

Obtenção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação “drop in” por hidrodessoxigenação (HDO) do óleo de babaçu.

Viviane de Souza (Greentec/EQ-UFRJ, vivianesborges@hotmail.com); Gisel Chenard (Greentec/EQ-UFRJ); Yordanka Reyes (Greentec/EQ-UFRJ); Carolina Vieira (Greentec/EQ-UFRJ) e Donato A. Gomes (Greentec/EQ-UFRJ).

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

A Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO) estabeleceu a meta de redução das emissões de CO₂ em 50 % até 2050, em comparação com os níveis de 2005. O uso de bioquerosene (*drop-in*) foi a principal solução escolhida pelo setor de aviação para atingir essa meta. O objetivo deste trabalho foi obter hidrocarbonetos renováveis na faixa do bioquerosene de aviação (C9 - C15), através do processo de hidrodessoxigenação (HDO) na presença do catalisador NiMo/γ-Al₂O₃. O óleo de babaçu foi selecionado como matéria-prima por sua composição química, em que predomina o ácido láurico (C12:0), capaz de produzir hidrocarbonetos na faixa desejada (C9-C15). Realizou-se a determinação do perfil lipídico do óleo, mostrando que 69,7% de seus ácidos graxos correspondem à fração com potencial para produzir hidrocarbonetos, com predominância de ácidos graxos saturados e monoinsaturados com 12 átomos de carbono (44,58%). Um planejamento fatorial completo 2³ com ponto central foi realizado a fim de investigar os efeitos individuais e de interação sobre a seletividade em hidrocarbonetos dos fatores, tempo de reação, temperatura e pressão de H₂. O melhor resultado foi a 340°C, 7h e 70 bar de H₂, em que se obteve 98,60% de Hidrocarbonetos. Um estudo da seletividade indicou que os hidrocarbonetos foram formados, a partir de intermediários oxigenados, principalmente, ésteres de cera. Após 7h de reação, obtiveram-se 72,2% de alcanos na faixa desejada (C9-C15), dos quais 48% corresponderam aos alcanos C11 e C12, provenientes da descarboxilação e hidrogenação (ou desidratação), respectivamente, dos ácidos láurico (C12:0) e lauroleico (C12:1).

Palavras-Chave: Óleo de babaçu, Bioquerosene, Hidrocarbonetos Renováveis, HDO

2 - Introdução

Recentemente, o processo de hidrodessoxigenação (HDO) de óleos e gorduras animais e vegetais vem atraindo grande atenção por constituir-se em uma tecnologia adequada para converter triglicerídeos em hidrocarbonetos. No processo de HDO, são obtidos, principalmente, hidrocarbonetos parafínicos, com cadeias carbônicas de igual número ou inferiores em uma unidade em relação ao ácido graxo precursor (PEDROZA et al., 2022).

Dessa forma, partindo-se do óleo de babaçu são obtidos, majoritariamente, alcanos na faixa do bioquerosene de aviação (C9-C15). Diante do potencial apresentado pelo uso do óleo de babaçu como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis, neste trabalho investigou-se o processo de HDO via conversão termo-catalítica para produção de hidrocarbonetos renováveis.

3 – Objetivos

Obtenção de hidrocarbonetos renováveis, na faixa do bioquerosene de aviação (C9 - C15), a partir

de óleo de babaçu, aplicando a rota termo-catalítica HEFA na presença do catalisador NiMo/γ-Al₂O₃.

4 - Material e Métodos

Nos estudos de HDO foi utilizado como matéria-prima óleo de babaçu refinado, comercial, fornecido pela Destilaria Bauru Ltda, e avaliou-se como catalisador NiMo/γ-Al₂O₃, comercial, fornecido pelo CENPES. As reações de HDO do óleo de babaçu foram realizadas em um reator Parr Instruments, de 300ml, controle de temperatura, pressão, agitação e manta externa para aquecimento. Antes do início de cada reação, 3% de catalisador em relação à massa de óleo de babaçu foi reduzido, em um forno tubular, durante 4h, a 425 °C e vazão de gás H₂ de 50 mL/min.

Foi realizado um planejamento fatorial completo (2³). As condições operacionais para a avaliação da conversão do óleo foram: T (300; 320; 340°C), t (5; 6; 7h), e pressão (30; 50; 70bar) por injeção de H₂. Para a identificação e quantificação dos produtos obtidos, além da determinação da conversão de triglicerídeos (Equação 1) e da seletividade aos produtos (Equação 2), foi utilizada a técnica de CG-FID.

3º Congresso da Rede Brasileira de Biocombustíveis e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação

$$C = 100 \% - \frac{A_{trg}}{A_{total}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Onde: A_{trg} = somatório das áreas dos picos dos triglicerídeos; A_{total} = somatório das áreas dos picos dos triglicerídeos e produtos.

$$S_i = \frac{A_i}{A_{total \text{ de produtos}}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Onde: A_i = área dos picos do composto i ; $A_{total \text{ de produtos}}$ = somatório das áreas dos picos de todos os produtos formados.

5 - Resultados e Discussão

A composição em ácidos graxos do óleo de babaçu, apresentou predominância dos ácidos graxos com 12 átomos de carbono láurico (C12:0) e lauroleico (C12:1), totalizando 44,58% e aproximadamente 69,7% de seus ácidos graxos com cadeias carbônicas contendo entre 10 e 16 átomos de carbono, portanto com potencial para gerar hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação (C9 – C15). Os resultados nas diferentes condições de acordo com o planejamento experimental, valores de conversão e seletividade da reação de HDO, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados do planejamento fatorial 2³ para as reações de HDO do óleo de babaçu

R	T (°C)	P (bar)	t (h)	Seletividade (%)				
				ALG	HC	EC	AG	BD
1	300	30	5	8,60	10,70	28,06	52,58	0
2	300	30	7	1,48	19,49	27,4	44,62	7,01
3	340	30	5	1,07	38,43	10,3	4,56	3,64
4	340	30	7	1	83,04	9,69	1,27	5
5	300	70	5	7,14	16,19	36,68	19,39	20,6
6	300	70	7	9,1	43,19	30,3	10,5	6,2
7	340	70	5	0,1	98,41	0	1,29	0,2
8	340	70	7	0,1	98,60	0	1,2	0,1
9	340	50	6	0,68	78,36	6,75	12,15	2,06
10	320	50	6	0,57	76,82	5,15	15,62	1,84
11	320	50	6	0,81	78,01	7,09	12,11	1,98

Na Tabela 1, pode-se observar, que o catalisador NiMo/γ-Al₂O₃ apresentou boa atividade no processo catalítico, tendo proporcionado uma conversão de 100% dos triglicerídeos em produtos, em todas as condições empregadas. Os resultados mostram ainda que, durante a reação são gerados produtos intermediários. De acordo com o planejamento experimental (Tabela 1), a influência das variáveis individuais avaliadas e a interação entre elas

sobre a seletividade em hidrocarbonetos, bem como a interferência de possíveis erros experimentais nesses resultados, mediante a Análise de Variância (ANOVA), mostrou que tanto a temperatura quanto a pressão de H₂ e o tempo de reação afetaram significativamente a seletividade aos hidrocarbonetos (p<0,05), tendo sido a temperatura a variável de maior influência entre as três estudadas (p<0,0001). O produto final que apresentou a melhor seletividade 98,6% em hidrocarbonetos totais foi o da reação 8 (T 340°C, 7h, 70 bar de pressão de H₂). Com base nesse resultado, realizou-se o estudo da seletividade de formação dos produtos em função do tempo. As seletividades para alcanos foram calculadas com base no rendimento total de alcanos na fração líquida dos produtos, ou seja, a soma das seletividades em alcanos individuais é de 100%. Entre os alcanos foram produzidos, principalmente, C11 e C12. A soma das seletividades para n-undecano (C11) e n-dodecano (C12) foi de 48%. Os hidrocarbonetos n-heptadecano (C17) e n-octadecano (C18) também foram produzidos em quantidades apreciáveis, totalizando 23,51%. O valor desse somatório confirma que a formação de C17 e C18 é proveniente da HDO dos ácidos esterárico (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Os demais alcanos foram produzidos em menores quantidades, próximas às concentrações encontradas dos respectivos ácidos graxos ligados aos triglicerídeos originais. Os alcanos obtidos na faixa de C9–C15, ou seja, na faixa do querosene de aviação, totalizaram 72,21%.

4 – Conclusões

O melhor resultado do planejamento experimental foi a 340°C, 7h e 70 bar de H₂, onde o produto final apresentou seletividade de 98,6% a hidrocarbonetos totais. Um estudo da seletividade aos produtos formados na HDO do óleo de babaçu, indicou que os hidrocarbonetos foram formados, a partir de intermediários oxigenados, principalmente, ésteres de cera. Após 7h de reação, obtiveram-se 72,2% de alcanos na faixa desejada (C9-C15) para querosene de aviação, dos quais 48% corresponderam aos alcanos C11 e C12, provenientes da descarboxilação e hidrogenação (ou desidratação), respectivamente, dos ácidos láurico (C12:0) e lauroleico (C12:1).

5 – Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, GREENTEC, EQ/UFRJ.

6 - Bibliografia

PEDROZA, MARIANA AFONSO PINTO et al. Hydrodeoxygenation of stearic acid to produce diesel-like hydrocarbons: kinetic modeling, parameter estimation and simulation. *Chemical Engineering Science*, v. 254, p. 117576, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117576>