insaturado) formando ácido esteárico (saturado). Já na reação de deslocamento gás-água, água e monóxido de carbonos reagem formando hidrogênio e dióxido de carbono (GOSSELINK et al., 2013). O CO e CO₂ produzidos pela descarbonilação e descarboxilação, respectivamente, podem formar metano (VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017).

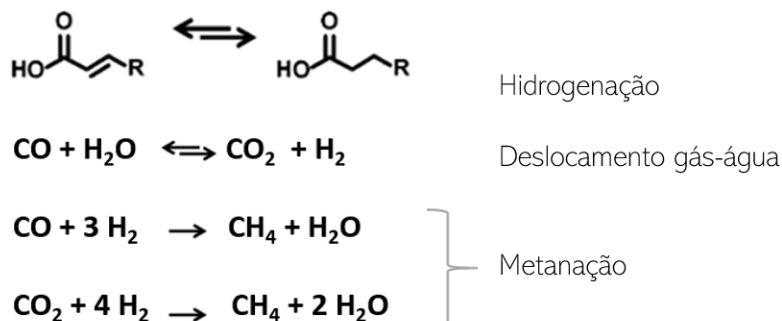


Figura II.2 – Reações secundárias envolvidas na desoxigenação.

Fonte: Adaptado de Gosselink et al. (2013) e Vásquez, Silva e Castillo (2017)

O craqueamento envolve a quebra de ligações C-C em compostos de cadeia mais curta (ALVAREZ-GALVAN; CAMPOS-MARTIN; FIERRO, 2019). É provável que os ácidos produzidos no hidrotratamento catalisam as reações de isomerização e craqueamento, produzindo alcanos mais leves e também isômeros (HUBER; CORMA, 2007). O oxigênio pode ser removido da cadeia de ácido graxo por craqueamento formando ácidos e alcanos mais leves e intermediários oxigenados (YANG et al., 2013). Devido ao efeito eletrofílico da carboxila, a cisão da cadeia do ácido graxo segue a teoria do carbônio, cujos carbonos nas posições α e β são os mais ativos. Portanto, um ácido graxo com 18 carbonos gera hidrocarbonetos com 16 e 15 carbonos devido às cisões α e β , respectivamente. Um esquema representando a cisão em ácidos graxos é mostrado na Figura II.3.

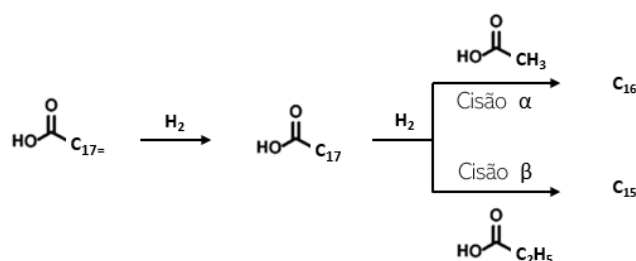


Figura II.3 – Cisões α e β em ácidos graxos.

Fonte: Adaptado de Yang et al. (2013)

A temperatura é um fator que tem grande influência nesse conjunto de reações. Altas temperaturas favorecem as reações de acordo com a seguinte ordem: cisão α/β > descarbonilação/descarboxilação > hidrodeseoxigenação (YANG et al., 2013). Isso mostra que temperaturas altas favorecem a remoção de oxigênio, no entanto há uma diminuição no rendimento em diesel, pois o craqueamento também é favorecido (ALVAREZ-GALVAN; CAMPOS-MARTIN; FIERRO, 2019). Com relação ao efeito de temperatura entre a descarbonilação e decarboxilação, alguns estudos mostraram que a primeira é favorecida a baixas temperaturas (< 300 °C), enquanto a última prevalece a altas temperaturas (ASOMANING; MUSSONE; BRESSLER, 2014; PHAM et al., 2019).

Os hidrocarbonetos desejados podem ser favorecidos utilizando-se condições específicas. A faixa da gasolina, do diesel de aviação e do diesel comum correspondem às faixas de hidrocarbonetos de C₅-C₁₀, C₉-C₁₅ e C₁₅-C₂₅, respectivamente (SILVA et al., 2016). Se o produto desejado é o diesel, devem-se minimizar reações de isomerização e craqueamento, uma vez que hidrocarbonetos de cadeia longa, saturados e sem ramificações são apropriados para a síntese de combustíveis a diesel (MAHER; BRESSLER, 2007). Por outro lado, se o produto desejado é diesel de aviação, reações de isomerização devem ser conduzidas (HUBER; CORMA, 2007).

Geralmente, estudos de desoxigenação utilizam moléculas modelos ao invés de matérias-primas compostas por triacilglicerídeos. Moléculas modelo de ácidos graxos de cadeia longa (C₁₆-C₂₂), ésteres de ácido graxos e triacilglicerídeos são apropriados para esses estudos devido à sua similaridade estrutural com óleos vegetais (GOSSELINK et al., 2013; LIU et al., 2015), sendo cruciais para estabelecer condições de processamento ideais (ZHU et al., 2011). O uso de ácido oleico como molécula modelo apresenta-se vantajoso, uma vez que os ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais contêm 18 carbonos, como o ácido oleico (C₁₈:1) e o ácido linoleico (C₁₈:2) (YANG et al., 2013).

II.2.1 Catalisadores Utilizados na Desoxigenação

Diferentes tipos de catalisadores com diversas fases ativas, promotores e suportes têm sido estudados em reações de desoxigenação (WANG; MALE; WANG, 2013), alguns dos quais estão resumidos na Tabela II.3. A desoxigenação requer a utilização de catalisadores bifuncionais, ou seja, que possuem sítios metálicos (hidrogenação) e sítios ativos ácidos (desoxigenação) (LEE et al., 2012, 2016a, 2016b). A literatura mostra que geralmente a utilização de catalisadores metálicos do grupo 10 (Ni, Pd, Pt) favorece as reações de decarboxilação e descarbonilação. Por outro lado, catalisadores de metais sulfetados e óxidos metálicos favorecem a hidrodeseoxigenação (GOSSELINK et al., 2013; SHI et al., 2013).

Catalisadores sulfetados contendo uma mistura de metais, como Ni, Mo, W e Co suportados em SiO₂, γ -Al₂O₃ e MgO têm sido usado na desoxigenação devido à sua alta atividade (CHENG et al., 2016; SHAHINUZZAMAN; YAAKOB; AHMED, 2017). No entanto,

a lixiviação do enxofre devido à oxidação da fase ativa resulta na desativação do catalisador. Para melhorar a estabilidade dos catalisadores são utilizados reagentes contendo enxofre, como ácido sulfídrico, dissulfeto de carbono e dimetil dissulfeto os quais contaminam o produto com enxofre (HOLLAK et al., 2013; YANG; CHEN; SHI, 2013; SHAHINUZZAMAN; YAAKOB; AHMED, 2017) e aumentam o custo de melhoramento do combustível (CHENG et al., 2016). Além disso, a presença de compostos contendo enxofre diminui a taxa de desoxigenação devido à adsorção competitiva de compostos contendo oxigênio e enxofre (HORÁČEK et al., 2013).

Tabela II.3 – Tipos de catalisadores utilizados na desoxigenação.

Categoria	Catalisadores
Sulfetos de molibdênio	MoS ₂ , Ni-MoS ₂ e Co-MoS ₂ mássicos ou suportados
Metais nobres	Ru, Rh, Pd, Pt, Re, Pt-Rh, Pd-Rh, Pd-Cu, Pd-Fe, Pt-Re suportados; Ru-Mo; Ru, Pt, Rh em nanopartículas
Metais de transição	Cu, Ni, Ni-Cu suportados, e Ni-Fe e Ni Raney
Fosfetos metálicos	Ni ₂ P, MoP, NiMoP, CoMoP, Fe ₂ P, WP e RuP
Outros metais	Ni-Mo-B mássico, nitretos (Mo ₂ N) e carbetos (Mo ₂ C) suportados; óxidos de molibdênio suportados MoO ₂ , MoO ₃
Catalisadores bifuncionais	Metais nobres ou metais de transição com soluções ácidas aquosas como CH ₃ COOH, H ₃ PO ₄ , e Nafion ou sólidos ácidos como H-ZSM-5, H-β, H-Y, zircônia sulfatada e Nafion suportado; metais como Pt, Pd e Ni suportados em sólidos ácidos como H-ZSM-5, H-β, H-Y e sais ácidos mássicos

Fonte: Adaptado de Wang, Male e Wang (2013)

Metais nobres como Pt, Pd, Ru e Rh mostram alta atividade catalítica em reações de desoxigenação. Esses catalisadores são ativos a temperaturas mais amenas, o que pode prevenir reações que resultam na formação de coque e como consequência desativação do catalisador (CHENG et al., 2016). No entanto, a principal desvantagem do uso de metais nobres é sua escassez e alto custo (HOLLAK et al., 2013), inviabilizando sua utilização em escala industrial.

Uma alternativa são metais de transição, que também apresentam boa atividade catalítica. Além disso, não possuem custo elevado e não necessitam de compostos de enxofre para sua ativação. Exemplos incluem catalisadores de MoNi, NiCu, NiFe (CHENG et al., 2016). O Ni é uma fase ativa promissora, fato que pode ser mostrado pela seguinte ordem de atividade: Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Ru > Os (LIU et al., 2015). No entanto, a literatura também mostra que catalisadores a base de Ni geram mais produtos craqueados, o que é indesejável pelo maior consumo de hidrogênio, e também no caso de produção de diesel (SHI et al., 2013; YANG; CHEN; SHI, 2013).

II.2.2 A Fase Ativa Fosfeto de Níquel

Carbetos, nitretos e fosfetos têm ganhado muito interesse nas reações de melhoramento de combustíveis (CHENG et al., 2016). Quando comparados a metais não nobres, os metais de transição de fosfetos são menos suscetíveis a reações secundárias como hidrogenólise da ligação C-C e metanação. A alta performance destes é atribuída ao fósforo, que proporciona efeitos eletrônicos e de geometria nos sítios metálicos (SHI et al., 2013; GONÇALVES et al., 2017). Um estudo de Phimsen et al. (2017) avaliou catalisadores de carbetos de níquel, fosfeto de níquel e sulfeto de níquel na desoxigenação de óleo extraído de grãos de café a 400 °C, 40 bar de hidrogênio e em 2 h de reação. Foi obtida conversão de 77,4 % e 78,9 % para o fosfeto e o carbetos, respectivamente, porém, este último obteve baixo rendimento em diesel, devido à sua maior atividade de craqueamento (PHIMSEN et al., 2017).

Dentre alguns fosfetos como Ni_2P , Co_2P , Fe_2P , WP e MoP, o Ni_2P mostrou maior atividade catalítica na hidrodessoxigenação e melhor estabilidade (WANG; MALE; WANG, 2013; HELLINGER et al., 2015; GONÇALVES et al., 2017). No entanto, a síntese de fosfeto de níquel envolve a redução de fosfato de níquel a altas temperaturas (≥ 650 °C), uma desvantagem em relação a outros catalisadores empregados no hidrotreatamento (KORÁNYI et al., 2008; FEITOSA et al., 2016).

Catalisadores de fosfetos de metais de transição são bifuncionais, apresentando função ácida e metálica (SHI et al., 2013; GONÇALVES et al., 2017). Estes apresentam tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis, que são ativos em diferentes reações envolvidas na desoxigenação. O metal de transição desenvolve uma pequena carga positiva devido à deficiência de elétrons ($\text{Ni}^{\delta+}$), o qual funciona como sítio de Lewis em reações como hidrogenação, hidrogenólise e demetilação. Já os sítios de Brønsted encontram-se nos grupos P-OH, que são formado devido à presença de espécies de P (ALVAREZ-GALVAN; CAMPOS-MARTIN; FIERRO, 2019).

Quando comparado com Ni, o fosfeto de Ni é menos ativo na metanação e no craqueamento (YANG; CHEN; SHI, 2013; KOIKE et al., 2016), o que pode ser explicado pelos efeitos eletrônico e geométrico do fósforo (YANG; CHEN; SHI, 2013). Além do mais, este é mais seletivo à isomerização e consome menos hidrogênio quando comparado ao níquel (ZARCHIN et al., 2015). Outras propriedades do fosfeto de níquel incluem partículas globulares ao invés de dispostas em camadas, promovendo sítios mais expostos que catalisadores sulfetados (YANG; CHEN; SHI, 2013).

Estudos de desoxigenação com o fosfeto de níquel mostraram que sua alta atividade catalítica está associada com a estrutura do seu cristal e com propriedades superficiais como densidade eletrônica e efeito ligante. A estrutura cristalina do Ni_2P é ortorrômbica (GONÇALVES et al., 2017), e é constituída por dois tipos de sítios de Ni, ilustrados na Figura II.4: Ni (1) tetraédrico e Ni (2) piramidal, ligados a 4 e 5 átomos de P, respectivamente. A proporção de Ni (2) aumenta com a diminuição do tamanho de partícula do Ni_2P . Além disso,

estudos mostram que o Ni (2) é responsável pela hidrodessoxigenação, enquanto o Ni (1) favorece reações de descarbonilação e descarboxilação (YANG; CHEN; SHI, 2013; RUDDY et al., 2014).

No entanto, uma desvantagem de catalisadores mássicos de fosfeto de níquel, é que assim como os catalisadores sulfetados, estes são propensos à desativação. Estes podem ser oxidados com água, formando fosfatos, os quais cobrem os sítios ativos do catalisador, resultando na desativação. Recentemente, catalisadores bifuncionais, incluindo uma função metálica e outra ácida, como sólidos ácidos tais como zeólitas, têm mostrado uma melhora na atividade de desoxigenação quando comparados com um catalisador metálico sozinho (WANG; MALE; WANG, 2013).

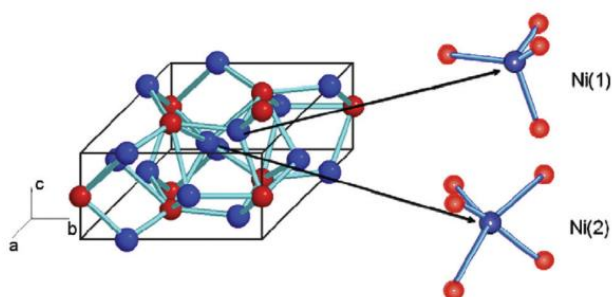


Figura II.4 – Sítios de Ni (1) tetraédrico e Ni (2) piramidal na célula unitária do Ni₂P.

Fonte: Oyama e Lee (2008)

II.2.3 Os Suportes

Vários suportes têm sido utilizados em estudos de desoxigenação, como Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂, ZrO₂ (HELLINGER et al., 2015) e La₂O₃ (ZHAO; CAMAIONI; LERCHER, 2012). Algumas peneiras moleculares como SBA-15, KIT-6, MCM-41 (KORÁNYI et al., 2008), MCM-48 (LEE et al., 2016a) e SAPO-11 (SHI et al., 2013) têm sido amplamente utilizadas. Outros suportes incluem nanofibra de carbono (HOLLAK et al., 2013) e carbono (STEPACHEVA et al., 2016). Dentre o grupo de zeólitas, destaca-se o uso de H-ZSM-5 (KOIKE et al., 2016), H-Y (LEE et al., 2015), H-USY (ZARCHIN et al., 2015), H-β (HORÁČEK et al., 2013), H-ZSM-22 (LIU et al., 2015) e H-ZSM-12 (JU et al., 2016).

Também deve-se levar em conta a acidez do catalisador, pois esse fator tem influência na desoxigenação. Zeólitas são usadas para essa aplicação porque elas proporcionam estabilidade térmica e em alguns casos facilitam reações a temperatura ambiente (HELLINGER et al., 2015). É importante ressaltar que estudos de desoxigenação têm dado atenção aos catalisadores metálicos impregnados em suportes zeolíticos, devido à alta acidez, à estrutura cristalina e ao tamanho de poros uniformes (LEE et al., 2016a, 2016b).

II.2.4 Efeito do Suporte

Um trabalho de Lee et al. (2012) avaliou a influência dos metais e dos suportes na desoxigenação do guaiacol, um componente significativo no óleo de pirólise. Os pesquisadores utilizaram metais nobres Pt, Pd, Ru e Rh suportados em Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e carbono tratado com ácido nítrico. Uma conclusão é que uma maior acidez resulta em maior rendimento em ciclohexano e menor rendimento em 2-metoxiciclohexanol, o que evidencia que a desoxigenação ocorre nos sítios ácidos do catalisador. Ao se utilizar apenas o suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, houve baixa conversão de guaiacol e baixo rendimento de 2-metoxiciclohexanol. Por outro lado, ao se utilizar Rh/ZrO_2 , que possui baixa acidez, houve uma alta conversão de guaiacol e alto rendimento de 2-metoxiciclohexanol. Isso evidencia que o metal catalisa a hidrogenação e os sítios ácidos removem o oxigênio das moléculas oxigenadas até obter-se ciclohexano.

Hewer et al. (2018) analisaram a desoxigenação do anisol com catalisadores de NiMo suportados em Al_2O_3 , SBA-15 e SAPO-11 e concluíram que uma quantidade menor de sítios ácidos proporciona uma maior atividade. Quando comparado com o NiMo/SBA-15, o NiMo/SAPO-11 possui menor atividade de hidrodessoxigenação, mas este também possui menor quantidade de sítios ácidos de Lewis. Isso indica que este é mais ativo, uma vez que a estrutura SAPO-11 possui grupos silanóis e sítios de Brønsted, responsáveis por uma remoção do heteroátomos mais eficiente (HEWER et al., 2018).

Liu et al. (2015) estudaram a desoxigenação de ácido palmítico ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) em catalisadores de fosfeto de níquel suportados em H-ZSM-22. Os catalisadores suportados com baixo teor de fosfeto obtiveram baixo rendimento em hidrocarbonetos, o que sugere que os sítios ácidos fortes de Lewis catalisam o craqueamento, formando produtos gasosos. No entanto, ao se aumentar o teor metálico dos catalisadores para 40% e 60% observa-se ausência dos sítios ácidos de Lewis e o rendimento de hidrocarbonetos aumenta consideravelmente. Os autores também sugerem que os sítios ácidos de Lewis da H-ZSM-22 são responsáveis pelo craqueamento, enquanto o fosfeto de níquel favorece a descarboxilação uma vez que um aumento no teor de metal aumenta a produção de CO_2 . Além disso, os sítios ácidos de Brønsted favorecem reações de isomerização.

Um trabalho de Shi et al. (2013) avaliou o efeito do fosfeto de níquel suportado em diferentes materiais, como sílica, alumina, céria, titânia, SAPO-11 e H-Y, para a remoção do oxigênio de metil laurato. Foi sugerido que sítios fortes de Brønsted (como o grupo Si-(OH)-Al) potencializam reações de hidrodessoxigenação, uma vez que há uma maior facilidade de retirar os íons H^+ e a eletrofilicidade destes favorece a hidrodessoxigenação. Por outro lado, sítios ácidos fracos de Brønsted (como o grupo P-OH) catalisam a descarbonilação.

Kim et al. (2014) estudaram o hidrocraqueamento de naftaleno com fosfeto de níquel suportado em zeólitas. O rendimento em benzeno, tolueno e xileno obtido foi de acordo a seguinte ordem: $\text{Ni}_2\text{P}/\beta > \text{Ni}_2\text{P}/\text{USY} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{ZSM-5}$, o que sugere efeito da acidez e porosidade dos suportes. O baixo rendimento da ZSM-5 pode ser atribuído ao pequeno tamanho de poros,

quando comparado com as outras zeólitas, o que restringe a acessibilidade de espécies hidrogenados aos sítios ácidos. Já a USY mostrou um rendimento ligeiramente menor que a zeólita β , que pode ser relacionado à ausência de sítios ácidos fortes e ao tamanho de cristalino grande, resultando em um craqueamento mais lento.

Um estudo de Yang, Chen e Shi (2013) utilizando fosfeto de níquel suportado em SBA-15, MCM-41 e SiO_2 para a desoxigenação de metil laurato ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$) mostrou que as reações dominantes são a descarbonilação e hidrodessoxigenação, produzindo C11 e C12, respectivamente. Foi obtido uma seletividade de C11 e C12 com a seguinte ordem crescente: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ (48%) < $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-L}$ (80%) < $\text{s-Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-H}$ (87%). Também foi mostrado que a descarbonilação é catalisada por sítios ácidos de Brønsted e isso pode ser explicado pela adição de H^+ a um dos O do grupo carboxílico, seguida de eliminação β produzindo C11. Além disso, os grupos P-OH possuem H para hidrogenar o grupo éster adsorvido no sítio metálico, formando o C12. Também foi ressaltado que cristalitos pequenos do Ni_2P favorecem a hidrodessoxigenação, enquanto cristalitos maiores favorecem a descarbonilação.

Um trabalho de Korányi et al. (2009) avaliou catalisadores de fosfeto de níquel suportados em SBA-15, KIT-6 e na zeólita ZSM-5 modificada com adição de mesoporosidade em reações de hidrodessulfurização e hidrodessnitrificação. A atividade da ZSM-5 mesoporosa foi muito menor que dos outros catalisadores devido ao seu baixo volume de mesoporos. A diferença de estrutura da SBA-15 e da KIT-6 reflete na facilidade de redução, uma vez que a primeira é bidimensional e a última é tridimensional. A fase Ni_{12}P_5 mantém-se na SBA-15 em um intervalo de temperatura maior quando comparado com a KIT-6. Ou seja, a KIT-6 é reduzida mais facilmente.

Um estudo de Yu et al. (2019) avaliou a influência de diferentes suportes (SiO_2 , Al_2O_3 e H-ZSM-5) na desoxigenação do fenol utilizando catalisadores de fosfetos de níquel. Os catalisadores suportados em Al_2O_3 e SiO_2 produzem mais o ciclohexanol, devido à acidez fraca e à pouca quantidade de sítios ácidos. Por outro lado, o catalisador com H-ZSM-5 produziu ciclohexano, mostrando que os sítios ácidos fortes da zeólita melhoram a desidratação do ciclohexanol. Nesse mesmo trabalho, foi mostrado que o suporte influencia a fase de fosfeto de níquel formada. Foi mostrado que com o catalisador de alumina há formação apenas de Ni ao invés de fosfetos, uma vez que a Al_2O_3 interage com o P sob uma temperatura alta durante a calcinação, formando AlPO_4 , o qual é difícil de reduzir.

II.3 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e microporosos compostos por tetraedros TO_4 (T=Si, Al), na qual tetraedros adjacentes são ligados por átomos de oxigênio. A junção destes forma uma rede tridimensional com cavidades e canais de 0,2-1,3 nm. Além disso, estes podem

se juntar de maneiras distintas, formando uma diversidade de topologias zeolíticas. A incorporação de Al torna a estrutura negativamente carregada, que deve ser compensada com cátions extrarrede (PAYRA; DUTTA, 2003; PRASOMSRI et al., 2015). A rede tridimensional forma poros uniformes que permitem o acesso preferencial de algumas moléculas e restringem o acesso de moléculas maiores, portanto elas possuem função de peneiras moleculares (VAN BEKKUM et al., 2001). As zeólitas possuem aplicação significativa em processos industriais de catálise, adsorção e troca iônica, devido a algumas características como poros pequenos e uniformes, alta área específica, diversidade de estruturas e sítios ácidos (TAO et al., 2006; WANG; MALE; WANG, 2013). Comparadas com materiais amorfos, as zeólitas destacam-se devido a sua alta capacidade de troca iônica, maior acidez e estabilidade térmica e hidrotérmica (PRASOMSRI et al., 2015). Apesar das vantagens, zeólitas apresentam limitações de difusão devido ao pequeno tamanho dos canais, o que pode limitar moléculas volumosas de reagentes/produtos de se aproximarem/se afastarem dos sítios ativos localizados nos poros, resultando em baixa conversão e reações que formam coque, desativando o catalisador (PRASOMSRI et al., 2015).

II.3.1 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*) possui topologia MFI e faz parte do grupo pentasil, o qual possui alta quantidade de silício, com razão molar Si/Al entre 15 e infinito (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). Essa zeólita é construída a partir de unidades pentasis que se combinam formando cadeias e estas se ligam a partir de pontes de oxigênio formando camadas. A associação das camadas ocorre por um processo de inversão, formando a estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5, mostrado na Figura II.5 (a) (COSTA et al., 1987; GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000; VAN BEKKUM et al., 2001). Ela possui um sistema de canais bidimensionais perpendiculares e com 10 membros em que um canal é retilíneo com seção transversal elíptica e o outro é um canal sinusoidal com seção transversal quase circular, mostrado na Figura II.5 (b) (COSTA et al., 1987).

Algumas características das zeólitas do grupo pentasil como tamanho de poro, resistência térmica e hidrotérmica, acidez e resistência ao envenenamento permitem uma vasta aplicação nas indústrias petrolífera, petroquímica e de química fina (COSTA et al., 1987; GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). Além disso, sua estrutura proporciona aplicação em processos de isomerização, aromatização (COSTA et al., 1987), craqueamento catalítico fluido e conversão de metanol para gasolina (ZHANG; WANG; YANG, 2009).

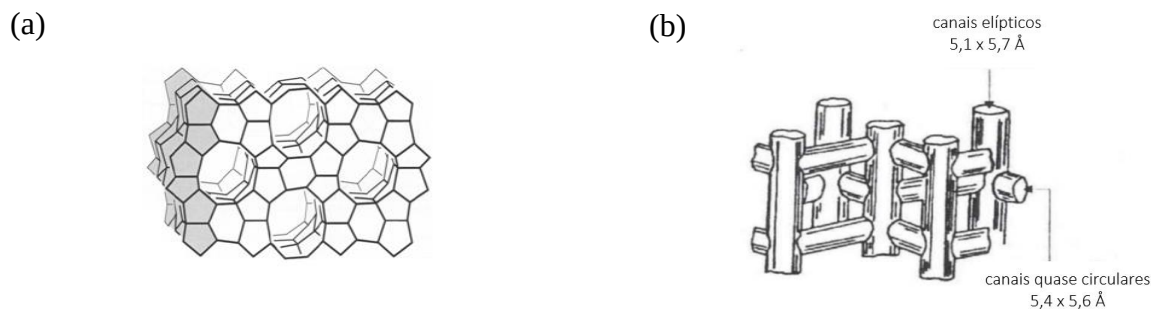


Figura II.5 – Rede da zeólita ZSM-5 (a) e sistema de canais (b).

Fonte: Adaptado de (a) Van Bekkum et al. (2001) e (b) Giannetto, Montes e Rodríguez (2000)

II.3.2 Zeólita Y

A zeólita Y é do tipo faujasita, possui rede do tipo FAU e é construída a partir de unidades sodalita (ou cavidade β) ligadas entre si por anéis duplos de seis membros, formando uma supercavidade (ou cavidade α) com quatro aberturas de poros com anéis de 12 membros. Existe um centro de inversão em cada anel duplo de 6 membros, portanto as camadas da cavidade sodalita são relacionadas umas com as outras por um centro de inversão (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000; VAN BEKKUM et al., 2001). Isso forma uma rede com dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si. Um sistema de canal é formado por supercavidades as quais são acessadas por meio de anéis de 12 membros com 7,8 Å de tamanho. Já o outro é formado pela ligação alternada entre unidades sodalitas e supercavidades que são acessadas por uma abertura de anéis de 6 membros de tamanho 2,2 Å (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). A Figura II.6 ilustra a construção da zeólita Y.

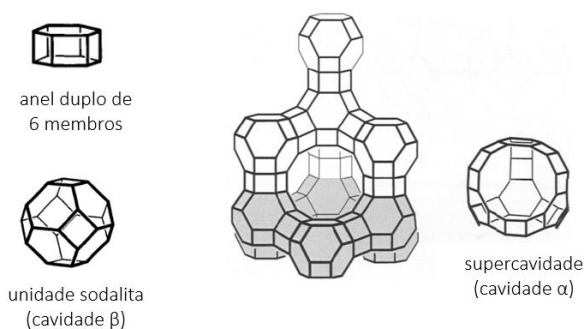


Figura II.6 – Construção da zeólita Y.

Fonte: Adaptado de Van Bekkum et al. (2001)

Algumas características da zeólita Y como volume grande de vazios, abertura de poros com anéis de 12 membros (poros grandes), sistema de canais tridimensionais, alta área específica e estabilidade térmica possibilitam sua utilização em diversos processos catalíticos (VAN BEKKUM et al., 2001). O sistema de canais mais estreito pode ser inacessível para muitas moléculas, mas o sistema de canais mais largo possibilita acesso da maioria de moléculas utilizadas como reagentes em diversos processos. Esta zeólita é vastamente utilizada em processos de refino, petroquímica e principalmente no craqueamento catalítico (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000).

II.3.3 Zeólita Y Ultraestável (USY)

Alguns processos, como o craqueamento catalítico requerem que o material tenha alta estabilidade térmica e hidrotérmica para operar em uma faixa temperatura entre 700 °C e 950 °C e na presença de vapor. Sabe-se que quanto maior a razão molar Si/Al de uma zeólita, maior será sua estabilidade e sua hidrofobicidade (VAN BEKKUM et al., 2001; PAYRA; DUTTA, 2003; LUTZ, 2014). Não obstante, nem todas as zeólitas podem ser sintetizadas com uma Si/Al desejada. Por exemplo, a síntese da zeólita Y é limitada a uma razão Si/Al de aproximadamente seis (VAN BEKKUM et al., 2001).

A técnica de desaluminização é um processo de modificação muito utilizado, que consiste em remover total ou parcialmente o alumínio do esqueleto cristalino. Na desaluminização por remoção, os vazios resultantes da extração do alumínio são preenchidos por silício de origem desconhecida. Além disso, esse processo modifica a cristalinidade e porosidade do sólido, produzindo meso e macroporos. O alumínio extraído pode sair na forma gasosa ou ficar retido no interior dos poros, bloqueando parcialmente os canais da zeólita. A desaluminização por remoção compreende os processos de ultraestabilização, uso de ácidos, dentre outros métodos (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000).

A retirada do íon amônio da zeólita Y na forma amoniacal pode resultar na zeólita protônica H-Y convencional, que colapsa a 600 °C, ou pode resultar na zeólita protônica USY (*Ultraestable Y Zeolite*) que resiste a temperatura de até 900 °C. Essa zeólita ultraestável pode ser obtida quando a remoção de amônia é feita na presença de vapor d'água ou condições de calcinação de leito espesso e com fluxo estático, permitindo interação entre a água e a amônia desprendida (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). Esse tratamento hidrotérmico não altera razão molar Si/Al global da zeólita e o único indicativo da remoção do alumínio é o encolhimento do volume da cela unitária, uma vez que o comprimento da ligação Al-O (1,73 Å) é maior que da ligação Si-O (1,62 Å). O alumínio extrarrede pode ser removido por um posterior tratamento químico com ácido diluído, produzindo uma zeólita com razão molar Si/Al maior (VAN BEKKUM et al., 2001).

II.3.4 Acidez em Zeólitas

As propriedades catalíticas das zeólitas dependem de vários fatores como (i) a estrutura cristalina e regular que permite a entrada de apenas moléculas de um certo tamanho, as quais são difundidas em seus sítios ativos e (ii) a presença de grupos hidroxila fortemente ácidos que podem iniciar reações com íons carbênios. É importante determinar a estrutura, concentração, força e acessibilidade de sítios de Brønsted e de Lewis e a interação destes com moléculas adsorvidas, com o propósito de estudar a atividade catalítica das zeólitas (DEKA, 1998).

Substâncias que têm a capacidade de doar prótons (H^+) são definidas como ácidos de Brønsted, enquanto que a definição de ácido de Lewis engloba substâncias que recebem pares de elétrons. Zeólitas possuem sítios ácidos de Lewis e Brønsted, e ambos originam a atividade catalítica desses materiais. Normalmente as zeólitas são sintetizadas na forma sódica e os cátions de sódio compensam a carga negativa gerada na rede pela presença do alumínio. A quantidade de sítios ácidos está relacionada com a razão Si/Al, pois quanto menor essa razão, há mais alumínio na rede e mais cátions de compensação e, portanto, há um número maior de sítios ácidos (DEKA, 1998; MORENO; RAJAGOPAL, 2009; ALMUTAIRI, 2013).

Uma das maneiras de incorporar um próton na rede zeolítica envolve a troca com íons amônio e posterior calcinação. A Figura II.7 ilustra o processo de troca iônica com um sal de amônio, cujo Na^+ é trocado com o NH_4^+ e uma posterior calcinação libera amônia (NH_3) e gera a zeólita na forma protônica. O sítio ácido de Brønsted consiste no H^+ contido no grupo (Si-(OH)-Al) (MORENO; RAJAGOPAL, 2009), e esse grupo (Si-(OH)-Al) geralmente está localizado nos microporos e é crucial para reações catalíticas envolvendo hidrocarbonetos (ALMUTAIRI, 2013).

Outro tipo de próton presente em zeólitas é o H^+ do grupo silanol (Si-OH), de acidez fraca (ALMUTAIRI, 2013). Quando há uma maior eletronegatividade dos átomos adjacentes, um deslocamento do elétron do H mais eletronegativo para o O mais eletronegativo é acompanhado por um enfraquecimento da ligação O-H. Portanto, a ligação OH terminal é muito mais forte e, portanto, menos ácida que a do grupo (Si-(OH)-Al) (DEKA, 1998).

Por outro lado, sítios ácidos de Lewis são centros em que há deficiência de elétrons e portanto exibem a propriedade de aceitar pares de elétrons (DEKA, 1998). A acidez de Lewis está atribuída ao alumínio ou ao silício tri coordenados, conforme representado na Figura II.8. Além disso, sítios dessa natureza podem ser proveniente de espécies contendo alumínio extrarrede, como AlO^+ , representado na Figura II.8. Esses sítios ácidos formam-se a partir de desidroxilação (desidratação) de zeólitas na forma protônica e também da desaluminização (WEITKAMP; PUPPE, 1999).

A quantidade, localização e estado de coordenação do alumínio influenciam a acidez. Quanto maior a quantidade de alumínio, menor a força dos sítios ácidos. A acidez também é influenciada pela localização e pelo estado de coordenação do alumínio, sendo desejável que o

Al esteja na forma tetraédrica (AlO_4^-). Quando a zeólita na forma protônica apresenta pouca densidade de sítios de Brønsted, a força ácida é alta pois há pouca interação entre os prótons não dissociados (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

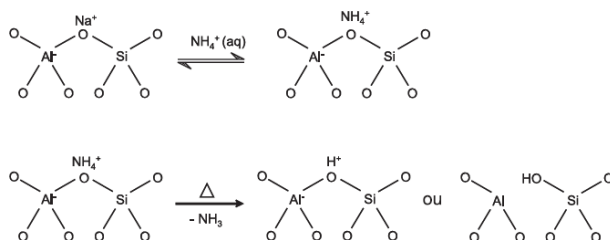


Figura II.7 – Geração de sítios de Brønsted por troca iônica e calcinação.

Fonte: Adaptado de Moreno e Rajagopal (2009)

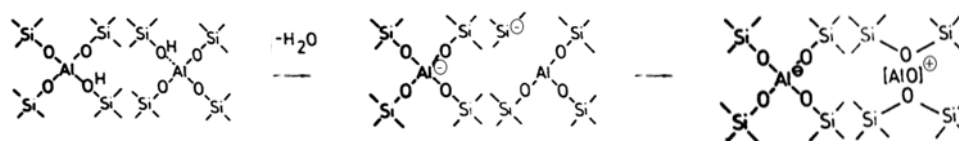


Figura II.8 – Geração de sítios ácidos de Lewis por desidratação.

Fonte: Adaptado de Weitkamp e Puppe (1999)

II.4 Sílicas Ordenadas Mesoporosas

As sílicas mesoporosas têm despertando muito interesse ultimamente, principalmente em reações envolvendo moléculas volumosas (YUE et al., 1999). O estudo de materiais mesoporos ordenados tem sido impulsionado devido a sua aplicação em diversos campos, como catálise, adsorção, separação e aplicações bioquímicas, devido a algumas características promissoras, como alta área superficial, estrutura de poros bem definida e distribuição de tamanho de poros estreita. A descoberta das primeiras sílicas ordenadas mesoporosas foi realizada em 1992 e diversos materiais foram reportados a partir de então, como MCM-41, MCM-48, SBA-15 e SBA-16 (SANTOS et al., 2013; CHAUDHARY; SHARMA, 2017).

II.4.1 SBA-15

A SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous 15*) foi sintetizada pela primeira vez em 1998 por Zhao e colaboradores e a principal vantagem dela é a sua estrutura regular e paredes mais espessas (3-7 nm), proporcionando uma maior estabilidade. Outros atrativos da SBA-15 incluem alta área específica, estrutura de poros bem definida, mesoporos de tamanho grande (3-40 nm),

estabilidade térmica e hidrotérmica. Esta apresenta poros arranjados em forma hexagonal e canais paralelos unidimensionais, conforme representado na Figura II.9. Além disso, esta possui uma estrutura majoritariamente mesoporosa, possuindo uma pequena quantidade de microporos, que conectam os canais (YUE et al., 1999; HUIRACHE-ACUÑA et al., 2013; SANTOS et al., 2013).

A síntese desse material, ilustrada na Figura II.9, consiste em um processo de rearranjo com o uso de um copolímero tribloco como agente direcionador de estrutura, o Pluronic P123 ($\text{OE}_{20}\text{OP}_{70}\text{OE}_{20}$), formado por unidades de óxido de etileno (OE) e óxido de propileno (OP), e o TEOS (tetraetilortosilicato) como fonte de silício. Devido ao uso desse agente direcionador de estrutura, há a formação de microporos perpendiculares aos canais hexagonais. Os microporos formados na parede da SBA-15 são resultado da penetração da cadeia hidrofílica de óxido de etileno na parede do material (CHAUDHARY; SHARMA, 2017).

No entanto, a SBA-15 não apresenta sítios ácidos de Brönsted, devido à neutralidade eletrônica da rede, mas este material pode passar por um processo de modificação de modo a possibilitar seu uso em reações de hidrotratamento para a remoção de heteroátomos. Um processo de modificação inclui a incorporação de alumínio na rede silícica da SBA-15 e em geral, essa incorporação melhora a capacidade de hidrogenação do catalisador, o que está relacionado com a acidez (HUIRACHE-ACUÑA et al., 2013).

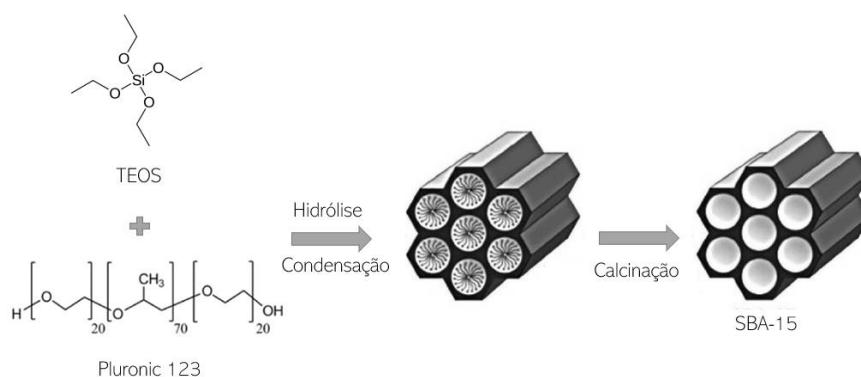


Figura II.9 – Síntese da sílica mesoporosa ordenada SBA-15.

Fonte: Adaptado de Akinjokun, Ojumu e Ogunfowokan (2016) e Chaudhary e Sharma (2017)

Zhu et al. (2017) estudaram a desoxigenação do benzofurano com catalisadores de Ni_2P suportados em SBA-15 e Al-SBA-15. Foi mostrado que a incorporação de alumínio na SBA-15 aumenta a conversão de 85 % para 93 % e a seletividade em etilciclohexano de 64,8 % para 88,4 %. Além disso, o Al aumenta a hidrodessoxigenação, forma partículas de Ni_2P menores e

mais uniformes e há uma melhora nas propriedades ácidas (sítios ácidos fracos e médios), que é causada pela interação entre o Ni, P e Al.

Baharudin et al. (2019) investigaram a desoxigenação do ácido octanoico com catalisadores bifuncionais de níquel suportados em SBA-15 e Al-SBA-15 e o efeito da razão Si/Al na performance catalítica. Foi mostrado que a conversão de ácido graxo é maior nos catalisadores Ni/Al-SBA-15 que nos catalisadores Ni/SBA-15 e a conversão aumenta com um aumento na razão Si/Al de 5 a 75, o que está relacionado com um aumento na razão Lewis/Brönsted e na proporção de Al^{+3} contido na rede. Além disso, o Ni/SBA-15 forma octanol e uma quantidade pequena de heptano, enquanto os catalisadores Ni/Al-SBA-15 rendem n-octano/iso-octano e heptano.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram nitrato de níquel hexa-hidratado (Vetec, P.A.), fosfato de amônio dibásico (Acros organics, 99%), hidróxido de sódio (Qhemis, P.A.), cloreto de amônio (Êxodo científica, P.A.), ácido nítrico (Synth, P.A.), ácido clorídrico (Anidrol, P.A. ACS), ácido fluorídrico (Dinâmica, P.A.), ácido sulfúrico (Fmaia, P.A.), ácido bórico (Biotec, P.A.) álcool isopropílico (Synth, P.A. ACS), metanol (Synth, P.A. ACS), piridina (PA ACS), ácido oleico (Synth, P.A.), copolímero tribloco óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno (P123, Aldrich), tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98 %), isopropóxido de alumínio (Acros organics, 98%) e hidróxido de amônio (30%, Neon).

As zeólitas comerciais utilizadas foram a H-ZSM-5 (HCZP 90, Clariant, Si/Al=40-50) e a USY (HDT 9807, Cenpes/Petrobras, Si/Al=5,95). Como ambas já estão na forma protônica, não foi necessário realizar nenhuma modificação. Já a SBA-15 com alumínio incorporado na rede foi sintetizada de acordo com procedimentos encontrados na literatura (YUE et al., 1999; ZANATTA, 2016).

As peneiras moleculares foram impregnadas com Ni e P por meio de impregnação seca incipiente e sintetizados por meio de redução a temperatura programada. A última etapa da síntese dos catalisadores consistiu na redução, com a finalidade de obter a fase ativa Ni_2P , e na passivação, de modo a proteger o material da exposição ao ar e permitir a realização das caracterizações. Os suportes e os catalisadores reduzidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, redução a temperatura programada, difração de raios X, espalhamento de raios X a baixo ângulo, fisissorção de nitrogênio, dessorção de amônia a temperatura programada, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

III.1 Síntese dos Catalisadores

III.1.1 Síntese da Al-SBA-15

A síntese do material mesoporoso Al-SBA-15 foi realizada de acordo com procedimentos da literatura (YUE et al., 1999; ZANATTA, 2016). Primeiro foi feita uma solução contendo 0,85 g de isopropóxido de alumínio, 8,5 g de TEOS e 10 mL de HCl 2 mol/L, a qual foi agitada por 5 h. Também foi preparada uma solução contendo 4 g de P123 e 100 mL de HCl 2 mol/L, a qual foi agitada por 5 h a 40 °C. Em seguida, adicionou-se a primeira solução na segunda gota a gota, por meio de um funil de separação, e a mistura foi agitada por 20 h a 40 °C. No final da agitação, o pH foi corrigido para 7,5 com NH_4OH . Em seguida, a mistura foi colocada em 4 de autoclaves de aço inox, revestidas com teflon, de 30 mL cada, e o tratamento térmico foi feito em estufa a 100 °C por 48 h. Após o resfriamento, o material sólido foi filtrado e enxaguado extensivamente com água desionizada. Por fim, a calcinação foi realizada com taxa de aquecimento de 1 °C/min até 550 °C por 6 h.

III.1.2 Impregnação dos Suportes

Os suportes foram impregnados pelo método de impregnação seca incipiente. Previamente, os suportes foram secos em mufla a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 300 °C por 300 min. Em seguida, esses foram impregnados com uma % mássica de 10 % de Ni₂P, o que equivale a 7,91 % de Ni. Utilizou-se uma razão molar Ni/P de 1,25, uma vez que o fósforo em excesso é necessário para obter uma fosfetação completa e para melhorar a dispersão do catalisador. Além disso, durante a redução, parte do fósforo em excesso é volatilizado como fosfina (PH₃) e parte permanece como fosfato de hidrogênio no suporte (KOIKE et al., 2016). A solução precursora consistiu em nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O), fosfato de amônio dibásico ((NH₄)₂HPO₄) e algumas gotas de ácido nítrico, o qual foi adicionado de modo a solubilizar o precipitado formado. Após a secagem dos catalisadores, estes foram pastilhados, moídos e peneirados utilizando peneiras com mesh entre 28 e 48 (600 a 300 µm). A calcinação foi realizada com nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento 2 °C/min até 500 °C por 3 h. A calcinação foi conduzida na unidade multipropósito, ilustrada na Figura III.1.

III.1.3 Redução *ex situ* e Passivação do Catalisadores

Após a calcinação é necessário realizar uma redução a temperatura programada para obter os fosfetos, uma vez que os precursores estão na forma de óxido. Além disso, devido à natureza pirofórica do fosfeto de níquel, este precisa ser passivado, de modo a possibilitar sua exposição ao ar e as caracterizações necessárias. As etapas de redução e passivação foram conduzidas na unidade multipropósito, ilustrada na Figura III.2. A redução foi feita com vazão de 50 mL/min de hidrogênio, taxa de aquecimento de 5 °C/min até 350 °C e depois uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até 650 °C e mantido nessa temperatura por 3 h. Em seguida utilizaram-se 50 mL/min de nitrogênio para resfriar o leito até temperatura ambiente. A última etapa consistiu na passivação do catalisador, realizada com 50 mL/min de oxigênio 0,5 % (% volumétrica) O₂/N₂ por 1 h.

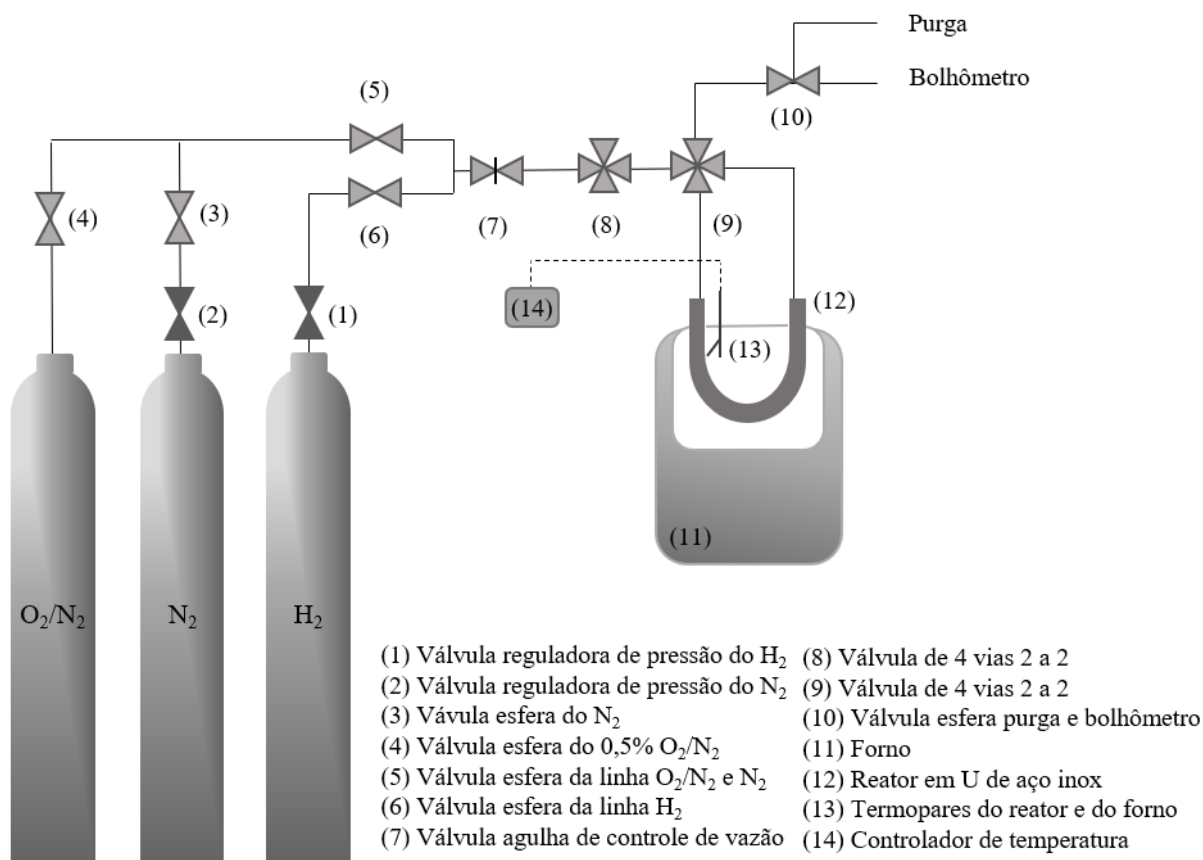


Figura III.1 – Diagrama da unidade multipropósito de calcinação, redução e passivação.

III.2 Caracterização dos Catalisadores

III.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica (EAA) para a determinação das quantidades de Si, Al e Ni foi realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). O equipamento utilizado é da Varian, modelo Spectra AA 50B. Antes da análise foi necessário realizar a abertura das amostras, de acordo com o seguinte procedimento. Em 0,2 g de amostra foi adicionado 0,5 mL de água régia (1 HNO₃ : 3 HCl) e 3 mL de HF sob aquecimento até a solução tornar-se límpida. Após o resfriamento adicionaram-se 10 mL de água desionizada, 5 mL de uma solução de 4 % de H₃BO₃ e 1 mL de HCl. Em seguida a amostra foi submetida a um novo aquecimento, mas agora de forma mais branda. Após o resfriamento a amostra foi diluída em 100 mL e armazenada em um recipiente de polietileno. O cálculo da quantidade de metal é determinado de acordo com a seguinte equação.

$$wt \% = \frac{C V 100}{f m} \quad (III.1)$$

em que $wt\%$ é a porcentagem mássica do metal na amostra, C é a concentração do metal obtida no equipamento (ppm), V é o volume utilizado na solução de digestão da amostra (L), f é o fator de diluição (adimensional) e m é a massa de amostra a ser digerida (mg).

III.2.2 Redução a Temperatura Programada

A redução a temperatura programada (TPR) foi realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). O equipamento empregado é da Quantachrome, modelo ChemBet-3000. Previamente, as amostras foram ativadas a 300 °C com uma vazão de 20 mL/min de N₂ por 30 min. Após o resfriamento, até a temperatura ambiente, a redução foi conduzida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C com uma vazão de 20 mL/min de 5 % (% volumétrica) H₂/N₂.

III.2.3 Difração de Raios X

A difração de raios X de amplo ângulo (DRX) foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). O difratômetro utilizado é da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com tubo de cobre e filtro de níquel, radiação Cu-K α (comprimento de onda de 1,54 Å, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA), velocidade de varredura de 2 °/min e intervalo de varredura de 5 a 80 °. As fendas utilizadas foram de 1 °, 1 ° e 30 mm para as fendas de divergência, espalhamento e recepção, respectivamente. Para o cálculo do tamanho dos cristalitos de fosfato de níquel nos catalisadores reduzidos, utilizou-se a equação de Scherrer, mostrada a seguir (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; SCHMAL, 2016).

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

em que d é o diâmetro médio dos cristalitos metálicos (nm), K é a constante de Scherrer, a qual depende da forma dos cristalitos (0,89 considerando cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda dos raios X (0,15406 nm para radiação Cu-K α), β é a largura a meia altura (rad) e θ é o ângulo de Bragg (°).

Já a medida de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS *small angle X ray scattering*) foi realizada em um equipamento da marca Bruker, modelo N8 HORIZON localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). O equipamento possui tubo de Cu (comprimento de onda de 1,54 Å e tensão de 50 kV) e a distância entre a amostra e o detector foi de 632 nm. A medida foi conduzida sob vácuo e as amostras foram expostas por 10 min e o intervalo de varredura utilizado foi de 0,1 a 5,5 °.

III.2.4 Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). O equipamento utilizado é da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes da análise as amostras foram desgaseificadas a 300 °C por 12 h, sob vácuo. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

A área específica total foi determinada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller). A área específica calculada pelo BET em materiais microporosos não reflete a área verdadeira, e sim uma área equivalente (THOMMES, 2007). Esse método leva em conta a adsorção multicamada, portanto não é adequado para isotermas do tipo I, uma vez que estas apresentam adsorção monocamada (SCHMAL, 2016). Porém, ao utilizar os parâmetros adequados, o método BET pode representar outras isotermas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). O volume total de poros foi calculado a partir da adsorção de nitrogênio a pressões relativas em torno de 0,99. A área e o volume de microporos foram determinados pelo método t-plot. A área, volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), utilizando o ramo da dessorção. Se a isoterma apresenta histerese do H2, deve-se utilizar o ramo da adsorção para o cálculo da distribuição de tamanho de poros (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; THOMMES, 2007).

III.2.5 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada

A dessorção de amônia a temperatura programada (TPD) foi feita no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). O equipamento empregado é da marca Micromeritics, modelo Autochem II 2920. Previamente, as amostras foram ativadas sob uma vazão de 20 mL/min de He a 120 °C por 1 h e a 300 °C por 2 h, para a remoção de voláteis. Em seguida, as amostras foram saturadas com uma vazão de 20 mL/min de 10 % (volumétrica) NH₃/He a 100 °C por 1 h. A etapa seguinte consistiu em uma vazão de 50 mL/min de He por 1 h para a remoção da amônia fisissorvida. Finalmente, a dessorção utilizou 50 mL/min de He a uma taxa de temperatura de 10 °C/min com temperatura até 700 °C.

III.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida em um microscópio JEOL modelo JEM-1400 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Previamente, dispersaram-se 100 mg de amostra em 5 mL de álcool isopropílico em um banho de ultrassom e isso foi suportado em um grid de cobre recoberto com filme de carbono, o qual foi seco em temperatura ambiente por 12 h antes da microscopia. Para aferir o diâmetro dos

cristalitos de fosfeto de níquel nos catalisadores reduzidos, o *software* livre ImageJ foi empregado, sendo utilizadas 118 partículas de cada amostra.

III.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com adsorção de piridina foi realizada em um equipamento Vertex 70 V da Bruker, localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). As condições utilizadas foram resolução de 4 cm^{-1} , tempo de escaneamento de 128 scans e intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Para a preparação das amostras, adicionou-se 1 mL de piridina em aproximadamente 0,1 g de amostra, as quais foram secas em mufla a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 h. Em seguida, pastilhas com 200 mg de KBr e 1 mg de amostra foram feitas.

III.3 Ensaios Reacionais

Os ensaios reacionais foram conduzidos em um módulo reacional, conforme ilustrado na Figura III.2, que consiste em um reator de 160 mL de aço inox 316L da marca Parr, modelo 4848, operado em modo batelada e acoplado com um cilindro de amostragem de 150 mL de modo a possibilitar a ativação *in situ* do catalisador e a alimentação do reagente livre de oxigênio. O catalisador já calcinado foi reduzido *ex situ* e passivado na unidade multipropósito, utilizando as mesmas condições descritas na Seção III.1.3. Em seguida, 1,5 g do catalisador passivado foi transferido para o tanque do reator e utilizaram-se uma pressão de 5 a 10 bar, vazão de hidrogênio de 50 mL/min e temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 12 h, para a reativação *in situ* do mesmo. Para aferir a vazão de hidrogênio, utilizou-se um bolhômetro na saída da válvula (5).

Após o resfriamento até a temperatura ambiente, inseriram-se 50 g de reagente (ácido oleico) no cilindro de amostragem, por meio da válvula (15), com o auxílio de uma seringa. Após a alimentação do líquido, alimentou-se hidrogênio, esperou-se 5 min para a difusão do gás no líquido, e então o gás foi purgado pela abertura da válvula (15). Esse procedimento foi repetido 10 vezes de modo a garantir a retirada de todo o oxigênio do reagente.

Em seguida abriu-se a válvula (13), que possibilita o fluxo do cilindro de amostragem para o tanque do reator. Iniciou-se a agitação de 800 rpm e o aquecimento do reator a ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e em seguida adicionou-se hidrogênio a 50 bar, iniciando a reação. A reação foi conduzida até 6 h e amostras líquidas foram retiradas em 0 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min e 360 min. A Tabela III.1 resume quais reações foram realizadas e em quais condições operacionais.

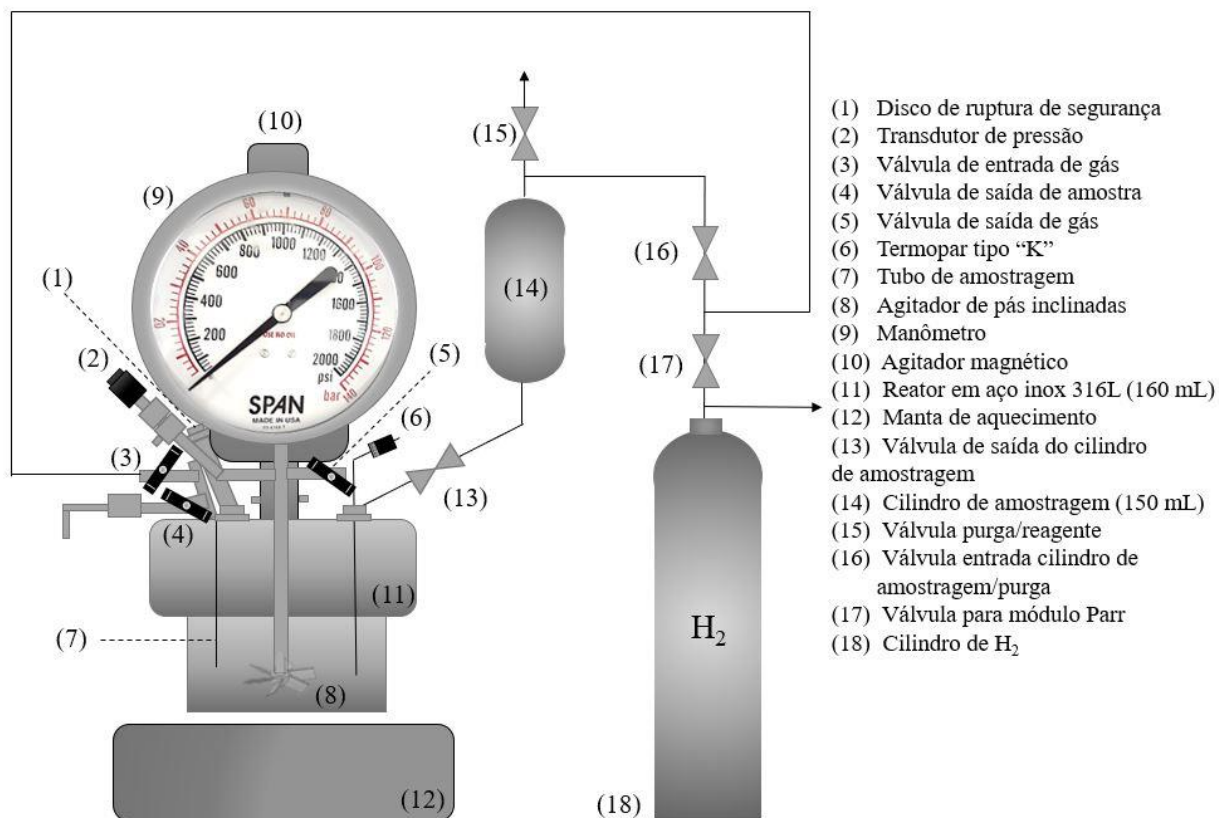


Figura III.2 – Diagrama do módulo reacional com reator Parr e cilindro de amostragem.

Tabela III.1 – Reações realizadas e condições operacionais.

Ensaio	Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)	Agitação (rpm)	Massa catalisador (g)	Massa ácido oleico (g)
1	Ni ₂ P/USY	260	50	6	800	1,5	50
2		280	50	6	800	1,5	50
3		300 ^a	50	6	800	1,5	50
4	Ni ₂ P/H-ZSM-5	260	50	6	800	1,5	50
5		280	50	6	800	1,5	50
6		300 ^a	50	6	800	1,5	50
7	Ni ₂ P/Al-SBA- 15	260	50	6	800	1,5	50
8		280	50	6	800	1,5	50
9		300 ^a	50	6	800	1,5	50

^a ensaios feitos com duas repetições, sendo uma delas o ensaio cinético.

III.3.1 Preparação das Amostras Líquidas

Logo após a retirada das amostras líquidas, estas foram mantidas no congelador de modo a evitar a continuação das reações. Em seguida, estas foram tratadas de modo a transformar os ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos, uma vez que os ácidos graxos podem danificar a coluna cromatográfica. O procedimento a seguir é adaptado da literatura (HARTMAN; LAGO, 1973; PIMENTA, 2018). Em um tubo de ensaio com tampa são adicionados 100 µL de amostra e 2 mL de solução saponificante (0,5 mol/L NaOH em metanol), mistura que permanece em banho-maria a 90 °C por 5 min. Após o resfriamento, são adicionados 3 mL de solução metilante (50 g H₂SO₄ e 33,3 g NH₄Cl em 1 L de metanol) e o tubo de ensaio permanece em banho-maria a 90 °C por 5 min. Após o resfriamento, são adicionados 3 mL de hexano e em seguida, 2 mL de solução aquosa saturada de NaCl. Ao final, o material é centrifugado de modo a separar a fase orgânica.

III.3.2 Quantificação dos Produtos

Para a quantificação dos produtos utilizou-se um cromatógrafo a gás localizado no Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBIO) do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM) da Shimadzu, modelo GC-10 Plus com detector do tipo FID (*flame ionization detector*) acoplado com uma coluna capilar VA-5 da Varian com comprimento, diâmetro interno e espessura do filme de 30 m, 0,25 mm e 0,25 µm, respectivamente. As condições utilizadas no método cromatográfico são taxa de aquecimento do forno de 8 °C/min de 50 °C a 260 °C e 30 °C/min até 280 °C e mantido nessa temperatura por 5 min, temperatura do detector de 300 °C, temperatura do injetor de 280 °C, razão *split* do injetor de 1 : 5 e vazão de 2 mL/min do gás de arraste (He).

Para a determinação dos produtos utilizou-se um cromatógrafo a gás acoplado com um espectro de massa localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM) da marca Thermo Electron, modelos FOCUS GC e DSQ-II, respectivamente. A coluna utilizada foi a DB-5-MS com dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A identificação dos produtos foi feita utilizando o banco de dados NIST, conforme mostra um trabalho anterior de outro grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM) (PIMENTA, 2018), e a Tabela III.2 resume os tempos de retenção dos principais compostos envolvidos nas reações.

De acordo com a literatura, a conversão é dada pela razão entre o número de mols do reagente reagido e o número de mols do reagente alimentado (FOGLER, 2004). Dessa maneira, a conversão do ácido oleico, considerado aqui reagente limitante, uma vez que ocorre inúmeras reações paralelas e não apenas a hidroxidação e descarboxilação/descarboxilação, é definida como:

$$X = \frac{n_A - n_{A0}}{n_{A0}} \quad (\text{III.3})$$

em que X é a conversão do ácido oleico, n_A é a % mássica de ácido oleico final e n_{A0} é a % mássica de ácido oleico inicial.

Tabela III.2 – Tempo de retenção dos principais compostos da desoxigenação do ácido oleico.

Composto		Tempo de retenção (min)
Alcanos		
Decano	$C_{10}H_{22}$	5,710
Undecano	$C_{11}H_{24}$	7,204
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	8,947
Tridecano	$C_{13}H_{28}$	10,648
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	12,510
Pentadecano	$C_{15}H_{32}$	14,060
Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	15,330
Heptadecano	$C_{17}H_{36}$	16,224
Octadecano	$C_{18}H_{38}$	18,087
Alcenos		
1-Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	13,827
Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	16,928
8-Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	16,796
Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	18,414
Ésteres metílicos de ácido graxo		
Mistirato de metila	$C_{14}H_{28}O_2$	15,680
Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	19,633
Margarato de metila	$C_{18}H_{34}O_2$	20,652
Estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	21,840
Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	21,641

III.3.3 Estudo Cinético

A velocidade global de reação não é função da concentração do hidrogênio, uma vez que este está em excesso e observando os gráficos cinéticos (Figura IV.13, Figura IV.14 e Figura IV.15), nota-se que a concentração de ácido oleico com o tempo é linear, sugerindo então que a reação é de ordem zero com relação a concentração de ácido oleico, de acordo com a equação:

$$r_A = k \quad (\text{III.4})$$

em que r_A é a velocidade global de reação de produção de hidrocarbonetos (min^{-1}) e k é a velocidade específica global de reação (min^{-1}).

Para obter a velocidade específica global de reação, foi plotado a composição total de hidrocarbonetos (C10-C18) com relação ao tempo, conforme mostra a Figura IV.16. E então foi feito um ajuste linear e a velocidade específica global de reação foi calculada utilizando o coeficiente angular pela seguinte equação:

$$k \text{ (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{massa ácido oleico}}{\text{massa catalisador}} \cdot \frac{\text{coeficiente angular (min}^{-1}\text{)}}{100} \cdot 60 \quad (\text{III.5})$$

em que a massa de ácido oleico foi 50 g, a massa de catalisador foi 1,5 g, o coeficiente angular foi dividido por 100 pois este representa uma % mássica e o fator de 60 é usado para transformar de min⁻¹ para h⁻¹.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Caracterização dos Catalisadores

IV.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A Tabela IV.1 resume o resultado obtido da espectrometria de absorção atômica dos suportes e dos catalisadores calcinados. Observa-se que as razões molares Si/Al obtidas para os suportes são próximas dos valores esperados, indicados pelos baixos desvios. Na síntese da Al-SBA-15 é difícil incorporar o Al na rede (SERRANO et al., 2019), mas como obteve-se um baixo desvio na razão molar Si/Al, conclui-se que o ajuste de pH empregado foi efetivo, uma vez que isso é usado como uma maneira de incorporar mais alumínio na rede (LI et al., 2004). Além disso, como a razão Si/Al é menor que a teórica, talvez parte do Si utilizado na síntese não foi incorporado à rede. Os catalisadores foram impregnados com uma % mássica de 10 % de Ni₂P, o que equivale a 7,91 % de Ni. Observa-se que foi possível impregnar a quantidade desejada de metal nos catalisadores, corroborado pelos baixos desvios.

Tabela IV.1 – Razão molar Si/Al e % mássica de Ni obtida pela EAA.

Amostra	Si/Al Obtida	Si/Al Teórica	Desvio (%)
USY	5,30	5,95	10,97
H-ZSM-5	51,82	50,00	3,63
Al-SBA-15	9,02	10,00	9,80
Amostra	% Ni Obtida	% Ni Teórica	Desvio (%)
Ni _x P _y O _z /USY	6,84	7,91	13,47
Ni _x P _y O _z /H-ZSM-5	7,84	7,91	0,82
Ni _x P _y O _z /Al-SBA-15	6,74	7,91	14,78

IV.1.2 Redução a Temperatura Programada

A Figura IV.1 e a Tabela IV.2 ilustram o resultado obtido da TPR dos catalisadores calcinados, e a última mostra o resultado da deconvolução. Nesse trabalho os catalisadores calcinados serão denominados Ni_xP_yO_z/Suporte. Os fosfetos de níquel são formados em duas etapas durante a redução dos precursores na forma de óxido. Primeiro ocorre a redução do Ni⁺² a Ni metálico e em seguida acontece a formação de fosfetos de níquel a partir da redução de fosfatos (KORÁNYI et al., 2009). A temperatura de redução também está relacionada com a interação metal-suporte e com o tamanho de partículas metálicas. Partículas pequenas são mais fáceis de reduzir devido a uma baixa interação metal-suporte. Além disso, partículas dentro dos poros do suporte resultam em uma maior temperatura de redução, devido à forte interação com o suporte (AMEEN et al., 2019).

Observa-se que a redução do Ni_xP_yO_z/H-ZSM-5 começou em 600 °C e terminou em 950 °C. Já os outros catalisadores reduzem em uma faixa de temperatura mais baixa: o catalisador Ni_xP_yO_z/USY começou a reduzir em 400 °C e terminou em 800 °C e o

$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{Al-SBA-15}$ começou a redução em 400 °C e terminou em 870 °C. O catalisador suportado em H-ZSM-5 apresenta um pico em 723 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies de níquel (SHI et al., 2013) e outro pico em 835 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies de fosfato (SHI et al., 2013; FU et al., 2016). Já o catalisador suportado em USY apresenta um pico a 509 °C, que pode estar relacionado ao NiO interagindo com o suporte e o pico em 594 °C pode estar relacionado com a redução do P na ligação P-O (LIU et al., 2015). Já o Ni_2P suportado em Al-SBA-15 exibe picos em 640 °C e em 783 °C, que podem ser atribuídos à redução de espécies de Ni e ao P na ligação P-OH, respectivamente (YANG; CHEN; SHI, 2013).

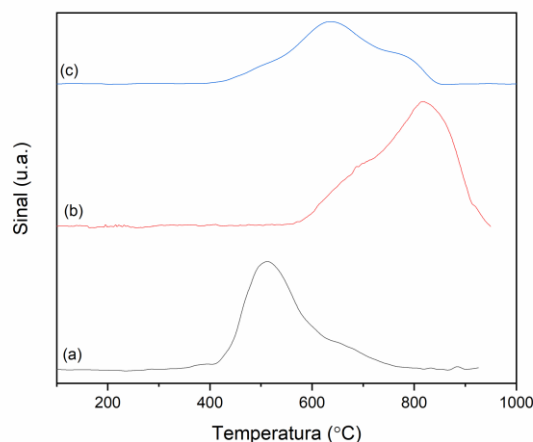


Figura IV.1 – TPR dos catalisadores calcinados (a) $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{USY}$, (b) $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{H-ZSM-5}$, (c) $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{Al-SBA-15}$.

Tabela IV.2 – Dados da TPR dos catalisadores calcinados.

Amostra	T ₁ (°C)	A ₁ (u.a.)	T ₂ (°C)	A ₂ (u.a.)
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{USY}$	509	6410	594	4935
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{H-ZSM-5}$	723	8060	835	8759
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{Al-SBA-15}$	640	8774	783	664

Claramente os catalisadores apresentam comportamentos de redução bem distintos, o que está relacionado com propriedades distintas dos suportes. Picos a temperaturas mais altas mostrado pelo catalisador suportado na H-ZSM-5 indicam forte interação com o suporte, o que pode ser atribuído à forte interação entre Ni e os grupos OH ácidos da zeólita (ZHANG et al., 2017). A forte interação entre a USY e o PO_4^{3-} pode reduzir a interação entre espécies de níquel e fosfato. Isso faz com que as espécies de níquel sejam reduzidas mais facilmente, mostrado pelas temperaturas menores. A facilidade de redução está relacionada com a acidez de Brönsted

dos suportes. Uma acidez de Brönsted mais forte indica uma força mais fraca da ligação O-H, facilitando a mobilidade de espécies de hidrogênio (SHI et al., 2013). O resultado da TPD, mostrado na Tabela IV.4 corrobora esse resultado, mostrando que a quantidade de sítios ácidos fracos em ordem decrescente dos catalisadores é $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ (0,69) < $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ (0,93) < $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ (0,97). Se os sítios ácidos fracos podem ser atribuídos aos silanóis terminais (Si-OH) (TOPSØE; PEDERSEN; DEROUANE, 1981; LUO et al., 2016; HUANG; LI; CHAO, 2017) e o OH dos grupos P-OH (SHI et al., 2013; ZARCHIN et al., 2015), ou seja, acidez de Brönsted, então isso confirma que quanto maior a quantidade de sítios de Brönsted, mais fácil é a redução, indicado pelos picos de temperatura da TPR na Tabela IV.2 abaixo e também na Figura IV.1.

IV.1.3 Difração de Raios X

A Figura IV.2 ilustra os difratogramas de amplo ângulo dos suportes e dos catalisadores reduzidos, enquanto a Figura IV.3 ilustra o difratograma de baixo ângulo da Al-SBA-15 e seu catalisador reduzido. Neste trabalho os catalisadores reduzidos serão denominados $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Suporte}$.

No difratograma do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ observa-se picos em $2\theta = 40,8^\circ$, $44,7^\circ$, $47,4^\circ$, $54,2^\circ$ e $74,8^\circ$ atribuídos à fase Ni_2P (LIU et al., 2015). Além disso, observa-se que o pico em $2\theta = 47,4^\circ$ é uma sobreposição da fase Ni_2P e um pico característico da ZSM-5 (FU et al., 2016). Já o difratograma do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ apresenta apenas um pico de baixa intensidade em $2\theta = 44,7^\circ$, atribuído à fase Ni_2P (LIU et al., 2015). A presença de apenas um pico pode ser explicado pelo fato de que a USY possui alta área específica, o que aumenta a dispersão dos cristalitos (OYAMA; LEE, 2008; WAGNER et al., 2018). Já para o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$, percebe-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 22,5^\circ$, que é devido à sílica amorfa encontrada nesse material mesoporoso (YANG et al., 2012; YANG; CHEN; SHI, 2013), picos em $2\theta = 40,7^\circ$, $44,5^\circ$ e $54,2^\circ$, atribuídos ao Ni_2P , e picos em $2\theta = 32,6^\circ$, $38,4^\circ$, $41,8^\circ$, $46,9^\circ$, $48,9^\circ$, $56,1^\circ$ e $60,1^\circ$, devido ao Ni_{12}P_5 (LIU et al., 2015).

Aqui é importante ressaltar que a fase desejada do fosfeto de níquel é a Ni_2P , uma vez que esta é mais ativa que a fase Ni_{12}P_5 em reações de hidrotratamento para a remoção de heteroátomos (WAGNER et al., 2018). A literatura diz que a ordem de formação da fase ativa é Ni, Ni_3P , Ni_{12}P_5 , Ni_2P durante o processo de ativação. Além disso, um excesso de P é necessário para formar a fase desejada, Ni_2P . No entanto, uma desvantagem dessa abordagem do excesso de P para a impregnação de fosfeto de níquel em sílicas ordenadas mesoporosas é que espécies de fosfato não reduzidas podem bloquear os mesoporos (KORÁNYI et al., 2008). Ou seja, conclui-se que mesmo utilizando uma razão molar Ni/P em excesso (Ni/P = 1,25), esta não foi suficiente para formar apenas fase desejada, o Ni_2P , no suporte Al-SBA-15.

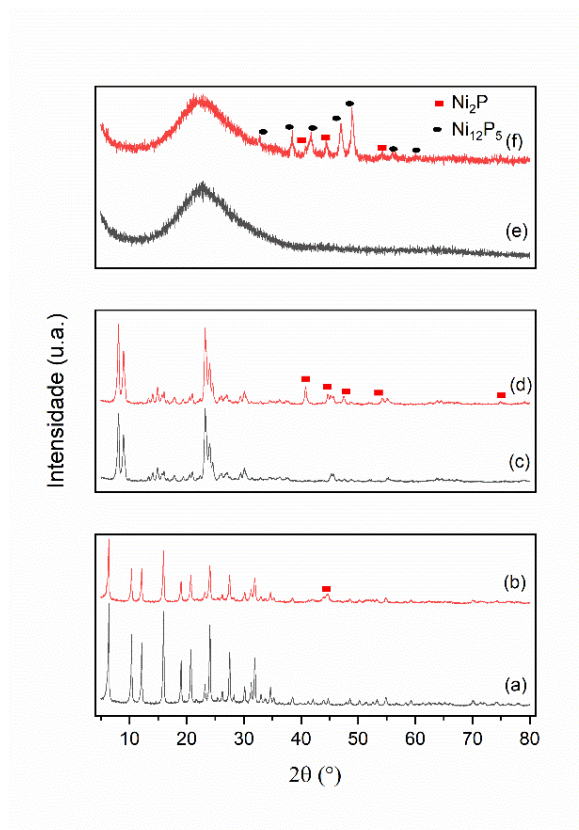


Figura IV.2 – Difratogramas de raio X de amplo ângulo dos suportes e dos catalisadores reduzidos (a) USY, (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (c) H-ZSM-5, (d) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$, (e) Al-SBA-15 e (f) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ e fases (■) Ni_2P e (●) Ni_{12}P_5 .

A DRX de baixo ângulo resultante é típico de materiais ordenados mesoporosos, ou seja, contendo estrutura de poros ordenada de forma hexagonal, o qual apresenta um pico intenso e dois picos de menor intensidade, embora estes dois últimos não sejam bem definidos, em aproximadamente $2\theta = 0,85^\circ$, $1,45^\circ$ e $1,68^\circ$, respectivamente, que correspondem a reflexão nos planos (100), (110) e (200), respectivamente (SERRANO et al., 2019). Para o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ também se observa esses picos característicos, ou seja, a ordenação do poros em forma hexagonal é mantida. Isso é consistente com o resultado da MET, mostrando que a estrutura foi mantida (YANG; CHEN; SHI, 2013). Outra explicação para a diminuição da ordem estrutural é a distribuição não uniforme da fase ativas dentro dos poros da SBA-15 (YANG et al., 2012).

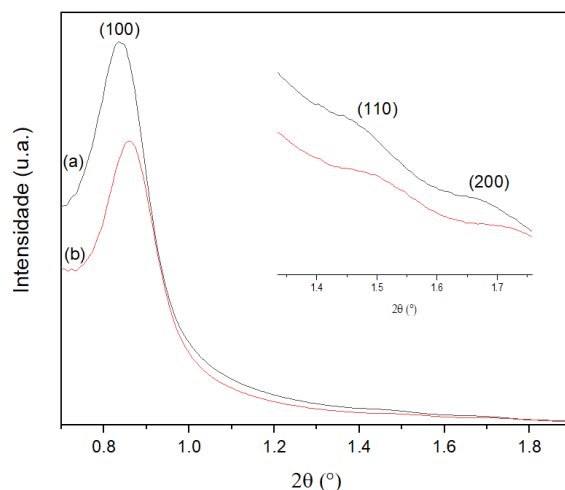


Figura IV.3 – Difratomogramas de raios X de baixo ângulo do suporte (a) Al-SBA-15 e do catalisador reduzido (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$.

IV.1.4 Fisissorção de Nitrogênio

A Figura IV.4 ilustra as isotermas de fississorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros dos suportes. A Tabela IV.3 resume as propriedades texturais dos suportes, como área específica, área de micro e mesoporos, volume de poros, volume de micro e mesoporos e diâmetro médio de poro.

Tabela IV.3 – Propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores.

Amostra	A_{esp}^a (m^2/g)	A_{micro}^b (m^2/g)	A_{meso}^c (m^2/g)	V_{total}^d (cm^3/g)	V_{micro}^e (cm^3/g)	V_{meso}^f (cm^3/g)
USY	856	710	94	0,489	0,279	0,194
H-ZSM-5	463	237	97	0,242	0,104	0,076
Al-SBA-15	305	35	273	0,796	0,016	0,767
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$	717	669	48	0,433	0,265	0,168
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$	346	296	50	0,507	0,139	0,368
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$	234	0	211	0,764	0,0005	0,764

^a Área específica determinada pelo método BET

^b Área de microporos determinada pelo método t-plot

^c Área de mesoporos determinada pelo método BJH

^d Volume total de poros determinado em pressões relativas em torno de 0,99

^e Volume de microporos determinado pelo método t-plot

^f Volume de mesoporos determinado pelo método BJH

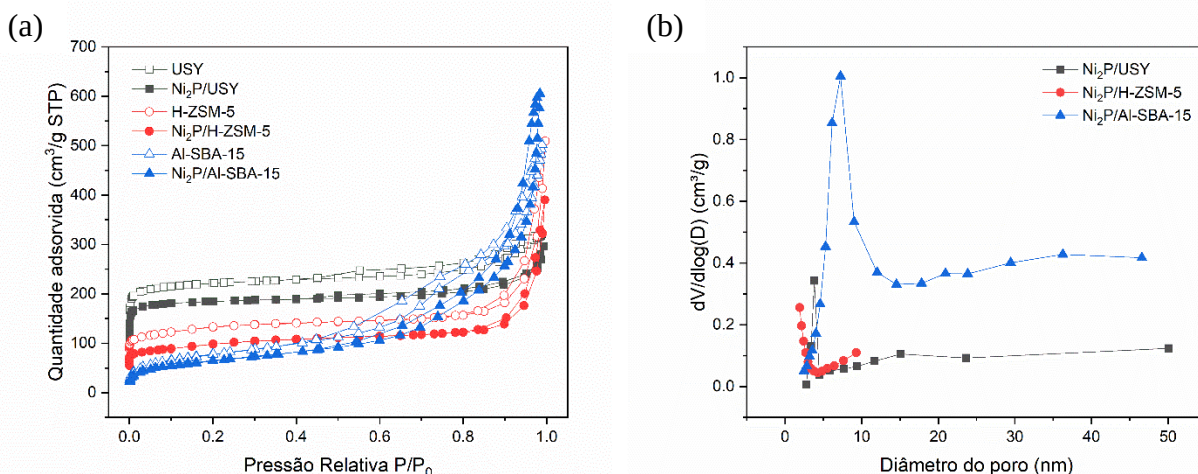


Figura IV.4 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio dos suportes e catalisadores reduzidos (a) e distribuição de tamanho de poros (b) dos catalisadores reduzidos.

A zeólita H-ZSM-5 apresenta isoterma do tipo I, característica de materiais microporosos com área externa pequena (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Nesse tipo de isoterma, a quantidade adsorvida aumenta rapidamente a pressões relativas baixas e depois se mantém em um valor constante (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000). A quantidade adsorvida é limitada, o que é mostrado pelo platô. A limitação existe porque os poros são estreitos, e só conseguem acomodar uma monocamada. A isoterma apresenta histerese tipo H4 (LLEWELLYN et al., 1993; LUO et al., 2016), o que indica a presença de mesoporos irregulares com formato de fenda (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). A origem provável dos mesoporos são vazios inter cristalinos devido à agregação de cristais zeolíticos (LUO et al., 2016).

A zeólita USY revela isoterma do tipo IV, com histerese indicando condensação capilar nos mesoporos. A parte íngreme da isoterma a pressões relativas baixas ($P/P_0 < 0,01$) mostra a presença de microporos. Por outro lado, pressões relativas em torno de $P/P_0 > 0,42$ indicam a presença de mesoporos (LIU; YAN, 2000; ETIM et al., 2016; HUANG; LI; CHAO, 2017). A isoterma manifesta histerese do tipo H2 (LI et al., 2014), antigamente chamada de poros em formato de tinteiro, e de interpretação difícil. Esta era atribuída à diferença nos mecanismos entre condensação e evaporação ocorrendo em poros com gargalo estreito e corpo largo, mas agora se reconhece que isso proporciona uma descrição muito simplificada (SING et al., 1985).

Já a Al-SBA-15 revela isoterma do tipo IV com histerese H3, típico de materiais mesoporos com estrutura bidimensional e canais cilíndricos unidimensionais (YUE et al., 1999; LI et al., 2004; WANG; LIU, 2008; XING et al., 2017). O aumento na quantidade adsorvida de N_2 em pressões relativas baixas é devido à adsorção monocamada nos mesoporos. Já o aumento em pressões relativas P/P_0 de 0,6 a 0,8 é devido ao enchimento progressivo dos mesoporos. Com

o aumento da pressão relativa a isoterma mostra um aumento rápido, característico de condensação capilar nos mesoporos uniformes (KUMARAN et al., 2008).

A distribuição de tamanho de poros é mostrada na Figura IV.4 (b) e utilizou-se o ramo de dessorção e de adsorção para as USY e a ZSM-5, respectivamente. A distribuição de tamanho de poros mostra que a USY possui um centro em 4 nm e outro em 23 nm. Além disso, esses valores estão de acordo com a literatura (LI et al., 2014, 2017). Já a H-ZSM-5 parece ter centro entre 2 e 4 nm. Essa faixa de valor também se mostra condizente com a literatura (SUN et al., 2017; NIU et al., 2019). Já a Al-SBA-15 apresenta diâmetro médio de 7 nm, o que está condizente com a literatura, uma vez que esta pode apresentar poros na faixa de 4 a 30 nm (YUE et al., 1999; HUIRACHE-ACUÑA et al., 2013; SANTOS et al., 2013).

Observa-se que após a impregnação dos fosfeto de níquel há diminuição da área específica e do volume de poros, quando comparado com os suportes. Adicionalmente, percebe-se que a redução da área específica é mais intensa para o catalisador suportado na Al-SBA-15, o que sugere acúmulo da fase ativa nos canais dela (YANG et al., 2012; ZHU et al., 2017), o que é esperado, uma vez que esse material possui um maior diâmetro de poros quando comparado com as zeólitas.

IV.1.5 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada

A Figura IV.5 e a Tabela IV.4 ilustram o perfil de acidez e a quantidade de sítios ácidos obtida por deconvolução das curvas, respectivamente, dos suportes e catalisadores reduzidos. Geralmente, sítios ácidos fracos, médios e fortes compreendem faixas de temperatura de 25 °C a 200 °C, 200 °C a 400 °C e maiores que 400 °C, respectivamente (XING et al., 2017). Embora a TPD não diz respeito à natureza dos sítios ácidos, a literatura mostra que picos de temperatura entre 145-200 °C são associados à dessorção fraca de amônia na superfície dos grupos silanóis terminais (Si-OH) (TOPSØE; PEDERSEN; DEROUANE, 1981; LUO et al., 2016; HUANG; LI; CHAO, 2017). Já os picos de temperatura entre 270 °C devem-se aos sítios ácidos de Lewis associados ao alumínio extrarrede. E os picos em torno de 360 °C devem-se aos sítios ácidos de Brønsted associados ao grupo hidroxila ligado (Si-OH-Al) (LUO et al., 2016; HUANG; LI; CHAO, 2017). Além disso, para os catalisadores impregnados com fosfeto de níquel, picos de dessorção de amônia a 200 °C são atribuídos aos grupos P-OH com acidez fraca (YANG; CHEN; SHI, 2013; KOCHAPUTI et al., 2019), uma vez que estes funcionam como doadores de H, ou seja, sítios ácidos fracos (GONÇALVES et al., 2017) e picos em aproximadamente 320 °C são atribuídos a sítios de Lewis, devido aos sítios metálicos terem deficiência de elétrons (KOCHAPUTI et al., 2019).

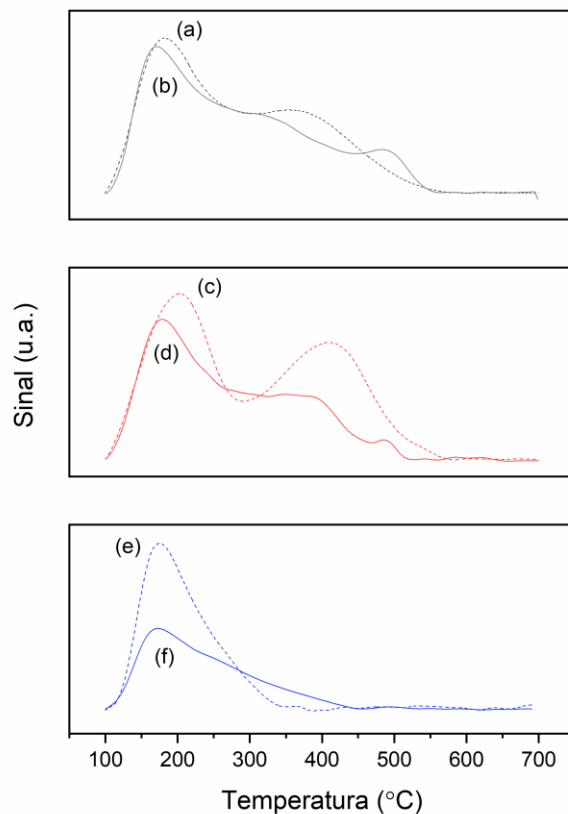


Figura IV.5 – Perfil de acidez dos suportes e dos catalisadores reduzidos (a) USY, (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (c) H-ZSM-5, (d) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$, (e) Al-SBA-15 e (f) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$.

Tabela IV.4 – Resultado da TPD dos suportes e dos catalisadores reduzidos.

Amostra	Temperatura máxima (°C)			Quantidade de sítios ácidos (mmol/g)			
	fracos	médios	fortes	fracos	médios	fortes	total
USY	169	217	357	0,69	0,91	1,95	3,55
H-ZSM-5	200	-	399	0,79	-	0,76	1,55
Al-SBA-15	171	225	-	0,93	1,18	-	2,11
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$	174	288	474	1,00	1,93	0,62	3,54
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$	181	323	490	0,40	0,84	0,05	1,29
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$	171	256	-	0,49	0,96	0,00	1,46

A força ácida pode ser dada pela faixa de temperatura de dessorção (VAN MAO et al., 2006) e, dessa maneira, a ordem H-ZSM-5 > USY > Al-SBA-15 resume a força ácida dos suportes. Uma característica da Al-SBA-15 é que as paredes dos seus poros são amorfas, o que

confere uma acidez mais fraca quando comparada com a H-ZSM-5 (LI et al., 2004). Kim, Yun e Lee (2014) também compararam a força ácida de uma USY (Si/Al = 40) e uma H-ZSM-5 (Si/Al = 15), mas foi obtido um resultado contrário ao que foi apresentado anteriormente: a H-ZSM-5 possuía uma acidez mais fraca, o que pode ser explicado pela diferença na razão Si/Al, uma vez que nos materiais do presente trabalho a H-ZSM-5 (Si/Al = 50) possui uma razão Si/Al maior que da USY (Si/Al = 5,95), conforme foi mostrado na Tabela IV.1.

O resultado da EAA, mostrado na Tabela IV.1 mostra que a razão molar Si/Al segue a seguinte ordem $USY < Al-SBA-15 < H-ZSM-5$ e a quantidade de sítios ácidos, mostrada na Tabela IV.4, mostra a seguinte ordem decrescente de número de sítios ácidos $USY > Al-SBA-15 > H-ZSM-5$. Isso ocorre pois quanto menor a razão Si/Al, maior o número de átomos do Al e consequentemente há uma maior quantidade de sítios ácidos (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Com relação à força ácida, nesta dissertação a H-ZSM-5 apresenta acidez mais forte que a USY porque a USY possui menor Si/Al e, consequentemente, uma quantidade maior de átomos de Al na rede e portanto sua rede está menos desbalanceada e a força ácida dos seus sítios é menor, uma vez que na geração de sítios ácidos ocorre o desbalanceamento de cargas devido à substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A força ácida dos catalisadores impregnados com fosfeto de níquel mostra a mesma tendência dos suportes, a ordem $Ni_2P/H-ZSM-5 > Ni_2P/USY > Ni_2P/Al-SBA-15$ ilustra a força ácida. Comparando a acidez total dos catalisadores e dos respectivos suportes, todos apresentam uma diminuição da acidez total. Observa-se que o catalisador que obteve a diminuição menos significativa na acidez total foi o Ni_2P/USY .

Estudos anteriores relatam uma diminuição da quantidade total de sítios ácidos após a incorporação de fosfeto de níquel (KIM et al., 2014; ZARCHIN et al., 2015; ZHANG et al., 2017). Comparando a USY e seu catalisador, há aumento de sítios ácidos fracos e médios e diminuição dos sítios ácidos fortes. Provavelmente o fosfeto de níquel cria sítios ácidos fracos e ao mesmo tempo destrói sítios ácidos fortes (SHI et al., 2013; ZARCHIN et al., 2015). A acidez adicional pode ser proveniente do grupo P-OH na fase Ni_2P (FU et al., 2016), uma vez que o fosfeto de níquel apresenta sítios de Brønsted e de Lewis, atribuídos aos grupos OH do P-OH e à deficiência de elétrons do Ni, respectivamente (SHI et al., 2013; ZARCHIN et al., 2015). Para a Al-SBA-15 e seu catalisador há diminuição de sítios ácidos fracos e médios. Uma hipótese é que embora haja criação de sítios, a destruição de sítios ácidos é mais intensa que a criação. Para a H-ZSM-5 e seu catalisador, há diminuição de sítios ácidos fracos e fortes, sendo a diminuição dos sítios ácidos fortes muito intensa.

Na literatura, informações contrastantes com relação à zeólita ZSM-5 são encontradas. Zhang et al. (2017) relataram que com a impregnação de Ni_2P na ZSM-5 mesoporosa modificada com ácido cítrico há diminuição da quantidade de sítios ácidos, indicando que há interação entre o Ni e os OH ácidos da zeólita. Por outro lado, Fu et al. (2016) observaram que não há mudança na acidez total da ZSM-5 mesoporosa impregnada com fosfeto de níquel e sugerem que os sítios

da zeólita interagem com o Ni durante a impregnação, os quais são cobertos por Ni_2P após a redução.

IV.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias dos suportes obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão estão mostradas na Figura IV.6. Para a USY, observa-se uma rede cristalina marginal na forma de planos paralelos e mesoporos intracristalinos (“buracos”) no mesmo cristal (ETIM et al., 2016). Já para a ZSM-5, não foi possível definir a morfologia hexagonal na forma de “caixões” (SANG et al., 2004; VAN DER BIJ; WECKHUYSEN, 2015), uma vez que as partículas estão muito aglomeradas. Para a Al-SBA-15 foi possível observar canais uniformes (parte clara) e paralelos (WANG; LIU, 2008; SERRANO et al., 2019) com 6 nm de diâmetro médio, o que corrobora o resultado de distribuição de tamanhos de mesoporos, uma vez que obteve-se mesoporo de 7 nm para esse suporte.

As micrografias dos catalisadores reduzidos obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão encontram-se na Figura IV.7 e a distribuição de tamanho de cristalitos, na Figura IV.8. Observa-se que o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ possui partículas de tamanho médio de 18,84 nm e os cristalitos estão mais dispersos, enquanto o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ possui partículas de 10,25 nm e menos uniformes em tamanho e o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ possui partículas de tamanho médio de 13,10 nm. A USY possui mesoporos, o que pode propiciar uma melhor dispersão de partículas de Ni_2P (KIM; YUN; LEE, 2014; KOCHAPUTI et al., 2019). Por outro lado, a H-ZSM-5 possui microporos em cristalitos grandes, o que resulta em baixa dispersão (KIM; YUN; LEE, 2014). Para o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$, observa-se que a ordenação dos poros em forma hexagonal é mantida, mesmo a síntese do catalisador envolvendo uma temperatura severa, de 650 °C, na etapa de redução (YANG; CHEN; SHI, 2013) e esta apresenta boa dispersão de nanopartículas de fosfeto.

Além do mais, os catalisadores suportados na USY e na Al-SBA-15 podem possuir parte da fase ativa dentro dos poros uma vez que seus mesoporos possuem em média 20 nm e 7 nm, faixa obtida pela distribuição de tamanho de poros determinado por BJH. Por outro lado, devido ao tamanho pequeno de seus microporos (0,53 nm x 0,56 nm), o fosfeto é formado na parte externa da H-ZSM-5 (FU et al., 2016). Outra observação importante é que a ordem do tamanho de cristalito $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ está diretamente relacionado com a ordem de facilidade de redução obtida na TPR, sugerindo que partículas menores de Ni_2P possuem uma maior interação Ni-P (WU et al., 2013).

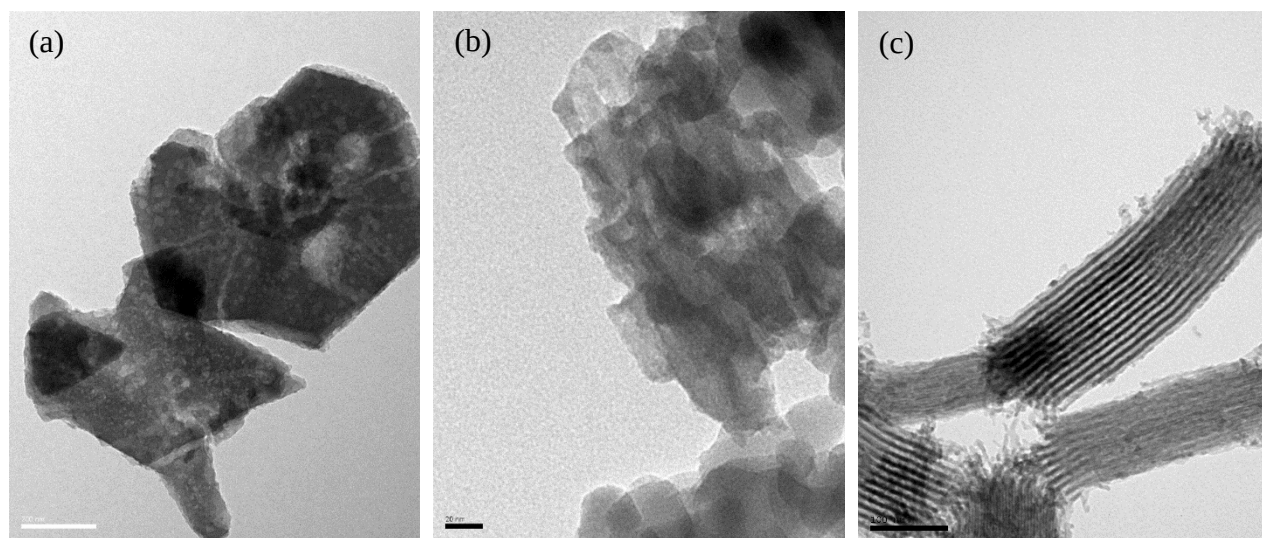


Figura IV.6 – Micrografias dos suportes (a) USY, (b) H-ZSM-5 e (c) Al-SBA-15 com escalas em 200 nm, 20 nm e 100 nm, respectivamente.

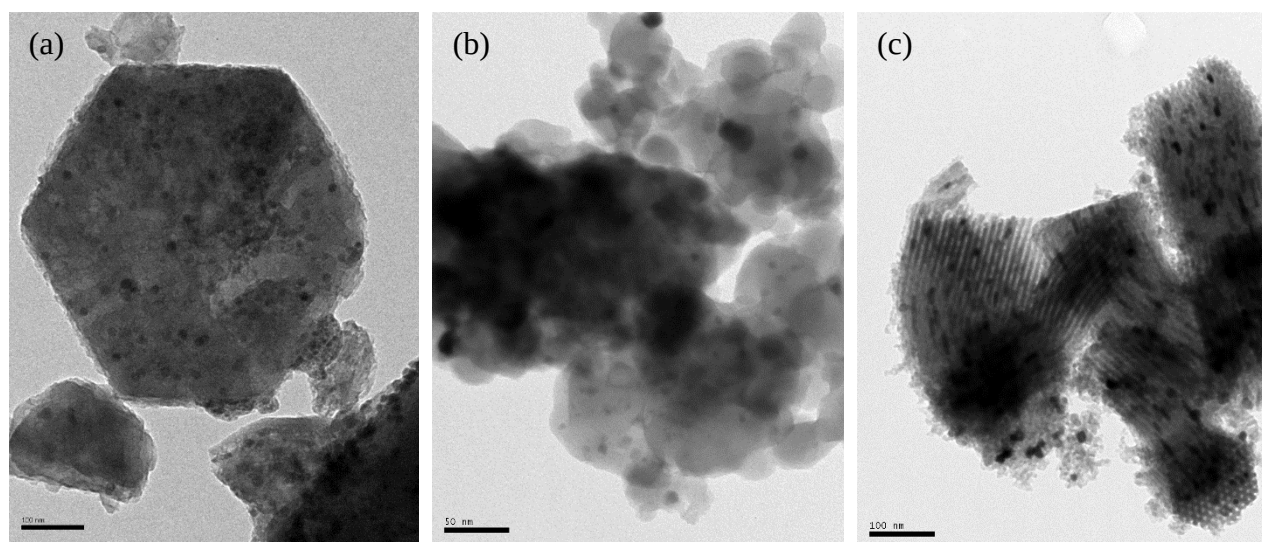


Figura IV.7 – Micrografias dos catalisadores reduzidos (a) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ e (c) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ com escalas em 100 nm, 50 nm e 100 nm, respectivamente.

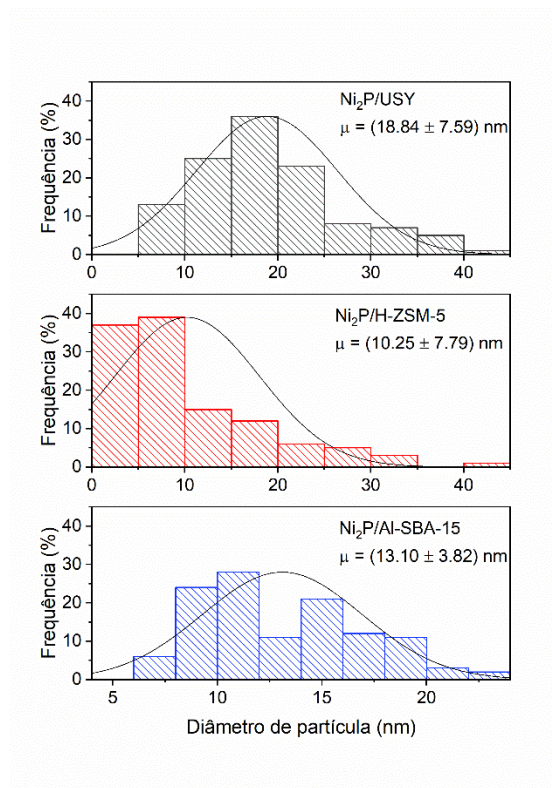


Figura IV.8 – Distribuição de tamanho de partículas dos cristaltos metálicos a partir das micrografias dos catalisadores reduzidos.

A Tabela IV.5 mostra o diâmetro médio das partículas de fosfeto de níquel determinado por DRX pela equação de Scherrer e por MET por meio da aferição do diâmetro de 118 partículas. Observa-se que o valor é consistente para os catalisadores Ni₂P/USY e Ni₂P/Al-SBA-15, apresentando baixo desvio. Por outro lado, os valores determinados por DRX e MET apresentam grande disparidade para o catalisador suportados na H-ZSM-5, mostrado pelo desvio alto, e o que pode explicar isso é a falta de homogeneidade do tamanho das partículas, mostrada pela MET.

Os tamanhos das nanopartículas se encontram próximos de valores encontrados na literatura. Koike et al. (2016) obtiveram 10 nm de diâmetro médio de Ni₂P suportado em SiO₂ calculado pela MET. Adicionalmente, Shi et al. (2013) obtiveram nanopartículas de tamanho entre 11 a 33 nm calculado por DRX. Aqui é interessante ressaltar que o tamanho da partícula de fosfeto de níquel influencia o caminho da reação, uma vez que partículas menores apresentam uma quantidade maior de Ni (2) piramidal e favorecem a hidrodessoxigenação, enquanto partículas maiores possuem uma maior quantidade de Ni (1) tetraédrico, favorecendo a descarbonilação e a descarboxilação (YANG; CHEN; SHI, 2013; RUDDY et al., 2014).

Tabela IV.5 – Diâmetro dos cristalitos de fosfeto de níquel dos catalisadores reduzidos.

Amostra	Fase	d_{DRX} (nm)	d_{MET} (nm)	Desvio (%)
Ni ₂ P/USY	Ni ₂ P	17,99	18,84	4,74
Ni ₂ P/H-ZSM-5	Ni ₂ P	30,42	10,25	66,30
Ni ₂ P/Al-SBA-15	Ni ₂ P/Ni ₁₂ P ₅	18,68/15,45	13,10	29,87/15,20

IV.1.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR com adsorção de piridina das amostras são mostrados Figura IV.9. As bandas características da piridina protonada pelos sítios ácidos de Brönsted situam-se entre 1540 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹, aproximadamente, enquanto bandas atribuídas à piridina coordenada com sítios ácidos de Lewis aparecem a aproximadamente 1450 cm⁻¹ e 1620 cm⁻¹ (CORMA, 1995). Já a banda em 1490 cm⁻¹ deve-se à contribuição de a ambos sítios de Brönsted e Lewis (CORMA, 1995; PANDE et al., 2018). Tanto a zeólita USY quanto o catalisador Ni₂P/USY apresentam bandas atribuídas aos sítios ácidos de Lewis, sítios de Brönsted e combinação de ambos. Por outro lado, tanto os suportes H-ZSM-5 e Al-SBA-15 quanto os seus respectivos catalisadores Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/Al-SBA-15 apresentam bandas atribuídas à combinação de sítios de Brönsted e Lewis e sítios ácidos de Lewis, sendo que a banda em 1540 cm⁻¹ não é bem definida nos catalisadores Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/Al-SBA-15.

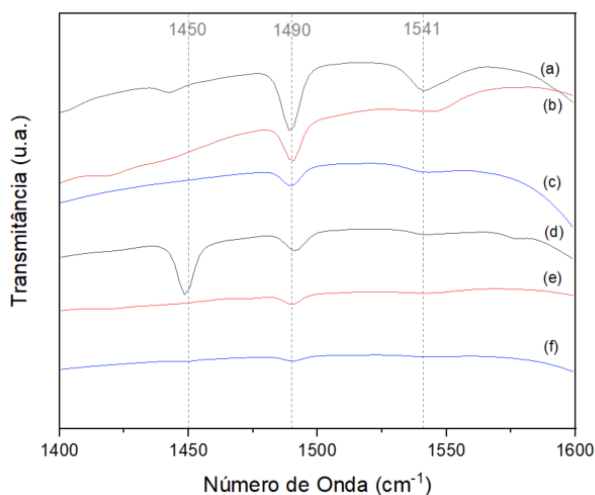


Figura IV.9 – Espectros de FTIR com adsorção de piridina dos suportes (a) USY, (b) H-ZSM-5, (c) Al-SBA-15 e dos catalisadores reduzidos (d) Ni₂P/USY, (e) Ni₂P/H-ZSM-5, (f) Ni₂P/Al-SBA-15.

Nas zeólitas, os sítios de Brönsted podem ser provenientes do OH ácido, como dos grupos silanóis terminais (Si-OH) (WEITKAMP; PUPPE, 1999) e do grupo hidroxila ligado (Si-OH-Al) (MORENO; RAJAGOPAL, 2009), já os sítios de Lewis são provenientes de

espécies extrarrede contendo alumínio (WEITKAMP; PUPPE, 1999). Além disso, nos catalisadores impregnados com fosfeto de níquel os sítios de Brönsted podem ser atribuídos ao grupo P-OH, resultante de espécies de fósforo não reduzidas (SHI et al., 2013; ZARCHIN et al., 2015) enquanto os sítios de Lewis pode ser proveniente de espécies de Ni não reduzidas e/ou parcialmente reduzidas (YU et al., 2019).

Os sítios ácidos de Brönsted são responsáveis por reações envolvendo hidrocarbonetos, enquanto os sítios ácidos de Lewis sozinhos parecem não apresentar atividade catalítica, mas aumentam a força e atividade daqueles centros quando associados a estes (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Da forma que foi realizada, a caracterização por FTIR com adsorção de piridina não traz resultados quantitativos, mas apenas determina a natureza dos sítios ácidos. Entretanto, a análise revela que os suportes e os catalisadores possuem sítios ácidos disponíveis para as reações de desoxigenação para a produção de hidrocarbonetos.

Mesmo que a FTIR desta dissertação não determine a quantidade de sítios de Brönsted e de Lewis, é interessante analisar resultados da literatura, a qual apresenta resultados contrastantes. Liu et al. (2015) observaram que com um aumento na quantidade de fosfeto de níquel impregnado na H-ZSM-22 ocorre o desaparecimento de sítios ácidos de Lewis. Já Pande et al. (2018) observaram a ausência da banda de Brönsted em catalisadores tratados com ácido fosfórico e ácido sulfúrico. Estudos mostraram que a modificação de zeólitas com fósforo diminui a quantidade de grupos Si-(OH)-Al e grupos silanóis, o que explica a diminuição de sítios de Brönsted. Além disso, parece que sítios ácidos de Lewis não são tão afetados pela adição de fósforo (VAN DER BIJ; WECKHUYSEN, 2015).

IV.2 Ensaios Reacionais

IV.2.1 Efeito do Suporte

A Figura IV.10 mostra a distribuição dos produtos gerados na desoxigenação do ácido oleico. Os hidrocarbonetos com 17 carbonos são provenientes da descarboxilação/descarbonilação do ácido oleico e os hidrocarbonetos com 18 carbonos são resultantes da hidrodessoxigenação deste ácido graxo (HOLLAK et al., 2013). A cromatografia do ácido oleico mostrou 90 % de ácido oleico (C18:1), 1 % de ácido esteárico (C18:0) e 5 % de ácido palmítico (C16:0), em % mássica, por isso também foi observada a presença de hidrocarbonetos com 15 e 16 carbonos, resultantes da descarboxilação/descarbonilação e hidrodessoxigenação do ácido palmítico. Além disso, hidrocarbonetos com 16 e 15 carbonos podem ser resultantes da cisão α e β do C na carboxila do ácido oleico, respectivamente, no entanto elas são menos prováveis de ocorrer, uma vez que elas não são muito consideradas na literatura (SCALDAFERRI; PASA, 2019). Aqui é importante ressaltar que a descarbonilação e a descarboxilação produzem hidrocarbonetos com um carbono a menos que o ácido graxo, enquanto a hidrodessoxigenação mantém o mesmo número de carbonos (GOSSELINK et al., 2013; STEPACHEVA et al., 2016).

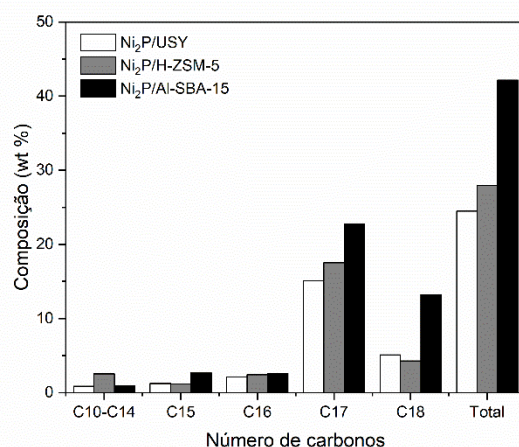


Figura IV.10 – Composição de hidrocarbonetos na desoxigenação com ácido oleico com diferentes catalisadores. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H₂, massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.

Observa-se que a quantidade total de hidrocarbonetos (C10-C18) produzidos, em porcentagem mássica, a 300 °C e em 6 h de reação segue a seguinte ordem: Ni₂P/Al-SBA-15 (42 %) > Ni₂P/H-ZSM-5 (29 %) > Ni₂P/USY (24 %). O maior rendimento em hidrocarbonetos no catalisador de Al-SBA-15 pode ser devido à sua característica mesoporosa, evitando restrição difusional. Já a diferença entra as zeólitas pode ser explicada pela acidez forte da H-ZSM-5. Além do mais, a USY possui pouca área mesoporosa, levando a problemas difusionais. Mesmo a fase majoritária de fosfeto de níquel no catalisador suportado no material mesoporoso Al-SBA-15 sendo a Ni₁₂P₅, menos ativa que a fase Ni₂P em reações de hidrotratamento (WAGNER et al., 2018), esse catalisador rendeu a maior quantidade de hidrocarbonetos, mostrando uma atividade catalítica notável.

Comparando com outros estudos, Jeon et al. (2019) obtiveram 54 % de seletividade em hidrocarbonetos C9-C17 com um catalisador de Ni promovido com Pt e suportado em Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ na desoxigenação do ácido oleico em um reator batelada operado a 300 °C, 1 bar de 20 % molar H₂/N₂ por 3 h. Silva et al. (2016) obtiveram 43 % de hidrocarbonetos na desoxigenação de óleo de polpa de macaúba operando com 10 bar de H₂, 300 °C, por 2 h e com um catalisador de Pd/C. Como a quantidade de hidrocarbonetos produzida é próxima e as fases ativas usadas por esses pesquisadores são metais nobres, pode-se afirmar que o catalisador Ni₂P/Al-SBA-15 desta dissertação possui atividade catalítica comparável à de metais nobres. Comparando os suportes, um trabalho de Phimsen et al. (2017) mostrou que um catalisador de fosfeto de níquel suportado em γ -Al₂O₃ obteve um rendimento de 33,8 % em diesel (C12-C18) operado a 40 bar, 400 °C e 2 h de ensaio catalítico de desoxigenação de óleo obtido de grãos de café reutilizados. Ou seja, o catalisador Ni₂P/Al-SBA-15 desta dissertação possui uma atividade alta, tanto por sua fase ativa, como comentado anteriormente, quanto por seu suporte.

A área específica dos catalisadores segue a seguinte tendência: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$, o que sugere que a área específica do catalisador não está diretamente relacionado com o mecanismo de reação (WANG et al., 2012). Adicionalmente, como o diâmetro cinético do ácido oleico é 0,55 nm (VIEIRA et al., 2015), o qual é maior que o diâmetro médio dos microporos dos catalisadores suportados na USY e na H-ZSM-5, provavelmente a reação não ocorre nos microporos e sim na superfície externa dos cristais (WANG et al., 2012). O trabalho de Wang et al. (2012) mostra que o tamanho de poro do catalisador e a área específica não são fatores tão significativo na desoxigenação, sendo a força ácida e a quantidade de sítios ácidos fatores predominantes. O que pode explicar a maior produção de hidrocarbonetos no catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ do que no $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ é a forte interação entre o Ni e os grupos hidroxilas da zeólita MFI (ZHANG et al., 2017) e, de fato, a TPR dos catalisadores mostra uma interação mais forte naquele catalisador quando comparado com outros. Além disso, o catalisador de fosfeto de níquel suportado na H-ZSM-5 rende mais hidrocarbonetos leves (C10-C14) que os outros catalisadores, o que pode ser atribuído à sua acidez forte e às reações de craqueamento (PÜTÜN; UZUN; PUTÜN, 2009).

Outro fator que pode influenciar a atividade catalítica é o tamanho do cristalito (ZHANG et al., 2017; JEON et al., 2019). Nesta dissertação, o tamanho dos cristalitos de fosfeto de níquel segue a ordem: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ (10,25 nm) < $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ (13,10 nm) < $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$ (18,84 nm). Isso está relacionado com a quantidade de hidrocarbonetos produzidos, sugerindo que cristalitos menores têm uma maior atividade de desoxigenação, uma vez que o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$ e o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ apresentaram maior atividade catalítica. Para suportar isso, um trabalho de Zhang et al. (2017) investigou o efeito da adição de ácido cítrico no tamanho de nanopartículas de fosfeto de níquel suportadas na zeólita H-ZSM-5 modificada com adição de porosidade. Esses autores mostraram que a atividade de hidrodessulfurização do 4,6-dimetildibenzotiofeno aumenta com a quantidade de ácido cítrico adicionada e, conseqüentemente, com partículas de Ni_2P menores, tamanho este calculado e confirmado por MET e DRX. Sabe-se que a estrutura do Ni_2P possui dois sítios de Ni: Ni (1) tetraédrico e Ni (2) piramidal, e partículas pequenas de fosfeto de níquel aumentam a quantidade de Ni (2), às quais favorecem reações de hidredesoxigenação (WAGNER et al., 2018). Como todos os catalisadores geraram mais C17 que C18, conclui-se que as partículas são grandes o suficiente de modo a aumentar a quantidade de Ni (1) no cristal, de modo a favorecer reações de descarbonilação e descarboxilação, o que é vantajoso, uma vez que elas consomem menos H_2 que a hidredesoxigenação (PHIMSEN et al., 2017).

IV.2.2 Efeito da Temperatura

A Figura IV.11 ilustra o efeito da temperatura na quantidade total de hidrocarbonetos produzidos para os diferentes catalisadores. Já a Figura IV.12 ilustra o efeito da temperatura na produção de hidrocarbonetos C18, C17, C10-C16 e na conversão do ácido oleico. Os ensaios de hidrotratamento do ácido oleico foram realizados a 260 °C, 280 °C e 300 °C, uma vez que essa

faixa de temperatura é adequada para a desoxigenação de ácidos graxos (ARORA et al., 2019). De acordo com a Figura IV.11, observou-se aumento na quantidade de hidrocarbonetos de 260 °C para 280 °C, mas há uma diminuição a 300 °C comparado com a quantidade produzida a 280 °C. O que pode explicar a queda no rendimento a 300 °C é a predominância de reações de craqueamento (PHIMSEN et al., 2017). E de fato, observa-se que para todos os catalisadores há um maior rendimento em hidrocarbonetos mais leves (C10-C16) com o aumento da temperatura. Para os C17 observa-se um pico de produção em 280 °C. Já para os C18 observa-se que o rendimento destes aumenta com o aumento da temperatura, exceto para o catalisador suportado na USY. A conversão apresenta pico de produção máximo em 280 °C, exceto para o catalisador Ni₂P/H-ZSM-5, provavelmente porque os outros catalisadores são desativados por formação de coque e a ZSM-5 está menos propensa à desativação, devido à seus poros pequenos.

Outra questão interessante é que o catalisador Ni₂P/Al-SBA-15 é o catalisador que mais rende hidrocarbonetos (C10-C18) em 300 °C e 280 °C, mas este é o que menos rende em 260 °C. Isso evidencia o fato de que esse catalisador leva a um mecanismo com uma energia de ativação maior, o que faz com que mudanças de temperatura tenham um efeito maior na velocidade de reação.

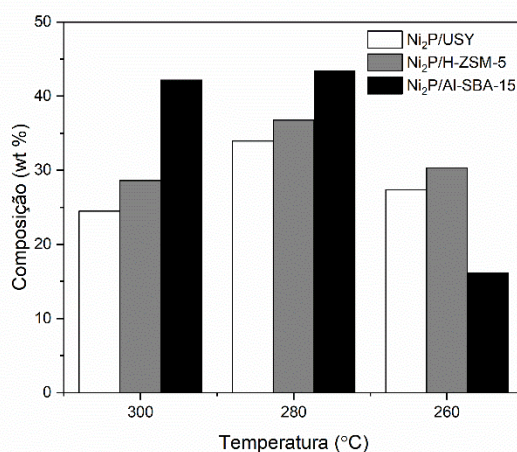


Figura IV.11 – Efeito da temperatura no rendimento de hidrocarbonetos (C10-C18) na desoxigenação do ácido oleico com diferentes catalisadores. Condições reacionais: T = 260 °C, 280 °C e 300 °C, P = 50 bar de H₂, massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.

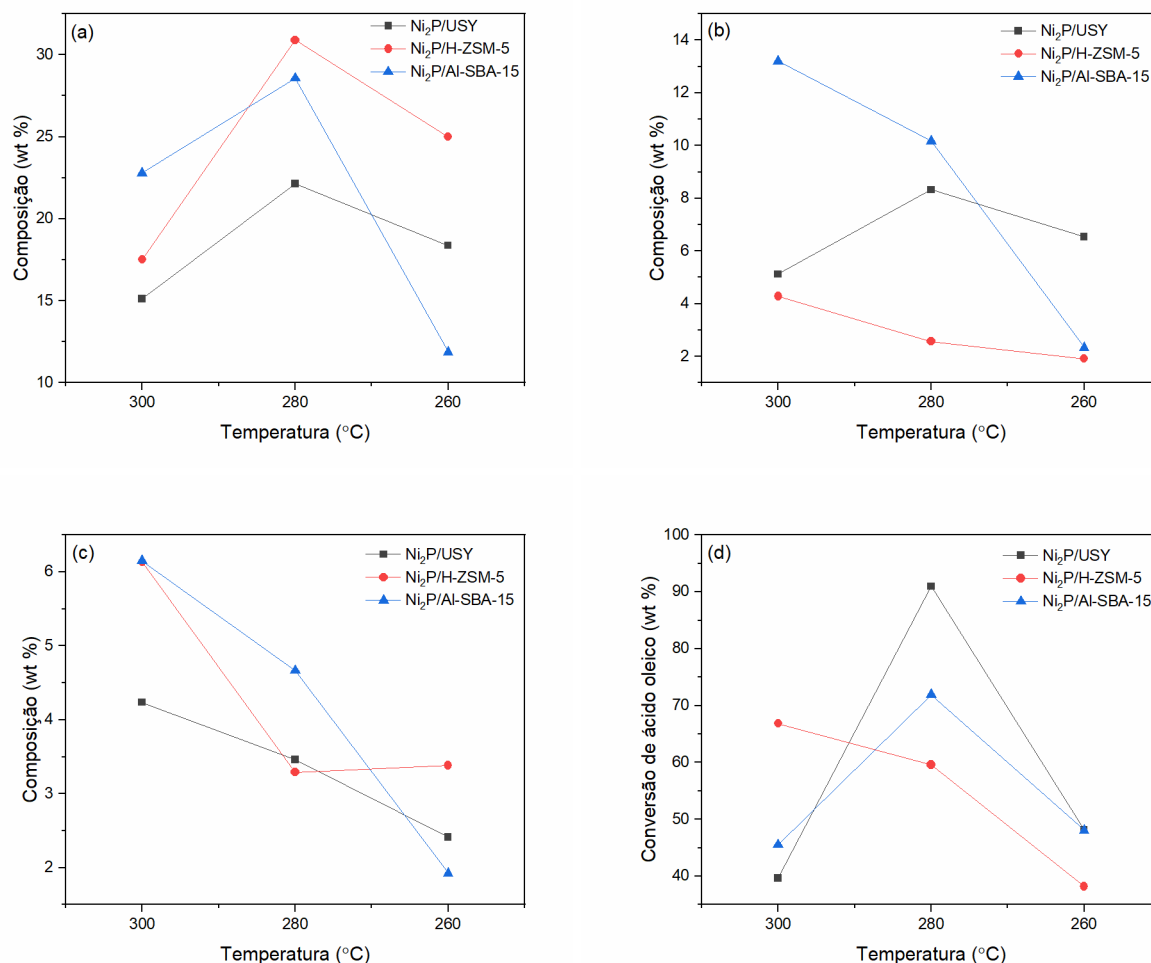


Figura IV.12 – Efeito da temperatura no rendimento de hidrocarbonetos (a) C17, (b) C18, (c) C10-C16 e (d) na conversão nos catalisadores (■) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, (●) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ e (▲) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$. Condições reacionais: $T = 260\text{ °C}$, 280 °C e 300 °C , $P = 50\text{ bar}$ de H_2 , massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e $t = 6\text{ h}$.

A literatura mostra que ensaios reacionais longos diminuem o rendimento em diesel, uma vez que altas temperaturas e tempos de reação longos promovem o craqueamento de ácidos graxos e de hidrocarbonetos em moléculas menores (PHIMSEN et al., 2017). Embora a maioria dos trabalhos da literatura mostra aumento da atividade de hidrotratamento com aumento da temperatura, também há trabalhos que vão contra essa tendência, o que pode ser explicado pelo aumento da taxa de decomposição térmica e formação de aromáticos (PATTANAIK; MISRA, 2017). Por exemplo, Wang et al. (2020) obtiveram um aumento da conversão com aumento na temperatura no hidrotratamento do ácido oleico, porém, há um pequeno aumento na conversão com o aumento da temperatura de 290 °C para 310 °C. Por outro lado, Horáček et al. (2019) testaram catalisadores de carbetos, nitretos e fosfetos de molibdênio na desoxigenação de óleo de

colza e mostraram uma diminuição da atividade catalítica com o aumento da temperatura devido ao aumento de reações de craqueamento. Além disso, Yang et al. (2013) também observaram uma diminuição no rendimento de hidrocarbonetos C15 a C18 com o aumento de temperatura de 300 °C para 325 °C e 350 °C no hidrotratamento de ácido oleico. De fato, o trabalho desta dissertação concorda com os trabalhos citados anteriormente, uma vez que se observa um aumento da atividade catalítica quando a temperatura de operação diminui de 300 °C para 280 °C.

IV.2.3 Estudo Cinético

Escolheu-se realizar os ensaios cinéticos na temperatura mais alta, ou seja, a 300 °C e estes estão ilustrados nas Figura IV.13, Figura IV.14 e Figura IV.15 para os catalisadores Ni₂P/USY, Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/Al-SBA-15, respectivamente. O ácido oleico está em uma atmosfera com hidrogênio e na presença de um catalisador bifuncional, portanto, a primeira etapa que ocorre é a saturação da ligação C=C, que ocorre muito rápido (WANG et al., 2012), por isso a presença de ácido esteárico. Além disso, o pico de produção máxima do ácido esteárico para o Ni₂P/Al-SBA-15 sugere que este é produto intermediário. Nesse mesmo sentido, a literatura diz que a produção direta de heptadecano e octadecano a partir do ácido oleico não é possível, só sendo possível pelo ácido esteárico como intermediário (AYODELE et al., 2015).

Foi mostrado anteriormente que também há a produção de hidrocarbonetos C16 e C15 e hidrocarbonetos mais leves (C10-C14), mas estes últimos foram omitidos do estudo cinético pois sua composição não é significativa e os dois primeiros também foram omitidos porque o foco deste trabalho é o estudo da desoxigenação do ácido oleico e não do ácido palmítico. Assim como foi mostrado anteriormente (Figura IV.10), os gráficos cinéticos reforçam que o catalisador que mais produz hidrocarbonetos é o Ni₂P/Al-SBA-15 seguido por Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/USY.

O comportamento dos produtos com relação ao tempo é diferente para os catalisadores. O C17 parece ter comportamento exponencial para os catalisadores Ni₂P/USY e Ni₂P/H-ZSM-5 e exceto o último ponto, este se comporta de maneira linear para o Ni₂P/Al-SBA-15. Já para o C18, este parece ser linear para todos os catalisadores, mas é importante ressaltar que a quantidade produzida é pequena para os catalisadores Ni₂P/USY e Ni₂P/H-ZSM-5 e talvez por isso este parece linear e não exponencial como a produção de C17. Não foi mostrado nos gráficos, mas em certos pontos há a produção de 8-heptadeceno. Não foram identificados produtos como álcoois e cetonas, mas a literatura diz que esses compostos são produtos intermediários da desoxigenação de ácidos graxos (GOSSELINK et al., 2013; PHAM et al., 2019). Outros produtos intermediários conhecidos são ésteres produzidos a partir da esterificação de ácidos graxos e álcoois de ácidos graxos (GOSSELINK et al., 2013; HOLLAK et al., 2013), mas estes também não foram identificados, uma vez que o tratamento das amostras antes da cromatografia transforma os ácidos graxos restantes em ésteres, de modo a não danificar a coluna cromatográfica. Já o ácido oleico parece diminuir de maneira exponencial para o

Ni₂P/USY e de maneira linear para o Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/Al-SBA-15. O decaimento linear do ácido oleico também foi obtido em um estudo recente (JENIŠTOVÁ et al., 2017).

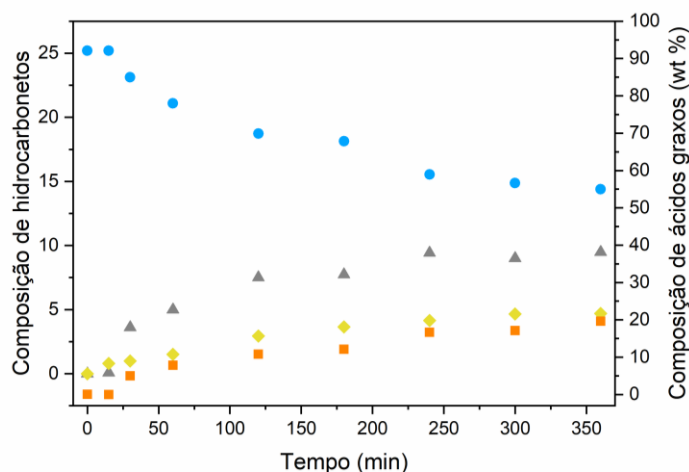


Figura IV.13 – Perfil de concentração (% mássica) do (●) ácido oleico, (■) ácido esteárico, (▲) hidrocarbonetos C17 e (◆) hidrocarbonetos C18 em função do tempo com o catalisador Ni₂P/USY. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H₂, massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.

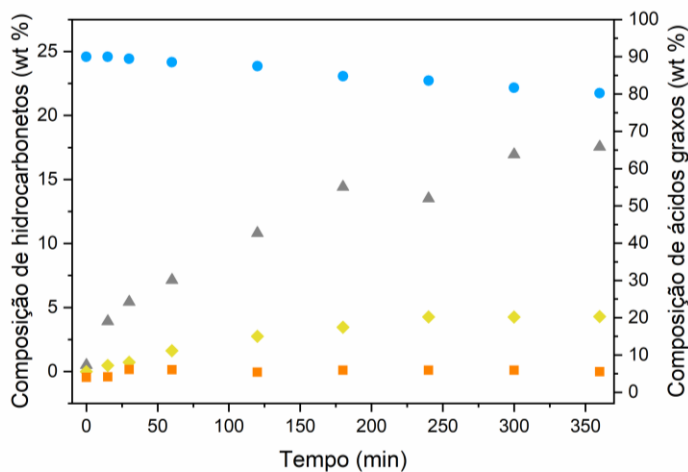


Figura IV.14 – Perfil de concentração (% mássica) do (●) ácido oleico, (■) ácido esteárico, (▲) hidrocarbonetos C17 e (◆) hidrocarbonetos C18 em função do tempo com o catalisador Ni₂P/H-ZSM-5. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H₂, massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.

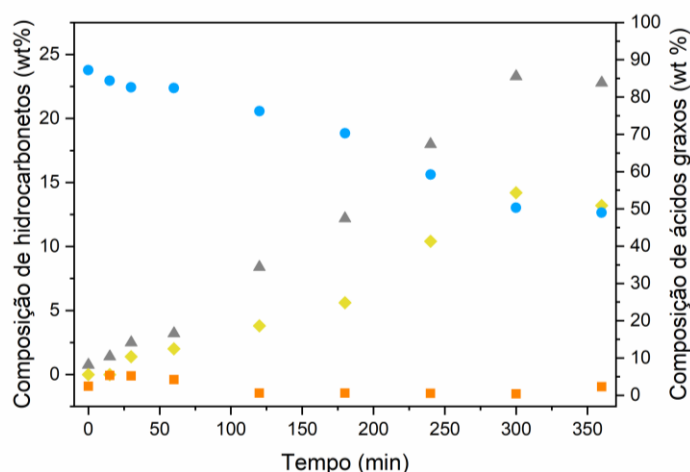


Figura IV.15 – Perfil de concentração (% mássica) do (●) ácido oleico, (■) ácido esteárico, (▲) hidrocarbonetos C17 e (◆) hidrocarbonetos C18 em função do tempo com o catalisador Ni₂P/Al-SBA-15. Condições reacionais: T = 300 °C, P = 50 bar de H₂, massa de ácido oleico = 50 g, massa de catalisador = 1,5 g e t = 6 h.

De modo a obter os dados cinéticos, a composição total de hidrocarbonetos (C10-C18) foi plotada com relação ao tempo, conforme mostra a Figura IV.16. E então foi feito um ajuste linear para a obtenção dos coeficientes angulares. A velocidade específica global de reação (k) foi calculada pela equação (III.5), considerando reação de ordem zero ($r_A = k$).

Os dados obtidos são resumidos na Tabela IV.6. De fato, o catalisador mais ativo foi o Ni₂P/Al-SBA-15 seguido por Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/USY. Não foi possível obter os parâmetros cinéticos a partir da equação de Arrhenius pois os ensaios cinéticos foram realizados em apenas uma temperatura e a conversão diminuiu de 280 °C a 300 °C.

Tabela IV.6 – Velocidade específica global de reação obtida a 300 °C.

Catalisador	Coefficiente linear	Coefficiente angular (min ⁻¹)	k (h ⁻¹)	R ²
Ni ₂ P/USY	0,3445	0,0634	1,27	0,986
Ni ₂ P/H-ZSM-5	4,6589	0,0655	1,31	0,926
Ni ₂ P/Al-SBA-15	2,2707	0,1173	2,35	0,977

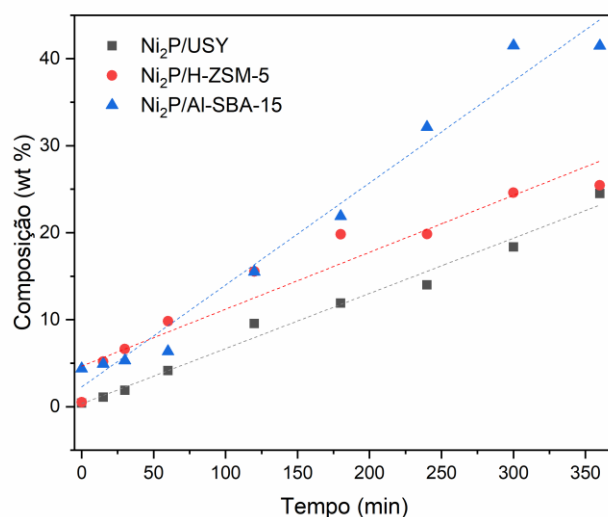


Figura IV.16 – Composição total de hidrocarbonetos (C10-C18) em função do tempo para os catalisadores (■) Ni₂P/USY, (●) Ni₂P/H-ZSM-5 e (▲) Ni₂P/Al-SBA-15 e (---) ajuste linear.

IV.2.4 Mecanismo Proposto

De acordo com os dados obtidos nos ensaios cinéticos e com trabalhos anteriores, pode-se propor um possível mecanismo para a desoxigenação do ácido oleico com catalisadores de fosfeto de níquel, ilustrado na Figura IV.17. O ácido oleico é hydrogenado a ácido esteárico (1) (SNÅRE et al., 2008; JEON et al., 2019) ou sofre desidratação e descarbonilação formando o 8-heptadeceno (3) (SHIMADA et al., 2017). Em seguida, o ácido esteárico pode formar o álcool 1-octadecanol (2) (JENIŠTOVÁ et al., 2017; AMEEN et al., 2019) ou sofrer descarboxilação, formando heptadecano (5) (SNÅRE et al., 2008; SHIMADA et al., 2017; PHAM et al., 2019), reação a qual não consome hidrogênio. O 8-heptadeceno pode ser então hydrogenado a heptadecano (4) (JEON et al., 2019). Por fim, o álcool pode gerar heptadecano por descarboxilação (6) (JENIŠTOVÁ et al., 2017) ou octadecano por desidratação e hydrogenação (isto é, hidrodesoxigenação) (7) (HOLLAK et al., 2013; JENIŠTOVÁ et al., 2017).

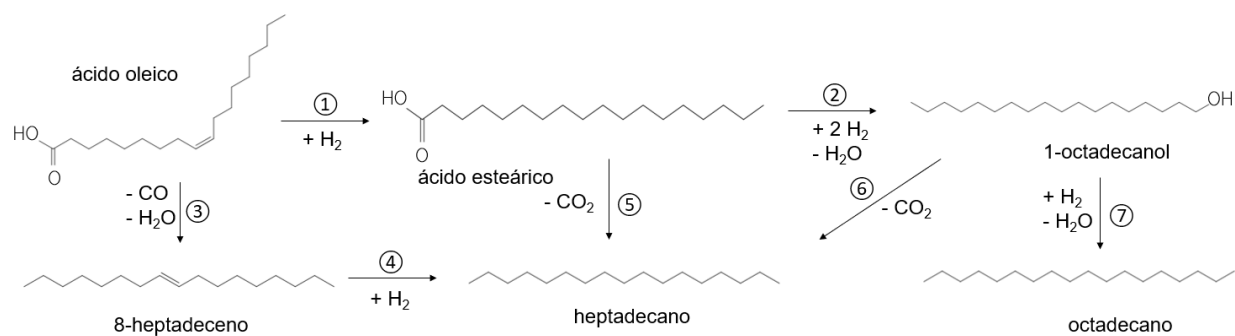


Figura IV.17 – Mecanismo proposto para a desoxigenação do ácido oleico com catalisadores $\text{Ni}_2\text{P}/\text{USY}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H-ZSM-5}$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al-SBA-15}$.

V. CONCLUSÕES

Os catalisadores apresentaram diferentes características de redução, acidez e dispersão metálica, afetando a atividade de desoxigenação. A DRX mostrou que embora foi utilizada uma razão Ni/P com o fósforo em excesso, essa quantidade não foi suficiente para formar apenas a fase Ni₂P no suporte Al-SBA-15. A TPR mostrou que o catalisador Ni₂P/H-ZSM-5 reduz mais dificilmente que os outros catalisadores, devido à forte interação entre o Ni e os grupos hidroxilas dessa zeólita. Já a TPD mostrou que uma menor razão Si/Al, determinada pela EAA, resulta em uma quantidade maior de sítios ácidos, mas uma força ácida menor. Com a FTIR das amostras com piridina foi possível verificar que todos os catalisadores apresentam sítios ácidos de Lewis e de Brönsted, ambos necessários para reações envolvendo hidrocarbonetos. Já com a fisissorção de nitrogênio foi verificado que o Ni₂P/USY apresenta maior área, seguido de Ni₂P/H-ZSM-5 e de Ni₂P/Al-SBA-15.

A 300 °C e a 280 °C o catalisador que mais produziu hidrocarbonetos (C10-C18) foi o Ni₂P/Al-SBA-15, seguido por Ni₂P/H-ZSM-5 e Ni₂P/USY. Além disso, todos os hidrocarbonetos produzem mais heptadecano que octadecano, ou seja, as reações de descarbonilação de descarboxilação prevalecem sobre a hidrodessoxigenação. Adicionalmente, parece que os cristallitos de fosfeto de níquel são de um tamanho grande o suficiente para garantir uma quantidade maior de Ni (1) tetraédrico, o qual favorece a descarbonilação e a descarboxilação. Mesmo o catalisador Ni₂P/Al-SBA-15 possuindo como fase predominante a Ni₁₂P₅, menos ativa que a Ni₂P, este produz mais hidrocarbonetos que os outros catalisadores, revelando uma atividade catalítica notável. A atividade de desoxigenação parece não sofrer influência da área específica e acidez. Por outro lado, foi observado que cristallitos menores aumentaram a produção de hidrocarbonetos.

Contrário ao que foi obtido a 280 °C e a 300 °C, a 260 °C o catalisador Ni₂P/Al-SBA-15 é menos ativo que os outros, o que pode ser atribuído a uma maior energia de ativação. A produção máxima de C17 ocorre a 280 °C, enquanto que a de C18 ocorre a 300 °C, exceto para o catalisador suportado na USY. A conversão de ácido oleico também tem um máximo em 280 °C e cai em 300 °C para todos os catalisadores, exceto para o Ni₂P/H-ZSM-5, provavelmente pela desativação catalítica por deposição de coque. Além disso, tempos longos e temperaturas altas diminuem o rendimento em diesel e, de fato, notou-se uma maior produção de hidrocarbonetos leves (C10-C16) a 300 °C. Foi possível obter a velocidade específica global de reação mas não foi possível determinar a energia de ativação aparente, uma vez que os ensaios cinéticos foram conduzidos em apenas uma temperatura.

REFERÊNCIAS

AKINJOKUN, A. I.; OJUMU, T. V.; OGUNFOWOKAN, A. O. **Microporous and Mesoporous Materials**. 1^a ed. [s.l.] IntechOpen, 2016.

ALMUTAIRI, S. M. **The Role of Lewis and Bronsted Acidity for Alkane Activation over Zeolites**. 2013. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, Gildeprint, Enschede, 2013.

ALVAREZ-GALVAN, M.; CAMPOS-MARTIN, J.; FIERRO, J. Transition Metal Phosphides for the Catalytic Hydrodeoxygenation of Waste Oils into Green Diesel. **Catalysts**, v. 9, n. 3, p. 293–317, 2019.

AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; ABDULLAH, B. The effect of metal loading over Ni/ γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts on reaction routes of hydrodeoxygenation of rubber seed oil for green diesel production. **Catalysis Today**, n. February, p. 0–1, 2019.

ARORA, P.; GRENNFELT, E. L.; OLSSON, L.; CREASER, D. Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, n. January, p. 376–389, 2019.

ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 1–7, 2014.

AYODELE, O. B.; FAROUK, H. U.; MOHAMMED, J.; UEMURA, Y.; DAUD, W. M. A. W. Hydrodeoxygenation of oleic acid into n- and iso-paraffin biofuel using zeolite supported fluoro-oxalate modified molybdenum catalyst: Kinetics study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 142–152, 2015.

BAHARUDIN, K. B.; ARUMUGAM, M.; HUNNS, J.; LEE, A. F.; MAYES, E.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; WILSON, K.; DERAWI, D. Octanoic acid hydrodeoxygenation over bifunctional Ni/Al-SBA-15 catalysts. **Catalysis Science & Technology**, 2019.

CHAUDHARY, V.; SHARMA, S. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 3, p. 741–749, 2017.

CHENG, S.; WEI, L.; ZHAO, X.; JULSON, J. Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading. **Catalysts**, v. 195, n. 6, p. 195, 2016.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559–614, 1995.

COSTA, E.; UGUINA, M. A.; LUCAS, A. D. E.; BLANES, J. Synthesis of ZSM-5 Zeolites in the C₂H₅OH-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System. **Journal of Catalysis**, v. 107, n. 2, p. 317–324, 1987.

DAWES, G. J. S.; SCOTT, E. L.; LE NÔTRE, J.; SANDERS, J. P. M.; BITTER, J. H. Deoxygenation of biobased molecules by decarboxylation and decarbonylation – a review on the role of heterogeneous, homogeneous and bio-catalysis. **Green Chem.**, v. 17, p. 3231–3250, 2015.

DEKA, R. C. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 5, n. May, p. 109–123, 1998.

ETIM, U. J.; XU, B.; ZHANG, Z.; ZHONG, Z.; BAI, P.; QIAO, K.; YAN, Z. Improved catalytic cracking performance of USY in the presence of metal contaminants by post-synthesis modification. **Fuel**, v. 178, p. 243–252, 2016.

FAHIM, M. A.; ALSAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1^a ed. Oxford: Elsevier, 2010.

FEITOSA, L. F.; BERHAULT, G.; LAURENTI, D.; DAVIES, T. E.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Synthesis and hydrodeoxygenation activity of Ni₂P/C - Effect of the palladium salt on lowering the nickel phosphide synthesis temperature. **Journal of Catalysis**, v. 340, p. 154–165, 2016.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. 2^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3^a ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2004.

FU, W.; ZHANG, L.; WU, D.; YU, Q.; TANG, T.; TANG, T. Mesoporous Zeolite ZSM-5 Supported Ni₂P Catalysts with High Activity in the Hydrogenation of Phenanthrene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 26, p. 7085–7095, 2016.

GIANNETTO, G. P.; MONTES, A. R.; RODRÍGUEZ, G. F. **Zeolitas - Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2^a ed. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica Facultad de Ingeniería - UCV, 2000.

GONÇALVES, V. O. O.; DE SOUZA, P. M.; CABIOC'H, T.; DA SILVA, V. T.; NORONHA, F. B.; RICHARD, F. Hydrodeoxygenation of m-cresol over nickel and nickel phosphide based catalysts. Influence of the nature of the active phase and the support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 619–628, 2017.

GOSSELINK, R. W.; HOLLAK, S. A. W.; CHANG, S. W.; VAN HAVEREN, J.; DE JONG, K. P.; BITTER, J. H.; VAN ES, D. S. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1576–1594, 2013.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–6 passim, 1973.

HELLINGER, M.; CARVALHO, H. W. P.; BAIER, S.; WANG, D.; KLEIST, W.; GRUNWALDT, J. D. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 181–192, 2015.

HEWER, T. L. R.; SOUZA, A. G. F.; ROSENO, K. T. C.; MOREIRA, P. F.; BONFIM, R.; ALVES, R. M. B.; SCHMAL, M. Influence of acid sites on the hydrodeoxygenation of anisole with metal supported on SBA-15 and SAPO-11. **Renewable Energy**, v. 119, p. 615–624, 2018.

HOLLAK, S. A. W.; GOSSELINK, R. W.; VAN ES, D. S.; BITTER, J. H. Comparison of tungsten and molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of oleic acid. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 12, p. 2837–2844, 2013.

HORÁČEK, J.; AKHMETZYANOVA, U.; SKUHROVCOVÁ, L.; TIŠLER, Z.; CARMONA, H. de P. Alumina-supported MoN_x, MoC_x and MoP_x catalysts for the hydrotreatment of rapeseed oil. **Applied Catalysis A: General**, p. 100632, 2019.

HORÁČEK, J.; ŠT'ÁVOVÁ, G.; KELBICHOVÁ, V.; KUBIČKA, D. Zeolite-Beta-supported platinum catalysts for hydrogenation/ hydrodeoxygenation of pyrolysis oil model compounds. **Catalysis Today**, v. 204, p. 38–45, 2013.

HUANG, C.; LI, A.; CHAO, Z. S. Heterogeneous catalytic synthesis of quinoline compounds from aniline and C1-C4 alcohols over zeolite-based catalysts. **RSC Advances**, v. 7, n. 76, p. 48275–48285, 2017.

HUBER, G. W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, p. 7184–7201, 2007.

HUIRACHE-ACUÑA, R.; NAVA, R.; PEZA-LEDESMA, C.; LARA-ROMERO, J.; ALONSO-NÚÑEZ, G.; PAWELEC, B.; RIVERA-MUÑOZ, E. SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review. **Materials**, v. 6, n. 9, p. 4139–4167, 2013.

JENIŠTOVÁ, K.; HACHEMI, I.; MÄKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; PEURLA, M.; ČAPEK, L.; WÄRNÄ, J.; MURZIN, D. Y. Hydrodeoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni-alumina catalysts: Influence of reaction parameters and kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 401–409, 2017.

JEON, K. W.; SHIM, J. O.; CHO, J. W.; JANG, W. J.; NA, H. S.; KIM, H. M.; LEE, Y. L.; JEON, B. H.; BAE, J. W.; ROH, H. S. Synthesis and characterization of Pt-, Pd-, and Ru-promoted Ni–Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalysts for efficient biodiesel production by deoxygenation of oleic acid. **Fuel**, v. 236, n. June 2018, p. 928–933, 2019.

JU, C.; ZHOU, Y.; HE, M.; WU, Q.; FANG, Y. Improvement of selectivity from lipid to jet fuel by rational integration of feedstock properties and catalytic strategy. **Renewable Energy**, v. 97, p. 1–7, 2016.

KIM, S.-S.; JUN, B. R.; PARK, S. H.; JEON, J.-K.; SUH, D. J.; KIM, T.-W.; PARK, Y.-K. Catalytic Upgrading of Xylan Over Mesoporous Y Catalyst. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 4, p. 2925–2930, 2014.

KIM, Y. S.; YUN, G. N.; LEE, Y. K. Novel Ni₂P/zeolite catalysts for naphthalene hydrocracking to BTX. **Catalysis Communications**, v. 45, p. 133–138, 2014.

KO, C. H.; PARK, S. H.; JEON, J. K.; SUH, D. J.; JEONG, K. E.; PARK, Y. K. Upgrading of biofuel by the catalytic deoxygenation of biomass. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 12, p. 1657–1665, 2012.

KOCHAPUTI; KONGMARK; KHEMTHONG; BUTBUREE; KUBOON; WORAYINGYONG; FAUNGNAWAKIJ. Catalytic Behaviors of Supported Cu, Ni, and Co

Phosphide Catalysts for Deoxygenation of Oleic Acid. **Catalysts**, v. 9, n. 9, p. 715, 2019.

KOIKE, N.; HOSOKAI, S.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; KIKUCHI, R.; EBITANI, K.; SUZUKI, Y.; OYAMA, S. T. Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 333, p. 115–126, 2016.

KORÁNYI, T. I.; COUMANS, A. E.; HENSEN, E. J. M.; RYOO, R.; KIM, H. S.; PFEIFER, É.; KASZTOVSZKY, Z. The influence of metal loading and activation on mesoporous materials supported nickel phosphide hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 48–54, 2009.

KORÁNYI, T. I.; VÍT, Z.; PODUVAL, D. G.; RYOO, R.; KIM, H. S.; HENSEN, E. J. M. SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 253, p. 119–131, 2008.

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; GUPTA, J. K.; SHARMA, L. D.; RAMA RAO, K. S.; MURALI DHAR, G. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 103–109, 2008.

LEE, C. R.; YOON, J. S.; SUH, Y.-W.; CHOI, J.-W.; HA, J.-M.; SUH, D. J.; PARK, Y.-K. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 54–58, 2012.

LEE, E. H.; PARK, R.; KIM, H.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; JEON, J. K.; KIM, S. C.; PARK, Y. K. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt loaded zeolitic materials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 18–21, 2016a.

LEE, H.; KIM, H.; YU, M. J.; KO, C. H.; JEON, J. K.; JAE, J.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; PARK, Y. K. Catalytic Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds over Pt/HY Catalyst. **Scientific Reports**, v. 6, 2016b.

LEE, H. W.; JUN, B. R.; KIM, H.; KIM, D. H.; JEON, J. K.; PARK, S. H.; KO, C. H.; KIM, T. W.; PARK, Y. K. Catalytic hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol and dibenzofuran over Pt/mesoporous zeolites. **Energy**, v. 81, p. 33–40, 2015.

LEE, H. W.; KIM, T. H.; PARK, S. H.; JEON, J.-K.; SUH, D. J.; PARK, Y.-K. Catalytic Fast Pyrolysis of Lignin Over Mesoporous Y Zeolite Using Py-GC/MS. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 4, p. 2640–2646, 2013.

LEE, S.; SPEIGHT, J. G.; LOYALKA, S. K. **Handbook of Alternative fuel technologies**. 1^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

LI, K.; WANG, R.; CHEN, J. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni₂P, MoP, and NiMoP catalysts. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 854–863, 2011.

LI, W.; ZHENG, J.; LUO, Y.; TU, C.; ZHANG, Y.; DA, Z. Hierarchical Zeolite Y with Full Crystallinity: Formation Mechanism and Catalytic Cracking Performance. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3804–3811, 2017.

- LI, X.; QIAO, K.; HE, L.; LIU, X.; YAN, Z.; XING, W.; QIN, L.; DAI, B.; ZHANG, Z. Combined modification of ultra-stable Y zeolites via citric acid and phosphoric acid. **Applied Petrochemical Research**, v. 4, n. 4, p. 343–349, 2014.
- LI, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, L.; YANG, Q.; WEI, Z.; FENG, Z.; LI, C. Direct Synthesis of Al–SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 28, p. 9739–9744, 2004.
- LIU, X.-M.; YAN, Z.-F. Studies of the Nitrogen Adsorption of Citric-Modified USY Zeolites. **Adsorption Science and Technology**, p. 673–677, 2000.
- LIU, Y.; YAO, L.; XIN, H.; WANG, G.; LI, D.; HU, C. The production of diesel-like hydrocarbons from palmitic acid over HZSM-22 supported nickel phosphide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 504–514, 2015.
- LLEWELLYN, P. L.; GRILLET, Y.; PATARIN, J.; FAUST, A. C. On the physisorption isotherm of the MFI-type zeolites: The high-pressure hysteresis. **Microporous Materials**, v. 1, n. 4, p. 247–256, 1993.
- LUO, C. W.; HUANG, C.; LI, A.; YI, W. J.; FENG, X. Y.; XU, Z. J.; CHAO, Z. S. Influence of Reaction Parameters on the Catalytic Performance of Alkaline-Treated Zeolites in the Novel Synthesis of Pyridine Bases from Glycerol and Ammonia. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 4, p. 893–911, 2016.
- LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 20, 2014.
- MADSEN, A. T.; AHMED, E. H.; CHRISTENSEN, C. H.; FEHRMANN, R.; RIISAGER, A. Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3433–3438, 2011.
- MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2351–2368, 2007.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.
- NIU, X.; FENG, F.; YUAN, G.; ZHANG, X.; WANG, Q. Hollow MFI Zeolite Supported Pt Catalysts for Highly Selective and Stable Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Cycloalkanes. **Nanomaterials**, v. 9, n. 362, p. 1–15, 2019.
- OYAMA, S. T.; LEE, Y. K. The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 393–400, 2008.
- PAN, Z.; WANG, R.; NIE, Z.; CHEN, J. Effect of a second metal (Co, Fe, Mo and W) on performance of Ni₂P/SiO₂ for hydrodeoxygenation of methyl laurate. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, p. 418–426, 2016.
- PANDE, A.; NIPHADKAR, P.; PANDARE, K.; BOKADE, V. Acid Modified H-USY Zeolite for Efficient Catalytic Transformation of Fructose to 5-Hydroxymethyl Furfural (Biofuel

Precursor) in Methyl Isobutyl Ketone-Water Biphasic System. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 3, p. 3783–3791, 2018.

PATTANAIK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. January, p. 545–557, 2017.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1^a ed. Nova York: CRC Press, 2003.

PENG, B.; YAO, Y.; ZHAO, C.; LERCHER, J. A. Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 9, p. 2072–2075, 2012.

PHAM, L. K. H.; TRAN, T. T. V.; KONGPARAKUL, S.; REUBROYCHAROEN, P.; KARNJANAKOM, S.; GUAN, G.; SAMART, C. Formation and activity of activated carbon supported Ni₂P catalysts for atmospheric deoxygenation of waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 185, p. 117–125, 2019.

PHIMSEN, S.; KIATKITTIPONG, W.; YAMADA, H.; TAGAWA, T.; KIATKITTIPONG, K.; LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production. **Energy Conversion and Management**, v. 151, n. August, p. 324–333, 2017.

PIMENTA, J. L. C. W. **Síntese e avaliação de catalisador não convencional na produção de hidrocarbonetos a partir de óleo de soja**. 2018. Universidade Estadual de Maringá, 2018.

PRASOMSRI, T.; JIAO, W.; WENG, S. Z.; GARCIA MARTINEZ, J. Mesoporous zeolites: Bridging the gap between zeolites and MCM-41. **Chemical Communications**, v. 51, n. 43, p. 8900–8911, 2015.

PÜTÜN, E.; UZUN, B. B.; PUTÜN, A. E. Rapid pyrolysis of olive residue. Effect of catalytic upgrading of pyrolysis vapors in a two-stage fixed-bed reactor. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2248–2258, 2009.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, 2009.

RUDDY, D. A.; SCHAIDLE, J. A.; FERRELL, J. R.; WANG, J.; MOENS, L.; HENSLEY, J. E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: Catalyst development through the study of model compounds. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 454–490, 2014.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, C.; HE, Y.; XU, L. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 729–734, 2004.

SANTOS, S. M. L.; NOGUEIRA, K. A. B.; DE SOUZA GAMA, M.; LIMA, J. D. F.; DA SILVA JÚNIOR, I. J.; DE AZEVEDO, D. C. S. Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules. **Microporous and**

Mesoporous Materials, v. 180, p. 284–292, 2013.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 245, n. December 2018, p. 458–466, 2019.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. 1. ed. Rio de Janeiro: Springer, 2016.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; BRIONES, L.; ARROYO, M. Selective hydrodecarboxylation of fatty acids into long-chain hydrocarbons catalyzed by Pd/Al-SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 280, n. November 2018, p. 88–96, 2019.

SHAHINUZZAMAN, M.; YAAKOB, Z.; AHMED, Y. Non-sulphide zeolite catalyst for bio-jet-fuel conversion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1375–1384, 2017.

SHI, H.; CHEN, J.; YANG, Y.; TIAN, S. Catalytic deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on nickel phosphide catalysts: Remarkable support effect. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 161–170, 2013.

SHIMADA, I.; KATO, S.; HIRAZAWA, N.; NAKAMURA, Y.; OHTA, H.; SUZUKI, K.; TAKATSUKA, T. Deoxygenation of triglycerides by catalytic cracking with enhanced hydrogen transfer activity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 1, p. 75–86, 2017.

SILVA, L. N.; FORTES, I. C. P.; DE SOUSA, F. P.; PASA, V. M. D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v. 164, p. 329–338, 2016.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTU, R. A.; ROUQUÉROL, J.; T., S. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SNÅRE, M.; KUBIČKOVÁ, I.; MÄKI-ARVELA, P.; CHICHOVA, D.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D. Y. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. **Fuel**, v. 87, n. 6, p. 933–945, 2008.

SNÅRE, M.; KUBIČKOVÁ, I.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D. Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 16, p. 5708–5715, 2006.

STEPACHEVA, À. A.; SAPUNOV, V. N.; SULMAN, E. M.; NIKOSHVILI, L. Z.; SULMAN, M. G.; SIDOROV, A. I.; DEMIDENKO, G. N.; MATVEEVA, V. G. Catalytic hydrodeoxygenation of fatty acids for biodiesel production. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 11, n. 2, p. 125–132, 2016.

SUN, H.; PENG, P.; WANG, Y.; LI, C.; SUBHAN, F.; BAI, P.; XING, W.; ZHANG, Z.; LIU, Z.; YAN, Z. Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication–dealumination. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 6, p. 1513–1525, 2017.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation,

Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 896–910, 2006.

THOMMES, M. **Chapter 15 Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption**. [s.l.] Elsevier B.V., 2007. v. 168

TOPSØE, N.-Y.; PEDERSEN, K.; DEROUANE, E. G. Infrared and Temperature-Programmed Desorption Study of the Acidic Properties of ZSM-5-Type Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 70, p. 41–52, 1981.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.

VAN DER BIJ, H. E.; WECKHUYSEN, B. M. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7406–7428, 2015.

VAN MAO, R. Le; AL-YASSIR, N.; LU, L.; VU, N. T.; FORTIER, A. New method for the study of surface acidity of zeolites by NH₃-TPD, using a pH-meter equipped with an ion selective electrode. **Catalysis Letters**, v. 112, n. 1–2, p. 13–18, 2006.

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 197–206, 2017.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; RIBEIRO, M. F.; GRAÇA, I.; FERNANDES, A.; LOPES, J. M. F. M.; COELHO, S. M.; SANTOS, N. A. V.; SACZK, A. A. Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, n. C, p. 160–168, 2015.

WAGNER, J. L.; JONES, E.; SARTBAEVA, A.; DAVIS, S. A.; TORRENTE-MURCIANO, L.; CHUCK, C. J.; TING, V. P. Zeolite Y supported nickel phosphide catalysts for the hydrodenitrogenation of quinoline as a proxy for crude bio-oils from hydrothermal liquefaction of microalgae. **Dalton Transactions**, v. 47, p. 1189–1201, 2018.

WANG, C.; TIAN, Z.; WANG, L.; XU, R.; LIU, Q.; QU, W.; MA, H.; WANG, B. One-step hydrotreatment of vegetable oil to produce high quality diesel-range alkanes. **ChemSusChem**, v. 5, n. 10, p. 1974–1983, 2012.

WANG, F.; ZHANG, W.; JIANG, J.; XU, J.; ZHAI, Q.; WEI, L.; LONG, F.; LIU, C.; LIU, P.; TAN, W.; HE, D. Nitrogen-rich carbon-supported ultrafine MoC nanoparticles for the hydrotreatment of oleic acid into diesel-like hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122464, 2020.

WANG, H.; MALE, J.; WANG, Y. Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 1047–1070, 2013.

WANG, J.; LIU, Q. A simple method to directly synthesize Al-SBA-15 mesoporous materials with different Al contents. **Solid State Communications**, v. 148, n. 11–12, p. 529–533, 2008.

WEITKAMP, J.; PUPPE, L. **Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications**. 1a. ed.

Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.

WU, S. K.; LAI, P. C.; LIN, Y. C.; WAN, H. P.; LEE, H. T.; CHANG, Y. H. Atmospheric hydrodeoxygenation of guaiacol over alumina-, zirconia-, and silica-supported nickel phosphide catalysts. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 349–358, 2013.

XING, S.; LV, P.; FU, J.; WANG, J.; FAN, P.; YANG, L.; YUAN, Z. Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 316–327, 2017.

YANG, Y.; CHEN, J.; SHI, H. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on Ni2P/SiO₂, Ni2P/MCM-41, and Ni2P/SBA-15 catalysts with different dispersions. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 6, p. 3400–3409, 2013.

YANG, Y.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; DE LA PEÑA O'SHEA, V. A.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Ni 2P/SBA-15 as a hydrodeoxygenation catalyst with enhanced selectivity for the conversion of methyl oleate into n-octadecane. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 4, p. 592–598, 2012.

YANG, Y.; WANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, L.; LI, G. Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 165–174, 2013.

YU, Z.; WANG, A.; LIU, S.; YAO, Y.; SUN, Z.; LI, X.; LIU, Y.; WANG, Y.; CAMAIONI, D. M.; LERCHER, J. A. Hydrodeoxygenation of phenolic compounds to cycloalkanes over supported nickel phosphides. **Catalysis Today**, v. 319, n. March 2018, p. 48–56, 2019.

YUE, Y.; GÉDÉON, A.; BONARDET, J.-L.; MELOSH, N.; D'ESPINOSE, J.-B.; FRAISSARD, J. Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. **Chemical Communications**, v. 19, p. 1967–1968, 1999.

ZANATTA, E. R. **Hidroisomerização de n-hexadecano sobre peneira molecular mesoporosa Pt/Al-SBA-15**. 2016. Universidade Estadual de Maringá, 2016.

ZARCHIN, R.; RABAEV, M.; VIDRUK-NEHEMYA, R.; LANDAU, M. V.; HERSKOWITZ, M. Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 684–691, 2015.

ZHANG, D.; WANG, R.; YANG, X. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 1–2, p. 8–13, 2009.

ZHANG, L.; FU, W.; YU, Q.; TANG, T.; ZHAO, Y.; LI, Y. Effect of citric acid addition on the morphology and activity of Ni2P supported on mesoporous zeolite ZSM-5 for the hydrogenation of 4,6-DMDBT and phenanthrene. **Journal of Catalysis**, v. 345, p. 295–307, 2017.

ZHAO, C.; CAMAIONI, D. M.; LERCHER, J. A. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes. **Journal of Catalysis**, v. 288, p. 92–103, 2012.

ZHU, T.; SONG, H.; DAI, X.; SONG, H. Preparation of Ni2P/Al-SBA-15 catalyst and its

performance for benzofuran hydrodeoxygenation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 12, p. 1784–1790, 2017.

ZHU, X.; LOBBAN, L. L.; MALLINSON, R. G.; RESASCO, D. E. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 281, p. 21–29, 2011.