



Nubia Maria Mora Alvarez

Hidrotratamento de óleo de coco com catalisadores de Ni e Pt suportados em sílica-alumina e SBA-15 para a obtenção de óleo diesel

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio .

Orientador: Prof. Maria Isabel Pais da Silva

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Nubia Maria Mora Alvarez

Hidrotratamento de óleo de coco com catalisadores de Ni e Pt suportados em sílica-alumina e SBA-15 para a obtenção de óleo diesel

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio . Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Maria Isabel Pais da Silva

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof. Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Departamento de Engenharia Mecânica – UERJ

Prof. Amanda Lemetete Teixeira Brandão

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de Setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Nubia Maria Mora Alvarez

Ficha Catalográfica

Mora Alvarez, Nubia Maria; Pais da Silva, Maria Isabel

Hidrotratamento de óleo de coco com catalisadores de Ni e Pt suportados em sílica-alumina e SBA-15 para a obtenção de óleo diesel / Nubia Maria Mora Alvarez; orientador: Maria Isabel Pais da Silva. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

v., 93 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais .

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos – Teses. 2. hidrotratamento;. 3. sílica-alumina;. 4. SBA-15;. 5. óleo de côco;. 6. platina;. 7. níquel. I. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais . II. Título.

CDD: 004

Dedico este trabajo a mi querida mamá Nubia A.,
y a mis hermanos Lucero, Franco y Natali.

Agradecimentos

À minha orientadora, professora Maria Isabel Pais da Silva, pela orientação, ensinamentos e confiança na realização do trabalho

Ao professor do departamento de Engenharia Mecânica , Dr. Jhonny O. Huertas Flores pelo apoio e ensinamentos dedicados a mim durante diversos momentos deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos técnicos Henrique, Giselle e Laisa pelo suporte e ajuda na realização das análises de caracterizações dos materiais sempre que necessária.

Aos laboratórios LABNANO, e Laboratório de Raios-X (RX) do CBPF pelo fornecimento dos equipamentos para fazer as análises de caracterização

Às minhas primas e amigas Monica e Astrid, e familiares pelo carinho, apoio e amizade. Ao meu amigo Jhony que sempre foi o meu apoio incondicional ao longo dos dois anos de mestrado.

Aos meus amigos Oscar C e Fabian M pelo apoio, alegrias e pela compreensão nos momentos difíceis que eu tive no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de catálise Thiago e Carol e aqueles que não mencionei e não por tanto estou menos grata com eles.

.

Resumo

Mora Alvarez, Nubia Maria; Pais da Silva, Maria Isabel; . **Hidrotratamento de óleo de coco com catalisadores de Ni e Pt suportados em sílica-alumina e SBA-15 para a obtenção de óleo diesel.** Rio de Janeiro, 2019. 93p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os catalisadores de platina, níquel e platina suportados em sílica-alumina e sílica mesoporosa (SBA-15) foram investigados para o hidrotratamento do óleo de coco para produção de bio-óleo. Os suportes foram carregados com 1% de Pt e 5% de Ni e os catalisadores resultantes foram caracterizados para determinar suas propriedades estruturais e de textura. Os catalisadores foram reduzidos e testados em um reator semi-descontínuo a 360 °C sob 10 MPa de hidrogênio durante 4 horas. Foram obtidos 30-40% de remoção de oxigênio. As curvas de destilação dos produtos e seu ponto de inflamação e gravidade específica (a 20°C) foram determinados pelos métodos oficiais ASTM e ABNT/NBR a serem comparados com o diesel derivado do petróleo. As curvas de destilação e as propriedades físico-químicas foram muito próximas das especificações estabelecidas pela legislação brasileira para o diesel comercial. Destilou-se 90% do volume de cada produto na faixa de temperatura de 180-370 °C, o ponto de inflamação ficou entre 76-81 e o número do índice de cetano foi calculado como 47-48, de acordo com as especificações do diesel comercial. Os produtos obtidos com os catalisadores Pt/SiO₂Al₂O₃ e PtNi/SBA-15 também apresentaram gravidade específica dentro da faixa de especificação (865 e 860,0 kg/m³, respectivamente). Os catalisadores utilizados mostraram sua potencial aplicação para a produção de biocombustíveis na faixa de diesel de petróleo pelo processo de hidrotratamento de óleo de coco.

Palavras-chave

hidrotratamento; sílica-alumina; SBA-15; óleo de côco; platina; níquel

Abstract

Mora Alvarez, Nubia Maria; Pais da Silva, Maria Isabel; (Advisor). **Hydrotreatment of coconut oil using Ni and Pt catalysts supported on silica-alumina and SBA-15 to obtain diesel oil.** Rio de Janeiro, 2019. 93p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Platinum, platinum nickel and nickel catalysts supported on silica-alumina and mesoporous silica (SBA-15) were investigated for hydrotreating of coconut oil to produce bio oil. The supports were loaded with 1% Pt and 5% Ni content and the resulted catalysts were characterized to determine their structural and textural properties. The catalysts were reduced and tested in a semi-batch reactor at 360°C under 10 MPa of hydrogen during 4 hours. It was obtained 30-40% of oxygen removal. The distillation curves of products and their flash point and specific gravity (at 20°C) were determined by official ASTM, and ABNT/NBR methods to be compared with the petroleum-derived diesel. The distillation curves and physicochemical properties were very close to specifications established by Brazilian legislation for commercial diesel. 90% of the volume of each product was distilled in the temperature range of 180-370 °C, the flash point was between 76-81 and the cetane index number was calculated as 47-48 in agreement with the specifications for commercial diesel. The products obtained using the Pt/SiO₂Al₂O₃ and PtNi/SBA-15 catalysts also presented specific gravity within the specification range (865 e 860.0 kg/m³ respectively). The catalysts used showed their potential application for the production of biofuels in the petroleum diesel range by coconut oil hydrotreatment process.

Keywords

hydrotreating; silica-alumina; SBA-15; coconut oil; platinum; nickel

Sumário

1	Introdução	14
2	Revisão Bibliográfica	17
2.1	Importância dos óleos vegetais	17
2.2	Óleo vegetal	18
2.3	Processos para a conversão de óleos vegetais em biocombustíveis	20
2.4	Processo de Transesterificação	22
2.5	Hidrotratamento e desoxigenação de bio-óleos	22
2.6	Diesel verde	26
2.7	Propriedades físico-químicas do diesel verde	27
2.8	Especificações de diesel verde	28
2.9	Legislação para o óleo diesel no Brasil	30
2.10	Catalise heterogênea	30
2.11	Catalisadores de metais não nobres	35
2.12	Efeito das condições de operação no hidrotratamento de óleo vegetais para combustível	40
3	Metodologia	44
3.1	Síntese do suporte SBA-15	44
3.2	Preparação dos catalisadores	44
3.3	Caracterizações dos catalisadores	46
3.4	Avaliação catalítica	53
4	Resultados	56
4.1	Caracterizações dos catalisadores	56
4.2	Análise do produto	76
5	Conclusões e trabalhos futuros	81
6	Referências bibliográficas	82

Lista de figuras

Figura 2.1	Produção total de CO ₂ na produção de diesel (acima) e diesel verde (abaixo)	17
Figura 2.2	Estrutura dos triglicerídeos	18
Figura 2.3	Processos de conversão de óleo vegetal em biocombustíveis	21
Figura 2.4	A reação de transesterificação	22
Figura 2.5	A Reação de desoxigenação do óleo vegetal	23
Figura 2.6	Rotas dominantes no craqueamento térmico de triglicerídeos determinados por (a) β -eliminação e (b) γ -transferência de hidrogênio	24
Figura 2.7	Comparação entre o combustível à base de petróleo e as diferentes gerações de biocombustíveis	27
Figura 2.8	Catalisadores para a reação de hidrodesoxigenação	32
Figura 2.9	Reação de hidrodesoxigenação em catalisadores de metais nobres (mecanismo a)	33
Figura 2.10	Reação de hidrodesoxigenação em catalisadores de metais nobres (mecanismo b)	34
Figura 2.11	Reação de hidrodesoxigenação em catalisadores de metais nobres (mecanismo a)	36
Figura 2.12	Conceito geral da síntese da SBA-15	39
Figura 3.1	Fluxograma de preparação da SBA-15	45
Figura 3.2	Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores	46
Figura 3.3	Rampa para a redução dos catalisadores a temperatura programada	51
Figura 3.4	Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X	52
Figura 3.5	Esquema do reator em batelada de alta pressão de aço inoxidável	54
Figura 4.1	Gráfico de ATG para a SiO ₂ -Al ₂ O ₃	57
Figura 4.2	Gráfico de ATG para o catalizador Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	58
Figura 4.3	Gráfico da TGA para o catalizador Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	58
Figura 4.4	Gráfico da TGA para o catalizador PtNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	59
Figura 4.5	Gráfico da ATG para a SBA-15	60
Figura 4.6	Gráfico da ATG e a sua derivada para a Pt/SBA-15	61
Figura 4.7	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os catalisadores de Pt, Ni e PtNi suportados em SiO ₂ Al ₂ O ₃	62
Figura 4.8	Distribuição de poros para os catalisadores suportados em SiO ₂ -Al ₂ O ₃	63
Figura 4.9	Isotermas de adsorção de N ₂ para os catalisadores de Pt, Ni e PtNi suportados em SBA-15	64
Figura 4.10	Distribuição de poros para os catalisadores suportados em SBA-15	65
Figura 4.11	Difratograma de baixo ângulo para a SBA-15a e os catalisadores de Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15	66
Figura 4.12	Difratograma de alto ângulo para a SBA-15 e os catalisadores de Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15	66

Figura 4.13	Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt5%Ni/SBA-15. Em verde o sinal da fase NiO, em verde o sinal da fase SiO ₂ . (Rwp=5,73%, GOF=1,45)	67
Figura 4.14	Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt/SBA-15. Em verde o sinal da fase SiO ₂ em azul o sinal da fase Pt, em roxo o sinal da fase Pt ₃ Si e em amarelo o sinal da fase PtSi (Rwp=9,92%, GOF=1,76)	68
Figura 4.15	Difratograma para a sílica-alumina e os catalisadores de Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e PtNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	68
Figura 4.16	Análise de Rietveld para a SiO ₂ -Al ₂ O ₃ . Em azul a fase α-Al ₂ O ₃ , em verde a fase Al ₂ O ₃ , em amarelo a fase theta-Al ₂ O ₃ , em vermelho a fase Al ₂ SiO ₅ (Rwp=9,87%, GOF=1,935)	69
Figura 4.17	Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃ . Em vermelho o sinal da fase Pt, em marrom o sinal da fase Pt ⁰ (Rwp=8,34%, GOF=1,69)	70
Figura 4.18	Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt5%Ni/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ . NiO (linha azul), Ni ₂ SiO ₄ (linha vermelha), Pt (linha marrom), PtO (linha amarela) (Rwp=5,12%, GOF=1,38)	70
Figura 4.19	Difratograma para a amostra de 5% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ . Em verde o sinal da fase NiO, e em azul o sinal da fase Ni ₂ (SiO ₄) (Rwp=4,90%, GOF=1,23)	71
Figura 4.20	Perfis de RTP para catalisadores de Pt, PtNi suportados em SBA-15	72
Figura 4.21	Imagens obtidas por MET de amostra de 1%Pt5%Ni/SBA-15	73
Figura 4.22	Histograma de tamanho de partícula para o catalizador de PtNi/SBA-15	74
Figura 4.23	Imagens obtida por MET de amostra de 1%Pt/SBA-15	74
Figura 4.24	Imagens obtida por MET de amostra de 1%Pt/SBA-15	75
Figura 4.25	Histograma de tamanho de partícula para o catalizador de Pt/SBA-15	75
Figura 4.26	Imagens obtida por MET de amostra de Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	75
Figura 4.27	Imagens obtida por MET de amostra de Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	76
Figura 4.28	Histograma de tamanho de partícula para o catalizador de Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	76
Figura 4.29	Curvas de destilação do bio-óleo obtido a partir do hidrotratamento sob catalisadores de Ni e Pt	78

Lista de tabelas

Tabela 2.1	Estruturas dos ácidos graxos mais comuns	19
Tabela 2.2	Ácidos graxos de alguns óleos vegetais	19
Tabela 2.3	Propriedades físico-químicas do óleo de coco	20
Tabela 2.4	Propriedades de diversos óleos vegetais, gordura de origem animal e diesel de origem fóssil	21
Tabela 2.5	Principais especificações de diesel verde, biodiesel e diesel	29
Tabela 2.6	Resolução ANP N ^o 69 de 2014	31
Tabela 2.7	Resumo dos estudos recentes de diferentes sistemas de reação no processo de hidrotratamento.	38
Tabela 3.1	Materiais para a síntese de SBA-15	44
Tabela 3.2	Materiais usados para o preparo dos catalisadores	46
Tabela 3.3	composição em ácidos graxos do óleo de coco usado na avaliação catalítica	53
Tabela 4.1	Composição química dos catalisadores sintetizados	56
Tabela 4.2	Perdas de massa e a suas temperaturas do DTA para suporte e catalisadores em SiO ₂ -Al ₂ O ₃	60
Tabela 4.3	Perdas de massa e a suas temperaturas do DTG para o suporte e catalisadores em SBA-15	61
Tabela 4.4	Propriedades texturais dos suportes e catalisadores	62
Tabela 4.5	Grau de redução dos catalisadores suportados SBA-15	72
Tabela 4.6	Fração de volume destilado vs temperatura para cada catalisador usado	77
Tabela 4.7	Análise elementar dos produtos obtidos	79
Tabela 4.8	Algumas propriedades físico-químicas do produto obtido da reação de óleo de coco sob cada catalisador	80

Lista de símbolos

BJH–Barrte-Joyner-Halenda

BET–Teoria de adsorção multimolecular Brunauer-Emmett-Teller

DTA–Derivada da Termogravimetria

DCT –Detector de Condutividade Térmica

ATG –Análise Termogravimétrica

RTP –Redução a Temperatura Programada

WGS –Reação de Deslocamento Água-Gás

DRX –Difração de Raios X

ABNT–Associação Brasileira de Normas Técnicas

VEHL–Velocidade Espacial horária líquida

ANP–Agencia Nacional de Petróleo

ICP-OES–Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

FRX–fluorescência de raios X por dispersão de energia

MET–Microscopia Eletrônica de Transmissão

ASTM–Sociedade Americana de Ensaio e Materiais

FAME–Éster metílico de ácidos graxos

Pois aqui, como vê, você tem que correr o máximo que pode para
continuar no mesmo lugar.
Se quiser chegar a alguma outra parte tem que correr no mínimo
duas vezes mais rápido-Lewis Carroll., .

1

Introdução

A crescente preocupação social e política, a nível mundial, por um ambiente mais sustentável, além do aumento da demanda de energia e a escassez de reservas de petróleo para o futuro, geraram uma necessidade importante de desenvolver tecnologias alternativas sustentáveis que sejam baseadas no uso de materiais para processos mais eficientes e ambientalmente amigáveis(1)

Por essa razão estão sendo avaliadas alternativas que permitam a substituição gradual de gás natural, carvão e combustíveis fósseis no campo da geração de eletricidade. Não existe tal equivalente no setor de transportes, pois, estão sendo utilizados veículos elétricos que apresentam desvantagens em relação aos veículos tradicionais, como o seu alto custo, menor acessibilidade e menor autonomia. Então, eles ainda não podem competir com os motores de combustão interna.

A este respeito, é urgente e necessário encontrar um substituto dos combustíveis derivados de fontes fósseis que, sendo renovável, permita que os motores atuais funcionem adequadamente sem quaisquer modificações. Dentre desses biocombustíveis tem-se o biodiesel ou o diesel verde que são considerados uma fonte promissora de energia renovável de primeira e segunda geração, respectivamente(2). O biodiesel pode ser obtido por transesterificação e o diesel verde pode ser obtido por hidrotratamento, ambos processos utilizam como matéria-prima óleos vegetais, gorduras animais ou óleos fritos usados (3).

Na transesterificação os triglicerídeos (maior parte dos óleos vegetais) reagem com os álcoois para formar ésteres alquílicos (biodiesel) e outros produtos na presença de catalisadores. Por outro lado, no processo de hidrotratamento, é usado hidrogênio e diversos catalisadores, dependendo da natureza exata ou dos produtos desejados, para saturar as ligações duplas do carbono e remover o oxigênio. No entanto, o biodiesel apresenta desvantagens relacionadas às suas propriedades de combustível. As principais desvantagens são a baixa estabilidade térmica e de oxidação em comparação com o combustível diesel de origem fóssil, limitando seu uso aos motores diesel modernos para misturas de baixa concentração biodiesel-diesel (até 10 vol%). Mas isso não ocorre no caso do diesel verde pois ele é um biocombustível totalmente desoxigenado que pode ser misturado com o diesel derivado de fontes fósseis(3). Além disso, em contraste com o biodiesel, as propriedades do diesel verde não dependem da matéria-prima e da configuração do processo de obtenção.

Nesse sentido, a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos constitui uma alternativa promissora à transesterificação. Como já foi mencionado anteriormente, no processo de hidrotreamento é usado um catalisador e hidrogênio como reagente. Esse catalisador deve promover a reação hidroconversão de compostos contendo oxigênio, além disso deve ser bifuncional pois envolve as reações de hidrogenação nos centros metálicos, e isomerização/craqueamento nos centros ácidos. É importante mencionar que estudos demonstram que os materiais de suporte com diferentes propriedades físicas e químicas ajudam a atividade catalítica dos catalisadores que são usados nesse processo (4), assim como também, sugerem que o suporte desempenha um papel crucial nas características do produto final.

A platina e o paládio têm sido utilizados como catalisadores de metal nobre no processo de hidrodessoxigenação, pois eles são eficazes na conversão de compostos de lignina e bioóleos derivados de lignina (guaiacol, anisol, 4-metilanol e ciclohexanona)(5). Outra classe alternativa de catalisadores para a dessoxigenação de óleos vegetais são os catalisadores de metais não nobres como o níquel, o molibdênio, o tungstênio e o cobalto(6).

Além disso, na literatura tem sido reportados estudos sobre a eficácia dos catalisadores de metais de transição no processo de hidrotreamento de óleo vegetal(7). Eles tem vantagem sobre eles tem vantagem sobre os catalisadores de metais nobres devido a seu baixo custo. No entanto, tem sido verificado que os catalisadores de metais nobres são eficientes no processo de hidrotreamento em condições de reação moderadas o que leva a uma menor formação de coque. Há estudos que mostram que as diferentes propriedades físicas e químicas dos materiais de suporte auxiliam a atividade catalítica dos catalisadores utilizados neste processo, bem como sugerem que o suporte desempenha um papel crucial nas características do produto final.

A sílica mesoporosa SBA-15 é um material mesoporoso com alta área superficial capaz de melhorar as atividades catalíticas, pois permite dispersões muito amplas das fases ativas das espécies metálicas suportadas (8, 9), mas existem poucos estudos sobre o hidrotreamento de óleos vegetais com catalisadores suportados em SBA-15. Por outro lado, catalisadores suportados em sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) apresentaram maior atividade (10, 11), principalmente devido à sua acidez(12) e mesoporosidade.

A pesar do mencionado anteriormente, a atividade catalítica dos catalisadores também depende do óleo vegetal usado e das condições de reação, por isso a escolha do catalisador utilizado no processo tem que ser muito bem avaliada.

Por outro lado, em 2015, o Brasil produziu 3225 t de óleo de coco em

12.074 h. Além disso, embora este óleo possuía uma cadeia curta, pois é constituído principalmente de ácido láurico, e por tanto pode ser apropriado para a produção de diesel verde, pois a reação de conversão seria simplificada, a produção de diesel verde a partir dele é insignificante (13, 14). Por isso, pesquisas são necessárias para aumentar a produção de biocombustíveis a partir de óleo vegetal de coco. É por isso que o objetivo é estudar o hidrotreatamento de óleo de coco com catalisadores de metais nobres e de transição suportados em sílica-alumina e SBA-15 para a obtenção de biocombustíveis na faixa de diesel e/ou querosene.

Este documento está estruturado da seguinte forma. No Capítulo 2 apresentamos os trabalhos anteriores relevantes para o nosso problema. No Capítulo 3 explicamos a nossa proposta. No capítulo 4 mostramos nossos resultados. Por fim, no capítulo 5 apresentamos nossas conclusões e trabalhos futuros.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Importância dos óleos vegetais

Os processos químicos dos combustíveis usados em meios de transporte ou em residências baseados em energia fóssil podem gerar a produção de monóxido e dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e enxofre, entre outros poluentes, são processos considerados como as principais fontes de poluição do ar, que geram alterações na saúde dos seres vivos(15). A isso se soma, que as fontes fósseis são um recurso não renovável e que, portanto, poderiam acabar num longo prazo de tempo, além da crescente demanda de energia no mundo(15). Por isso as investigações de combustíveis alternativos adequados para produtos provenientes de petróleo estão em voga.

Nesse contexto, a popularidade dos óleos vegetais à base de triglicerídeos tem sido aumentada nas últimas décadas, pois eles podem ser convertidos através de processos bioquímicos ou termoquímicos em cicloparafinas e aromáticos para a produção de diesel verde ou combustível de aviação, podendo se tornar numa alternativa sustentável na produção de combustíveis alternativos do petróleo pois eles geram menor quantidade de CO₂ no processo de combustão(17). Na figura 2.1 pode-se observar a quantidade total de CO₂ gerado no processo

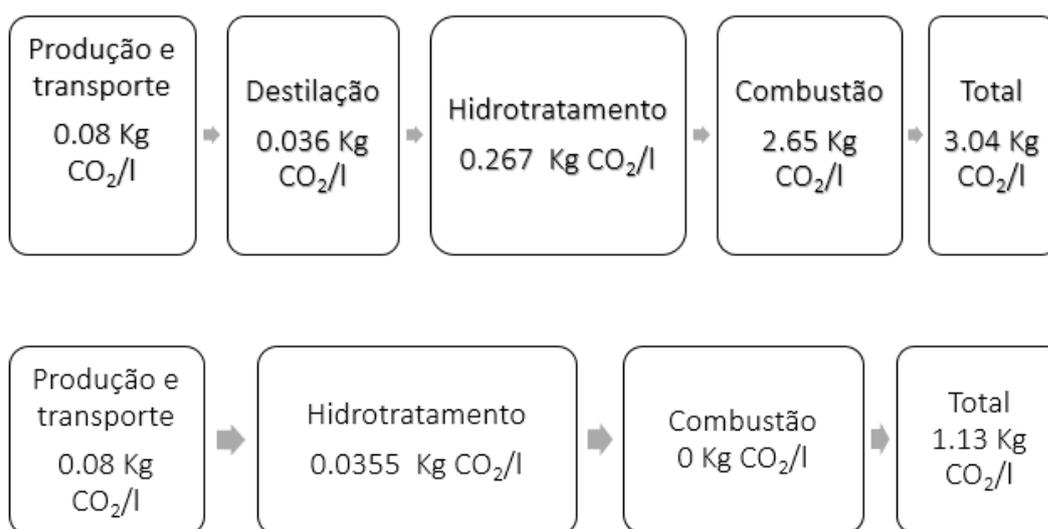


Figura 2.1: Produção total de CO₂ na produção de diesel (acima) e diesel verde (abaixo)

de produção do diesel obtido a partir de fontes fósseis e do diesel verde. Então, os óleos vegetais por serem uma fonte de energia renovável baseada em carbono

poderem ser considerados uma alternativa aos combustíveis líquidos derivados do petróleo(18). Eles poderiam substituir os combustíveis convencionais pois podem ser usados em motores de veículos total ou parcialmente misturados ao combustível fóssil, mais, o produto obtido a partir desses processos deve atender às especificações internacionais, tornando-se necessário o desenvolvimento de novas ou melhores tecnologias para fazer da produção de diesel verde um processo viável técnica e economicamente viável.

2.2

Óleo vegetal

As gorduras animais e óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos que são compostos por uma molécula de glicerol ligada com três moléculas de ácidos graxos livres(19). Na figura 2.2 é mostrada a estrutura de um triglicerídeo, que é um éster do álcool triídrico, glicerol, com três moléculas de ácidos graxos, e é comum a todos os óleos vegetais(20) mas os triglicerídeos diferem pelo seu comprimento de cadeia de carbono, número de ligações duplas e o tipo de fontes de óleo(21).De acordo com a composição, o óleo vegetal pode ser classificado como segue(22):

- Saturado (ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico e ácido láurico).
- Mono-saturado (ácido erúcido, ácido oleico e ácido petrosinélico)
- Poli-insaturados (ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido eleostearico e ácido verólico)

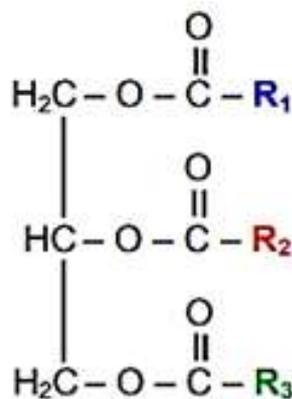


Figura 2.2: Estrutura dos triglicerídeos

Na Tabela 2.1 estão apresentadas as estruturas dos ácidos graxos mais comuns e a composição dos ácidos graxos de alguns óleos vegetais provenientes de diversas oleaginosas cujos dados são mostrados na tabela 2.2 (23).

Tabela 2.1: Estruturas dos ácidos graxos mais comuns

Ácido graxo	Estrutura (x:y)	Fórmula
Laurico	12:0	C12H24O2
Mirístico	14:0	C14H28O2
Palmítico	16:0	C16H32O2
Esteárico	18:0	C18H36O2
Oleico	18:1	C18H34O2
Linoleico	18:2	C18H34O2
Linolênico	18:3	C18H30O2
Araquídico	20:0	C20H40O2
Erúcido	22:1	C22H42O2
Beénico	22:0	C22H44O2
Lignocerico	24:0	C24H48O2

Tabela 2.2: Ácidos graxos de alguns óleos vegetais

Ácidos graxo	Mirístico 14:0	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Oleico 18:1	Linoleico 18:2	Linolênico 18:3
Palma	0.8	37.4	37.4	5.8	11.1	
Coco	19.6	9.8	3.0	2.2	0.0	
Babaçu	15-20	5-11	2.5-5.5	10-16	1-3	
Girassol	3.5-7.6	1.3-6.5	14-43	44-74		
Milho	0-0.3	7.0-6.5	1.3,3	20-43	39-62	1-13
Linhaça		6.0	3.2-4	13.37	5-23	26-60
Oliva	0-1.3	7.0-20	0.5-5	55-85	4-21	
Soja		2.3-13.3	2.4-6	18-31	49-57	2-10
Canola		1.2-6.0	1-2,5	52-6	16-31	6-14

2.2.1

Óleo de coco

O óleo vegetal proposto foi o óleo de coco, pois ele está disponível facilmente em todo o Brasil, uma vez que o uso do óleo vegetal como matéria-prima para combustível vai depender, de país para país, da sua disponibilidade.

O coco (*Cocos nucifera*) é uma espécie perene da família das *Arecaceae*. Essa espécie é composta de duas variedades principalmente: a *Cocos nucifera* var. *typica*, conhecida no Brasil como ‘Gigante’ e *Cocos nucifera* var. *nana* denominada ‘Anã’. No Brasil a maior produção de coco se concentra na região do Nordeste(24).

O coqueiro começa a produzir após 7 anos da semeadura e os frutos podem ser colhidos a cada 1,5 a 3 meses(25). O copra ou polpa de coco (endosperma de coco desidratado) tem 57-65% de teor de óleo e o rendimento de óleo é aproximadamente de 3146 kg/ha(26). Devido ao alto teor de óleo

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas do óleo de coco

Propriedade	Valor médio
Densidade a 15 °C, Kg/m ³	920,6
Teor de ácidos graxos livres (como ácido láurico), % w/w	12,8
Viscosidade cinemática a 40 ° C, mm ² /s	28.05
Teor de água, % w/w	0.22
Composição de ácidos graxos (%)	
(i) ácido caprílico (C8: 0)	3,35
ii) ácido caprico (C10: 0)	3,21
iii) ácido láurico (C12: 0)	32,72
(iv) ácido palmitico (C14: 0)	18,38
(iv) ácido mirístico (C14: 0)	13,13
(vi) ácido esteárico (C18: 0)	3,60
(vii) ácido oleico (C18: 1)	12,88
(viii) ácido linoleico (C18: 2)	4,35

de coco além da sua crescente produção no Brasil ele se tornou candidato para a produção de biodiesel(25), mas, é necessário ainda desenvolver grandes esforços para aumentar o uso do óleo de coco para a obtenção de diesel(27). Na tabela 2.3, pode se observar que o óleo é rico em ácidos graxos de cadeia média, além de outras das suas propriedades(28).

2.3

Processos para a conversão de óleos vegetais em biocombustíveis

Diferentes tipos de óleos vegetais têm sido amplamente utilizados para a produção de combustível diesel ou querosene de aviação, alguns exemplos são: óleo de coco(29), óleo de rícino(30), óleo de jatropha(31), óleo de soja e óleo de palmiste(30).

Mais algumas características dos óleos vegetais dificultam o seu uso, tais como: maior peso molecular, valores energético menores do que os combustíveis a partir de fontes fósseis, alta viscosidade cinemática que resulta numa atomização deficiente de combustível em motores a diesel modernos, fato que gera uma combustão incompleta, resultando em menos energia e formação de coque(32). A alta viscosidade dos óleos vegetais é causada pelos grupos hidroxilas presentes na sua estrutura, que acarretam a formação de ligações de pontes de hidrogênio intermoleculares presentes nesse tipo de óleo.

O ponto de nevoa o ponto de fluidez são parâmetros importantes pois eles indicam a temperatura onde o combustível pode ser armazenado e utilizado. Geralmente os óleos vegetais apresentam pontos de névoa e de fluidez,

superiores aos do diesel, tornando-se numa desvantagem da utilização dos óleos vegetais como combustível em lugares frios.

O maior ponto de fulgor dos óleos vegetais comparados com o diesel é devido às características de baixa volatilidade deles. Pelo mencionado anteriormente, os óleos vegetais devem ser tratados antes do seu uso como combustível em substituição ou adicionado ao diesel de petróleo. A Tabela 2.4 mostra as propriedades de diversos óleos vegetais e gordura de origem animal assim como as propriedades do petrodiesel para comparara-os.

Tabela 2.4: Propriedades de diversos óleos vegetais, gordura de origem animal e diesel de origem fóssil

Óleos vegetais	Viscosidade (mm ² /s) a 40°C	Densidade (Kg/L)	Ponto de fluidez (°C)	Ponto de fulgor (°C)	Índice de cetano
Coco	-	0,9705	-	146	06-12
Amendoim	39,6	0,9026	-6,7	271	80-106
Girassol	37,1	0,9161	15	274	110-143
Linhaça	27,2	0,9236	15	274	110-143
Milho	34,9	0,9095	40	277	103-140
Oliva	-	-	-	-	75-94
Palma	-	-	-	-	35-61
Soja	32,6	0,9138	-12,2	254	117-146
Babaçu	30,3	0,946	-	150	oct-18
Petrodiesel	2,5-3.5	0,835-0,845	-33	55	

Assim, existem diferentes procedimentos padronizados para a conversão de óleos vegetais em biocombustíveis. Na figura 2.3 são mostrados os processos mais usados(33), sendo eles a transesterificação de triglicerídeos para obter biodiesel e o hidrotratamento e o craqueamento que são considerados passos essenciais para converter triglicerídeos em diesel verde que é altamente compatível com o combustível convencional à base de petróleo(7, 20)

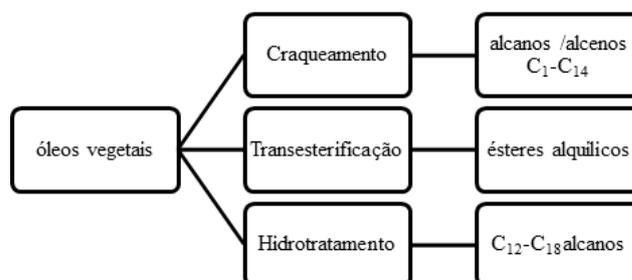


Figura 2.3: Processos de conversão de óleo vegetal em biocombustíveis

2.4

Processo de Transesterificação

Na transesterificação (também chamada de alcoólise) um óleo vegetal reage com um álcool sobre um catalisador, formando ésteres e glicerol(34). A reação é mostrada na figura 2.4

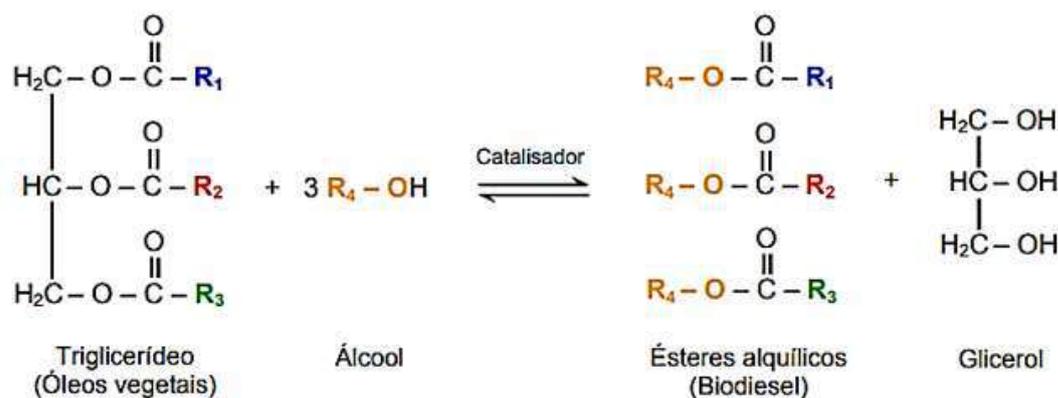


Figura 2.4: A reação de transesterificação

O metanol, etanol, propanol e butanol são alguns exemplos de álcoois usados neste processo. Mas devido ao seu baixo custo o metanol e o etanol são os mais usados neste processo(35).

A temperatura, pressão, nível de agitação, tempo de reação, relação álcool/óleo, concentração e tipo de catalisador e tipo de matéria-prima estão dentro das variáveis operacionais mais relevantes que afetam o processo de transesterificação(36). O biodiesel resultante do processo de transesterificação é compatível com o diesel convencional devido a que as suas propriedades físico-químicas são semelhantes, assim, os dois podem ser misturados em qualquer proporção. Em todo o mundo se está produzindo biodiesel em diferentes unidades, elas estão usando como fonte de triglicerídeos óleo de fritura usado, óleo de jatropha, etc.(37), além dos óleos mais conhecidos como soja, canola, palma e milho.

2.5

Hidrotratamento e desoxigenação de bio-óleos

Geralmente a hidro conversão dos triglicerídeos para hidrocarbonetos ocorre em temperaturas entre 300 e 450 °C, pressões de hidrogênio acima de 3 MPa sobre um catalisador adequado. Nesse processo são gerados CO, CO₂ e água como subprodutos(20). Para obter o diesel verde, o triglicerídeo é hidrogenado na primeira etapa e dividido em vários intermediários, principalmente monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos carboxílicos. Posteriormente, é formada uma molécula de propano e três moléculas de ácidos graxos livres pela clivagem

do composto de glicerol e a formação de ligações C-C saturadas(38). Posteriormente através das vias de reação de hidrodeseoxigenação, descarboxilação e descarbonilação, dependendo da seletividade do processo(38) os ácidos graxos saturados são reduzidos para hidrocarbonetos.

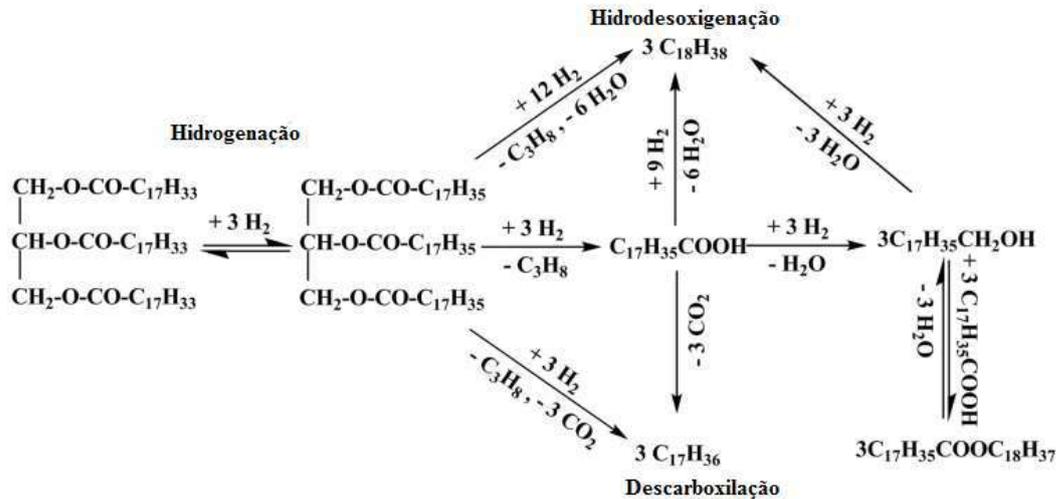


Figura 2.5: A Reação de desoxigenação do óleo vegetal

2.5.1 Hidrogenação

Através da hidrogenação de triglicerídeos há uma transformação dos hidrocarbonetos insaturados em hidrocarbonetos saturados em condições pressurizadas de H_2 . Mas, esta via de reação é combinação da β -eliminação e a γ -transferência de hidrogênio como é mostrado na Figura 2.5(7).

Na Figura 2.6(a) é representado a eliminação β -grave, nesse processo se dá a liberação de um ácido graxo do triglicerídeo em presença de H_2 produzindo ácido carboxílico/ácido graxo e glicol di-ésteres/diglicéridos insaturados nos primeiros 20 minutos(39). Logo depois, é formada uma fração insignificante de monoglicerídeos, pela hidrogenação de diglicerídeos por causa da eliminação de β , na forma de ácido palmítico ($C_{16}:0$), ácido esteárico ($C_{18}:0$) e ácido araquídico ($C_{20}:0$) como produtos intermediários nos 40 min seguintes.

Na Figura 2.6(b) é representada a quebra da ligação C-C no grupo acilo por transferência de γ -hidrogênio(40), subsequentemente ocorre a formação de olefina terminal com dois carbonos menores (C_n-2) com relação à cadeia de ácidos graxos original. Neste processo, são formados só ácidos graxos saturados estáveis mais não produtos gasosos. Então, pode se afirmar que os ácidos graxos são o produto intermediário da hidrogenação dos triglicerídeos, além do fato de que o produto final não tem nenhuma ligação dupla extra(41).

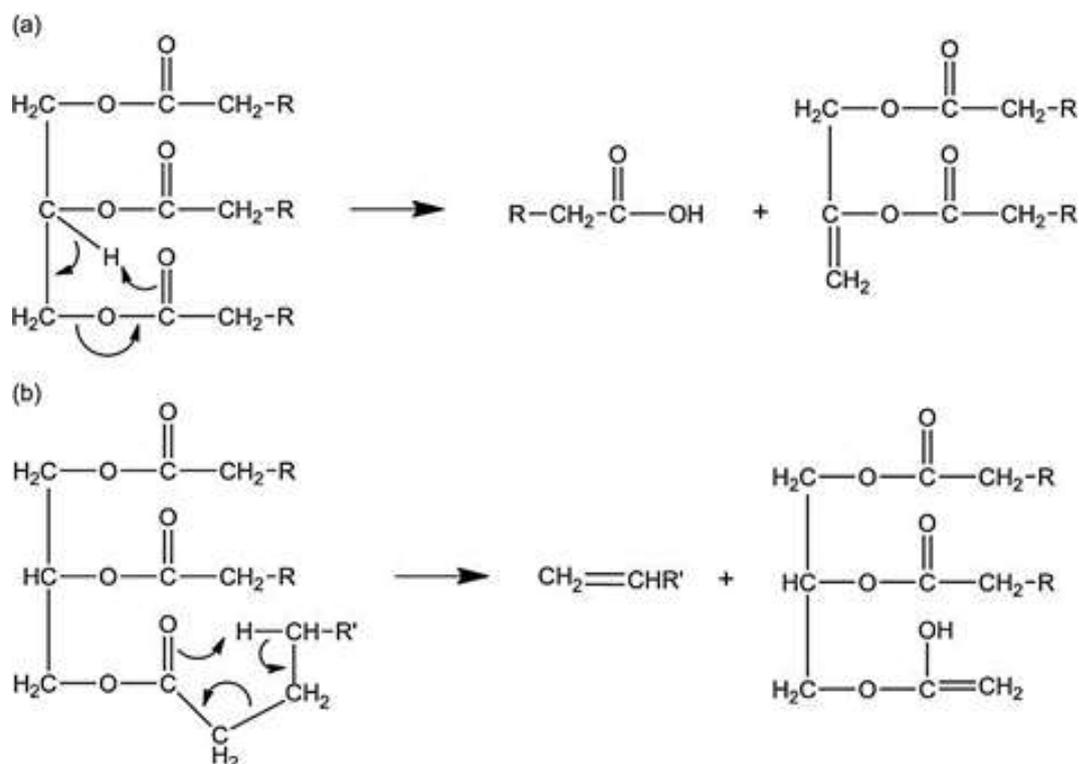


Figura 2.6: Rotas dominantes no craqueamento térmico de triglicerídeos determinados por (a) β -eliminação e (b) γ -transferência de hidrogênio

O metanol, etanol, propanol e butanol são alguns exemplos de álcoois usados neste processo. Mas devido ao seu baixo custo o metanol e o etanol são os mais usados neste processo(35).

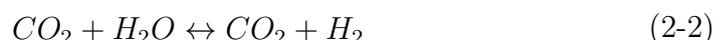
2.5.2 Hidrodesoxigenação (HDO)

A hidrodesoxigenação é o processo onde o oxigênio é removido de uma molécula usando hidrogênio molecular. No caso dos ácidos graxos, isso significa diminuir o estado de oxidação do átomo de carbono do grupo carboxílico na presença de H_2 formando hidrocarbonetos e H_2O como é dado na equação 2-1(33).



Como se mostra na equação 2-1 a reação de HDO produz um n-alcano com o mesmo número de átomos de carbono correspondente à ligação do ácido graxo original(38). Além das reações primárias para produzir hidrocarbonetos a partir de compostos oxigenados, a hidrodesoxigenação de óleo também tem várias reações secundárias: reação de deslocamento água (Equação 2-2),

metanação (Equação 2-3), e hidrogenação de propileno a propano (Equação 2-4)



2.5.3

Decarbonilação (DCO)

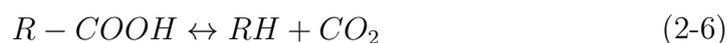
Enquanto a hidrodesoxigenação elimina o oxigênio ao reagir os triglicerídeos com hidrogênio para formar água e n-parafinas, como se mostra na equação 2-1, a decarbonilação elimina o oxigênio para formar alcanos com um carbono menor do que o ácido graxo original e CO como subproduto(42). Durante a reação de DCO em vez de CO₂ é liberado ácido fórmico como um produto primário, ele é formado através de intermediários de ácidos graxos(33). Posteriormente, podem ocorrer duas rotas paralelas, desidratação e hidrogenação, para a decomposição do ácido fórmico. Pela via de desidratação CO e H₂O são liberados enquanto que mediante a via deshidrogenação são liberados CO₂ e H₂ produzindo alcenos/olefinas(43).No entanto, a principal via de decomposição do ácido fórmico sob atmosfera de H₂ é a rota de desidratação(40).



2.5.4

Descarboxilação (DCO₂)

Na reação de descarboxilação (DCO₂), que é representada na equação 6, o grupo carboxila é removido na presença de H₂, e é gerado dióxido de carbono CO₂ por causa da eliminação do oxigênio da cadeia de carbono dos triglicerídeos(44). Nesta reação, estão envolvidas as etapas de β-eliminação e de γ-transferência de hidrogênio.



No mecanismo de transferência de hidrogênio se produz a clivagem da ligação C-C do grupo acilo gerando uma olefina terminal com dois carbonos menos do que a cadeia do ácido graxo inicial(40).Na DCO₂ são obtidos hidrocarbonetos C15 (n-pentadeceno) e C17 (n-heptadeceno), levando à geração de hidrogênio durante a cisão da ligação(43). Na β-eliminação são produzidos

ácido carboxílico e um éster de glicol insaturado, que ao ser hidrogenado libera o ácido graxo formando hidrocarbonetos com um carbono menos do que o ácido graxo original ou uma parafina normal(33).

Além disso durante a descarbonilação/descarboxilação o H_2 não é consumido completamente, por isso, a rota também pode ocorrer pelas reações de desoxigenação usando o H_2 não consumido. No entanto as rotas mencionadas anteriormente dependem da temperatura de reação, pressão, região de fluido líquido(44), e em especial é altamente dependente do catalisador usado, influenciando os rendimentos em diesel verde.

O processo de hidrotratamento de óleos vegetais apresenta algumas vantagens sobre o processo de transesterificação (produção de FAME ou biodiesel), elas são: o diesel verde não apresenta teor de oxigênio significativo e por isso ele é um biocombustível muito estável ao longo do tempo. Por outro lado, os óleos vegetais podem ser susceptíveis de hidroconversão nas refinarias convencionais existentes, usando os mesmos catalisadores usados para hidroprocessamento(45). É produzido propano como subproduto em vez de glicerina (transesterificação). Além disso, a mistura do diesel verde com diesel até 20% em peso tem excelentes propriedades para uso como combustíveis de motores a diesel(2) No entanto, para tornar a produção de diesel verde competitiva ao serem comparativamente à produção de diesel de petróleo é preciso melhorar a economia do processo. Por isso é necessário ampliar o entendimento das condições do atual processo de hidroconversão de óleos vegetais para diesel verde visando o seu melhor desenvolvimento.

2.6

Diesel verde

Existe um interesse na produção de biocombustíveis líquidos tendo a biomassa como matéria-prima, pois a sua utilização pode reduzir as emissões de CO_2 (46). Os biocombustíveis de “primeira geração” podem contribuir na redução de emissões de CO_2 , mas eles podem ter diversos impactos socioeconômicos e ambientais tais como desmatamento e diminuição da biodiversidade, o impacto mais relevante destes biocombustíveis está relacionado com os preços dos alimentos e na segurança alimentar(47) sendo estes impactos mais notáveis nos países subdesenvolvidos pois a sua produção em grande escala precisa de grandes terrenos cultiváveis. Os impactos tanto dos combustíveis derivados de fontes fósseis como dos biocombustíveis de primeira geração estimularam o interesse em desenvolver biocombustíveis de segunda geração que podem ser produzidos a partir de biomassa não alimentar, incluindo resíduos de biomassa agrícola e árvores, cultivos energéticos dedicados, fração lignocelulósica de resí-

duos sólidos urbanos e industriais(48, 37). Uma comparação entre as diferentes gerações de biocombustível e combustível à base de petróleo é ilustrada na Figura 2.7(7).

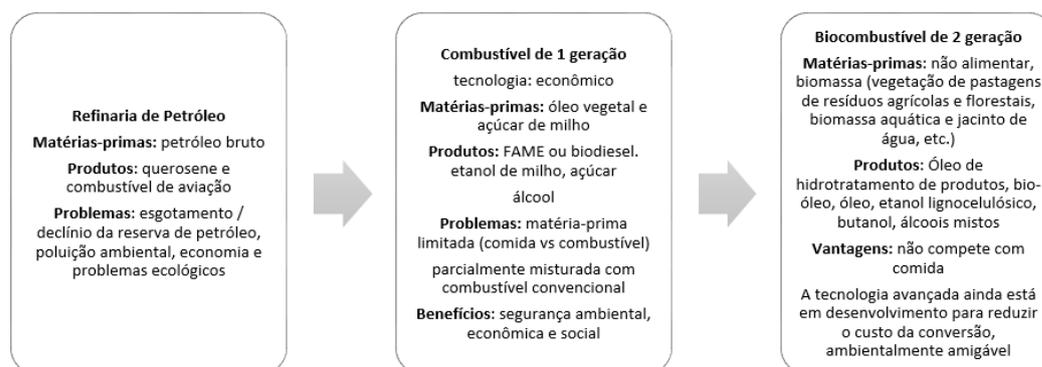


Figura 2.7: Comparação entre o combustível à base de petróleo e as diferentes gerações de biocombustíveis

2.7

Propriedades físico-químicas do diesel verde

A seguir serão apresentadas as propriedades mais importantes do diesel

2.7.1

Ponto de fulgor

O ponto de fulgor de um material volátil é a temperatura mais baixa na qual os vapores desse material se inflamam ao receber uma fonte de ignição. Quanto maior o ponto de fulgor, maior é a segurança durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível.

2.7.2

Número de cetano

O número de cetano é indicador das propriedades de ignição do combustível diesel e tem relação com o teor de oxigênio. Quanto maior for o valor deste parâmetro, a ignição é mais eficiente. O diesel verde apresenta um número maior de cetano com relação ao diesel de petróleo devido ao seu alto teor de oxigênio.

2.7.3

Viscosidade

A viscosidade é uma característica importante do diesel porque indica a sua capacidade para fluir. A viscosidade é refletida nos parâmetros de destilação, densidade e propriedades de fluxo a frio porque é dependente da

composição do combustível. Nesse sentido, a viscosidade afeta diretamente o desempenho do motor.

2.7.4

Densidade

A densidade corresponde à massa de um combustível por unidade de volume. Normalmente, para o combustível diesel é determinado a 15°C pois depende da temperatura. Devido a que o bio-óleo é uma mistura de diferentes compostos de hidrocarbonetos de várias densidades e pesos moleculares, a densidade total vai depender da composição do combustível.

2.7.5

Destilação

A curva de destilação (temperatura versus volume percentual recuperado) é um fator importante no controle da qualidade do combustível pois ela permite caracterizar a volatilidade do combustível. Devido a que a destilação é dependente da composição do combustível, ela afeta a viscosidade, a densidade e o índice de cetano.

2.8

Especificações de diesel verde

No caso do diesel verde vários governos determinaram que poderia ser considerado como um componente de mistura ao diesel convencional. Este combustível renovável é composto principalmente por alcanos de cadeia longa e alcanos ramificados de cadeia curta. O intervalo de ebulição do diesel verde é comparável ao intervalo de ebulição dos produtos convencionais de diesel, além disso, apresenta valores de cetano e densidade mais altos(49). Na Tabela 2.5 são apresentadas as propriedades típicas do diesel (para uso em motores de circuito integrado com um teor máximo de enxofre de 15 ppm de acordo com ASTM D975), biodiesel e diesel verde. Pode-se observar, o diesel verde produzido por hidrotreatamento ou Fischer-Tropsch difere significativamente do biodiesel (FAME) na composição química e ao diesel de petróleo em várias propriedades.

Devido a que os valores altos de índice de cetano e o número de cetano influenciam fortemente no intervalo de tempo entre a injeção de combustível e a combustão em um motor a diesel, os mesmos estão diretamente relacionados com o desempenho do motor. O diesel verde apresenta valores mais altos de índice e número de cetano em comparação a outros tipos de diesel, devido ao seu alto caráter parafínico. Enquanto o diesel fóssil requer aditivos para

Tabela 2.5: Principais especificações de diesel verde, biodiesel e diesel

Propriedades do combustível	unidade	Diesel Verde	Diesel	Biodiesel
Padrão			ASTM D-975	ASTM D675
Composição	MJ/Kg		C10-21 HC	C12-22 FAME
Valor energético	MJ/Kg		42-53	37,12
Viscosidade 40°C	cSt	2-3	1,3-4,1	2,5-6,0
Densidade 15°C	Kg/m ³	804	848	878
Água, wt%	ppm	59	161	500
Carbono	wt%	84,9	87	77
Enxofre	wt%		0,05	0
Hidrogênio	wt%	13,2	13	12
Oxigênio	wt%	0,0	0	11
Número de Cetano		70-90	40-55	-
Faixa de ebulição	°C	65	188-343	182-338
Ponto de fulgor	°C		60-80	>120
Ponto de nuvem	°C		-15-5	-3-12
Ponto de fluidez	°C		-35-15	-15-16
Temperatura de auto ignição	°C		316	N.A

melhorar o índice por apresentar valores abaixo do limite, o valor do índice de cetano do diesel verde varia entre 50 e 105, estando acima do limite estabelecido nas normas vigentes(50).

Outro fator importante para a avaliação dos combustíveis é o ponto de fulgor, pois ele determina a capacidade de manuseio e armazenamento com segurança. Todos os tipos de biodiesel atendem aos padrões diesel para o ponto de fulgor, mais o ponto de fulgor do diesel verde é muito maior do que o de diesel de petróleo e o biodiesel(51). Na tabela 2.5 pode-se observar que o teor de água no diesel verde tem um valor menor, o que faz dele um biocombustível menos corrosivo em comparação com o diesel e o biodiesel. Em relação ao biodiesel de 1ª geração, à estabilidade da oxidação o diesel verde é excepcionalmente alta, devido ao hidroprocessamento catalítico que leva à hidro-desoxigenação(50). Todos os tipos de diesel têm viscosidade muito baixa entre 2 e 4 cSt e estão dentro dos limites aceitáveis para todos os produtos combustíveis. No entanto, as frações de diesel verde são significativamente menores do que as do biodiesel. Por fim, as propriedades de fluxo a frio também são muito melhores para o diesel verde do que o petro-diesel e para o biodiesel/combustível híbrido.

Devido a que os valores altos de índice de cetano e o número de cetano influenciam fortemente no intervalo de tempo entre a injeção de combustível e a combustão em um motor a diesel, os mesmos estão diretamente relacionados com o desempenho do motor. O diesel verde apresenta valores mais altos de

índice e número de cetano em comparação a outros tipos de diesel, devido ao seu alto caráter parafínico. Enquanto o diesel fóssil requer aditivos para melhorar o índice por apresentar valores abaixo do limite, o valor do índice de cetano do diesel verde varia entre 50 e 105, estando acima do limite estabelecido nas normas vigentes(50).

Outro fator importante para a avaliação dos combustíveis é o ponto de fulgor, pois ele determina a capacidade de manuseio e armazenamento com segurança. Todos os tipos de biodiesel atendem aos padrões diesel para o ponto de fulgor, mais o ponto de fulgor do diesel verde é muito maior do que o de diesel de petróleo e o biodiesel(51). Na tabela 2.5 pode-se observar que o teor de água no diesel verde tem um valor menor, o que faz dele um biocombustível menos corrosivo em comparação com o diesel e o biodiesel. Em relação ao biodiesel de 1ª geração, à estabilidade da oxidação o diesel verde é excepcionalmente alta, devido ao hidroprocessamento catalítico que leva à hidro-desoxigenação(50). Todos os tipos de diesel têm viscosidade muito baixa entre 2 e 4 cSt e estão dentro dos limites aceitáveis para todos os produtos combustíveis. No entanto, as frações de diesel verde são significativamente menores do que as do biodiesel. Por fim, as propriedades de fluxo a frio também são muito melhores para o diesel verde do que o petro-diesel e para o biodiesel/combustível híbrido.

2.9

Legislação para o óleo diesel no Brasil

No caso do biodiesel a norma usado nos Estados Unidos e na Canada é a ASTM D6571 e a norma EN 14214. O diesel verde na Europa é regulado pelas especificações descritas nas normas EN 15940:3016/2018. No Brasil a ANP nas suas atribuições que tem como órgão nacional da política nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis, tem estabelecido as especificações do óleo diesel para sua produção e uso no país, elas são apresentadas na tabela 2.6.

2.10

Catalise heterogênea

As reações do processo de hidrodessoxigenação são termodinamicamente favoráveis e muito exotérmicas, mas elas geralmente precisam de um catalisador(50) uma vez que são realizadas em altas temperaturas para acontecerem a uma velocidade apreciável. Este fato se deve à grande estabilidade da molécula de hidrogênio(51), que necessita da presença de um catalisador capaz de absorvê-la quimicamente e, posteriormente, enfraquecer e romper a ligação entre os dois átomos de hidrogênio(52). Algumas propriedades do catalisador como a estrutura catalítica dos poros, o volume de poros, a área superficial,

Tabela 2.6: Resolução ANP N° 69 de 2014

Característica	Limite		Método	
	TIPO A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
	S10	S500		
Aspecto	Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor	-3	Vermelho		
Cor ASTM, máx.	3,0	14483	D1500 D6045	
Teor de biodiesel % volume	-7	15568	EN 14078	
Enxofre total, máx. mg/kg	10,0	-	-	D2622 D5453
	-	500	14533	D2622
Destilação °C				
10% vol., mín.	180,0	Anotar	9619	D86
50% vol.,	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol., máx.	-	360,0		
90% vol.,	-	Anotar		
95% vol., máx	370,0	-		
Massa específica a 20°C kg/m ³	815,0 a 850,0	815,0 a 865,0	7148	D1298
			14065	D4052
Ponto de fulgor, mín. °C	38,0	7974	D56	
		14598	D93	
Viscosidade Cinemática a 40°C mm ² /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. °C	-11	14747	D6371	
Número de cetano, ou (NCD), mín.	48	42	-	D613 D6890
Resíduo de carbono máx. % massa	0,25	14318	D524	
Cinzas, máx. % massa	0,010	9842	D482	
Corrosividade ao cobre, máx Teor de Água, máx. mg/kg	1	14359	D130	
	200	500	-	D6304
				EN ISO 12937
Contaminação total, máx. mg/kg	24	-	-	EN 12662
Água e sedimentos, máx. % volume	-	0,05	-	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx. % massa	11	-	-	D5186
				EN 12916
Estabilidade à oxidação, máx. mg/100mL	2,5	-	-	D2274 D5304
Índice de Acidez mg KOH/g	Anotar	-	14248	D664 D974
Lubricidade, máx. µm	-18		ISO 12156	
			D6079	
Condutividade elétrica, mín. pS/m	25	25	-	D2624

a acidez(53) e uma boa resistência à desativação são importantes, pois, elas têm efeitos significativos sobre as reações de craqueamento e na seletividade do produto. Por exemplo, a alta área superficial e a forte acidez do catalisador levam à alta conversão para alcanos leves (C5 a C15), portanto, é apropriado para a produção de querosene para aviação(53). Segundo Zuo et al., 2 nm é o tamanho de poro adequado no processo de hidrodessoxigenação, pois tem espaço suficiente para a matéria-prima e a difusão do produto(54). Além disso, na literatura há estudos que demonstraram que uma moderada acidez e a presença de sítios metálicos eficazes são adequados para a formação de alcanos. Assim como para a atividade de isomerização(55, 56).

O processo de hidrotreamento de triglicerídeos é produzido pela ação dos locais ativos do metal do catalisador. Nesse processo, os catalisadores de NiMo ou CoMo suportados em Al_2O_3 são os mais utilizados(10, 57). Além desses catalisadores, também têm sido usados metais nobres suportados(58, 59).

Assim, no processo de HDO, numerosos sistemas catalíticos foram desenvolvidos, com diferentes metais como fase ativa (Pd, Pt, Ru, Mo, Ni, Rh, Ir e Os), utilizando uma ampla gama de materiais como suporte (carvão ativado, ZrO_2 , SiO_2 , MgO, zeólitas, etc...)(60). Na figura 2.8 é apresentado um esquema geral dos catalisadores usados na reação de hidrodessoxigenação para a produção de diesel verde(61).

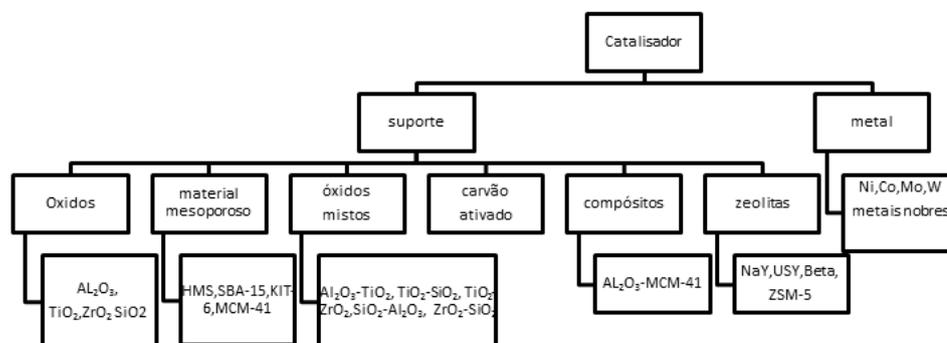


Figura 2.8: Catalisadores para a reação de hidrodessoxigenação

2.10.1

Catalisadores de metais nobres

Entre os catalisadores mais reportados na literatura no processo de HDO estão os catalisadores sulfetados. No entanto, devido à contaminação do produto por enxofre e a baixa estabilidade na presença de H_2O , estes catalisadores não são adequados para produzir óleo diesel. Portanto, foi necessário o desenvolvimento de processos modernos na refinaria de petróleo que visem o uso de catalisadores amigáveis com o meio ambiente e economicamente favoráveis.

Existem estudos onde é reportado a eficiência dos metais nobres na ativação do hidrogênio molecular sob condições brandas, devido à facilidade de ativar e dividir o hidrogênio na sua interface ou superfície para reagir com outros reagentes. Assim, espera-se que o uso de catalisadores de metais nobres no processo de HDO seja mais eficiente e econômico gerando um produto com maior estabilidade e mais limpo ao serem comparados com os catalisadores convencionais.

2.10.2

Mecanismo para a HDO sob catalisadores de metais nobres

Um mecanismo a para a hidredesoxigenação de triglicerídeos no sistema de catalisadores de metais nobres é apresentado na figura 2.9. O metal nobre adsorve o hidrogênio e os sítios do metal nobre ou a interface de suporte são os responsáveis de adsorver e ativar os triglicerídeos. Então, através do mecanismo de “spill over” o hidrogênio e o composto reagem para formar produtos desoxigenados e H_2O por causa da clivagem da ligação C-O(2)

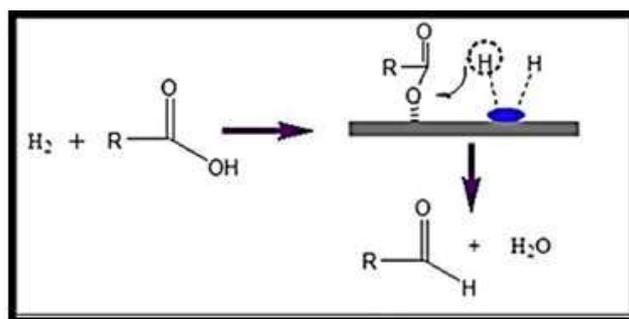


Figura 2.9: Reação de hidredesoxigenação em catalisadores de metais nobres (mecanismo a)

Outro mecanismo para a hidredesoxigenação de triglicerídeos no sistema de catalisadores de metais nobres é apresentado na figura 2.10. Este ocorre quando as espécies redutíveis dos óxidos metálicos são reduzidas na presença de H_2 criando vacâncias de oxigênio para posteriormente serem preenchidas pelo oxigênio das moléculas reagentes(2)

2.10.3

Estudos recentes de HDO usando catalisadores de metais nobres

Estudos sobre o uso destes metais (Pt, Pd, Ru) na HDO de diversos óleos vegetais com resultados promissores tem sido reportados. Silva et al., investigaram a desoxigenação dos óleos de macaúba e amêndoa brutos previamente hidrolisados sobre o catalisador de paládio suportado em carvão (Pd/C) reduzido. Nos resultados foi obtido até 85% de hidrocarbonetos na faixa diesel. As

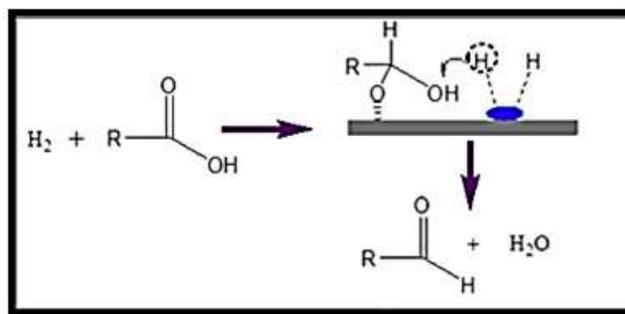


Figura 2.10: Reação de hidredesoxigenação em catalisadores de metais nobres (mecanismo b)

condições ótimas do processo foram: 10 bar de H_2 , 300 °C, 5 h de reação e agitação a 700 rpm. A remoção de oxigênio foi favorecida para ácidos graxos livres com longas cadeias de carbono, para as quais predominaram os mecanismos de reação de descarboxilação e/ou descarbonilação(64).

Em outro estudo, Sousa et al., também usaram o catalisador Pd/C no processo de HDO de óleo de palmiste hidrolisado. Foi observado a formação de 82% de hidrocarbonetos na faixa de combustível de aviação e 98% de óleo na faixa de composição de combustível diesel. As condições ótimas para o processo foram: 300 °C, 10 bar H_2 , 5 h de reação e 5% de catalisador. Na reação de HDO, os mecanismos de descarboxilação e/ou descarbonilação predominaram em comparação com o processo de desidratação do óleo, pois foi vista a predominância de hidrocarbonetos com um número ímpar de carbonos nos produtos(65).

Boda et al., 2007 estudaram o catalisador Pt/HZSM-22/ Al_2O_3 no processo de hidro isomerização do óleo de girassol pré- hidrogenado. A partir dos resultados foi estabelecido que as temperaturas compreendidas entre 320 e 330°C, pressões desde 50 até 60 bar, velocidades espaciais (LHSV) compreendidas entre 2 e 3 h^{-1} , e H_2/HC : 300 Nm^3/m^3 são ótimas para o processo. O produto obtido apresentou um número de cetano alto (> 80), boas propriedades de fluxo a frio, e componentes livres de enxofre e nitrogênio(66). Liu et al, avaliou a influência da temperatura, pressão, relação hidrogênio/óleo e velocidade espacial no desempenho catalítico para o processo do hidrotreatamento de óleo de soja sobre catalisador Pt /SAPO-11 para produzir iso-alcenos. Em altas temperaturas e baixa pressão ou baixa relação hidrogênio/óleo as seletividades de hidredesoxigenação e a hidredesoxigenação foram favorecidas. As temperaturas altas e as velocidades espaciais baixas favoreceram a seletividade com isomerização enquanto que a pressão e a relação hidrogênio/óleo não mostraram influência no processo(67).

Huang et al., 2009 avaliaram a hidredesoxigenação de óleo de jathropha

para hidrocarbonetos na faixa de querosene, sobre catalisadores de Pt suportados em sílica alumina com diferentes razões $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados mostraram que um rendimento maior é obtido na temperatura de 310°C , pressão de 31 bar e LHSV de $1,0\text{h}^{-1}$ (69).

Fisk et al., utilizaram Pt suportado em sílica alumina para a hidrodeseoxigenação de óleo palmítico sintetizado no laboratório. Os resultados mostraram que a conversão pode se dar por dois mecanismos, o primeiro sendo a reforma pelo rompimento do enlace C-O mediante a exclusão do oxigênio e a consequente formação de H_2 . O segundo envolvendo a cisão da ligação C-O formando hidrocarbonetos (alcanos) com água como subproduto(70).

2.11

Catalisadores de metais não nobres

Embora, o uso de catalisadores de metais nobres tenha resolvido alguns dos problemas associados ao uso de catalisadores de transição sulfetados, eles também apresentam algumas desvantagens como o seu alto custo e a sua rápida desativação. Assim tem aparecido o interesse no desenvolvimento e o uso de catalisadores de metais de transição como Ni(71), Co(72). etc., pois ao contrário dos metais nobres, eles são baratos e facilmente disponíveis. Devido a que estes metais (Ni, Co, Fe e Cu), podem ativar H_2 , mas em menor grau do que os metais nobres, tem sido estudados como fases ativas na reação HDO na forma monometálica e como bimetálicos, a fim de melhorar a resistência térmica do catalisador; mas a reação de HDO requer um catalisador bifuncional tornando-se então importante a escolha do suporte na síntese em catalisadores desses metais (Ni, Co, Fe e Cu)(63).

2.11.1

Mecanismo para a HDO em catalisadores de metais não nobres

Na figura 2.11 se mostra o mecanismo proposto por Popov et al., na reação de HDO de Guaiacol (2-methoxyphenol) em hidrocarbonetos aromáticos sobre catalisadores de metais não nobres. No mecanismo pode-se observar que enquanto o H_2 é ativado e dividido pelo metal interatua com os átomos de oxigênio adsorvidos provoca clivagem da ligação C-O em vez da clivagem da ligação C-C. Os autores afirmam que um composto oxo com mais de um átomo de oxigênio pode ter diferentes locais de adsorção nos suportes(73).

2.11.2

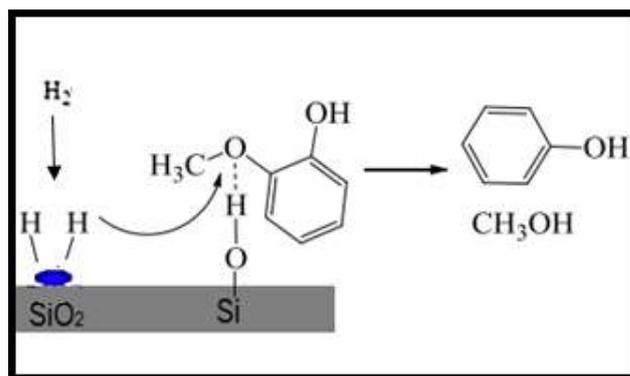


Figura 2.11: Reação de hidredesoxigenação em catalisadores de metais nobres (mecanismo a)

Estudos recentes de HDO usando catalisadores de metais não nobres

A seguir são apresentados os estudos mais recentes do processo de hidrotratamento de óleos vegetais sobre catalisadores baseados em metais não nobres do tipo NiMo e NiW sulfetados ou não.

Chu et al., estudaram o catalisador de NiMo/Al₂O₃ sulfetado na HDO de óleo de coco. No produto final foram observadas frações hidrocarbonetos de aviação de cadeia linear saturada, com excelente estabilidade à oxidação. A 360 °C, pressão de 30 bar, LHSV de 1,0 h⁻¹, relação volume H₂/matéria-prima de 600 Nm³/m³ observou-se um maior rendimento.

A HDO do óleo de jatropa não comestível sobre catalisadores de NiMo e NiW sulfetados suportados em SAPO-11 mesoporoso foi estudada por Verma et al., 2015. No estudo foi obtida uma conversão quase completa sob condições de 375-450 °C, 60-80 bar e 1 h⁻¹. O produto final teve 84% em peso de produtos líquidos de hidrocarbonetos, com cerca de 40% de diesel e 40% de querosene de aviação, restando 20% correspondente a hidrocarbonetos de gasolina mais leves (gasolina).

Num estudo similar Liu et al, utilizou o catalisador de Ni suportado em SAPO-11 no processo de HDO de óleo de palma. Além disso, foi observado que devido à fraca e média acidez do suporte e ao bom equilíbrio da fase ativa, foi suprimida significativamente a reação de craqueamento de hidrocarbonetos longos produzindo um alto teor em alcanos (70%) com mais de 80% de seletividade para a isomerização e boa estabilidade(67). No processo a HDO e descarbonilação foram as etapas responsáveis da conversão.

Liu et al., também estudou anteriormente o processo de hidrotratamento (única etapa) de óleo de jatropa, óleo de palma e óleo de canola para obter combustível verde sobre os catalisadores de Ni-Mo (não sulfetados) suportados em sílica alumina. A reação de óleo sobre Ni-Mo/SiO₂-Al₂O₃, formou n-parafinas C15-C18 e propano através dos mecanismos de hidrogenação, de-

soxigenação e isomerização/craqueamento. A acidez do suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi adequada para a isomerização/craqueamento das n-parafinas C15-C18 no final do processo. As condições reacionais adequadas foram: temperatura de reação de 350, pressão de H_2 de 4 MPa, proporção $\text{H}_2/\text{óleo}$ de 800 e uma LHSV de 7,6 h. Os autores estabeleceram que o produto líquido poderia ser usados diretamente como combustível diesel biohidrogenado nos atuais motores a diesel, e o produto gasoso poderia ser usado como combustível de gás liquefeito de petróleo(12).

Chu et al., modelaram um processo de hidroxidação para produzir biocombustível de aviação, baseando-se na composição de ácidos graxos de várias matérias-primas: óleo de camelina, óleo de carinata e óleo vegetal usado. A conversão foi realizada utilizando um catalisador de níquel-molibdênio (NiMo) em um reator de hidrotreatamento pressurizado a 300 °C e 92 bar. Dependendo da composição de cada ácido graxo a quantidade mínima de hidrogênio para clivar a estrutura de glicerol foi diversa. Aquelas matérias-primas que tinham baixo teor de óleo demandaram maior energia no processo e os óleos com alto teor de ácidos graxos mono e poliinsaturados necessitaram de uma quantidade maior de hidrogênio durante o processo de conversão. A conversão foi devido principalmente a rota de DCO_2 e no produto final foi observado cerca de 55% de hidrocarbonetos na fixa de querosene(74).

A partir dos estudos de hidrotreatamento de óleos vegetais, sabe-se que vários parâmetros de reação e de catalisador influenciam significativamente na atividade catalítica e na seletividade. Na tabela 2.7 é apresentada uma revisão de estudos recentes sobre o processo de hidrotreatamento de óleos vegetais.

A seguir serão apresentados os tipos de suporte usado no hidrotreatamento e os parâmetros de suporte e reação, em particular temperatura e pressão parcial de H_2 .

2.11.3 Suporte

As fases ativas e promotores que são utilizados no processo de hidroxidação desempenham um papel crucial, mas os suportes também são muito importantes, pois as partículas do metal podem-se dispersar na superfície diminuindo a quantidade do metal e conseqüentemente o custo dos catalisadores(42). Além disso, alguns suportes proporcionam sítios ativos como os sítios ácidos de Brønsted e interagem com as fases ativas suportadas, gerando novas fases ativas na interface ou na superfície dos catalisadores(33). Para as reações de hidrotreatamento, geralmente é usado a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte, mais também tem sido avaliados outros materiais como argilas, carvão

Tabela 2.7: Resumo dos estudos recentes de diferentes sistemas de reação no processo de hidrotratamento.

Óleo	Catalisador	T	t	P	Produto
Karanja	Ni / γ -Al ₂ O ₃	340-400°C (Batelada)	1h	35 bar	65 % C15–C18
Jatropha	NiMo /SiO ₂ - Al ₂ O ₃	350 °C	7.6 h ⁻¹ LHVS	4 Mpa	C15- C18 n-alcanos e propano
Jatopha Curcas	Ni ₂ P /ZrMCM-41	350 °C	5h	4.0 Mpa	61.90% C15-C20
Macauba	Pd /C	400 °C	5 h	90 bar	53-54 alcanos 13-15% naphtha 7-9% GLP
Dendê	Co,Ni,Pd,Pt /Al ₂ O ₃	330 °C	2 h ⁻¹ LHVS	5 Mpa	C15–C18 alcanos
Dendê	Ni /SAPO-11	200 °C	2h ⁻¹ LHVS	4,0 Mpa	70% alcanos
Coco	Mo–Ni / γ -Al ₂ O ₃	350 °C	0,05- 1.0 h	0,4-0,8 MPa	C8–C16

ativo, óxidos como SiO₂, MgO, ZrO₂, TiO₂ e óxidos mistos derivados dos óxidos já mencionados, além de zeólitas como Na-Y, USY e materiais mesoporosos como MCM-41, HMS e SBA-15(75).

2.11.3.1

Materiais mesoporosos

A SBA e MCM-41 são materiais mesoporosos, portanto, eles apresentam aberturas e poros relativamente grandes, melhorando a velocidade de difusão molecular é melhorada(76), particularmente a difusão daquelas moléculas orgânicas grandes, como o dibenzofurano(77), triglicerídeos(76), e benzaldeído(78), pois os diâmetros dos poros estão na faixa necessária para esses reagentes, e a estrutura de sílica é bem adequada para o desenvolvimento de fases de adsorção seletivas. Estes suportes ao contrário dos óxidos metálicos, possuem altas áreas superficiais(29) aumentando o número total de sítios ativos disponíveis. Além disso, também possuem mais sítios ácidos ativos, em comparação com γ -Al₂O₃, e até duas vezes mais a quantidade de fase ativa.

Na figura 2.12, se mostra um esquema da preparação da SBA-15. A síntese se dá através da formação de camadas de sílica ao redor de direcionadores de estruturas que são compostos por micelas, logo depois, o direcionador é removido, através do processo de calcinação. Através deste método de síntese pode-se controlar o tamanho dos mesoporos obtendo tamanhos desde 5 até 50

nm, e o volume de poros pode ficar entre 0.8 e $2.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, assim como também a área superficial pode ir desde 600 até $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mais, segundo Sudhakar e Panduragan, este tipo de material apresenta defeitos na sua estrutura como a falta de propriedades de redox, basicidade ou acidez, fato que pode limitar o seu uso(79).

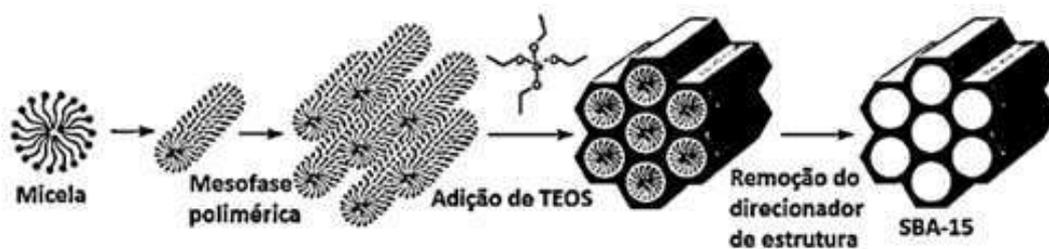


Figura 2.12: Conceito geral da síntese da SBA-15

2.11.3.2 Sílica-alumina

Os materiais mesoporosos de sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) têm sido amplamente utilizados na catálise heterogênea devido às suas propriedades ácidas únicas que estão entre as aluminas e as zeólitas. Dependendo das suas propriedades ácidas e da seletividade de forma, estes materiais são compostos de diferentes razões de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Geralmente, essa relação determina a reatividade da sílica-alumina em óleos baseados em triglicerídios, o que determina a qualidade do produto final. Ryland, preparou sílica-alumina numa ampla faixa de condições e encontrou áreas superficiais de até $800 \text{ m}^2/\text{g}$, e diâmetro médio de poros de menos de 10 até 150 \AA (81). De acordo com Sharuddin et al., a sílica-alumina é um catalisador ácido amorfo, geralmente, apresenta pequeno volume de poros, alta área superficial e é mais ativa quando apresenta alto teor de alumínio. Além disso a sílica-alumina apresenta tanto sítios ácidos de Brønsted com átomos de hidrogênio ionizáveis como sítios ácidos de Lewis que são sítios de aceitação de elétrons(82). A acidez de Brønsted é necessária para o desenvolvimento das reações de craqueamento catalítico de cadeia longa, junto com as reações de isomerização, polimerização e aromatização(69).

Yenumala, Maity e Shee, avaliaram o efeito do suporte e o efeito da carga do metal no processo de HDO de óleo de Karanja sobre o catalisador de níquel suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, HZSM-5 e SiO_2 , numa faixa de temperatura compreendida entre $613\text{-}673 \text{ K}$ a 35 bar de H_2 . O catalisador de níquel suportado por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ demonstrou uma atividade superior de HDO com menor tendência para o craqueamento; a carga metálica e a temperatura ideais foram de 25% massa e $>653 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente(55).

Liu et al., 2015 estudou a influência do suporte no hidrotreamento do óleo de rícino. Para isso empregaram catalisadores bifuncionais de Ni com diferentes suportes ácidos (Ni/ZSM-5, Ni₂/SAPO-11, Ni-Ag/SAPO-11, Ni/MCM-41-APTES-USY, Ni₂P/SAPO-11). Nos resultados foram obtidos altos rendimentos de combustível de aviação (alcanos C16-C19) com alta seletividade em isomerização. Foi observado maior rendimento para combustível de aviação com a adição de MCM-41 no catalisador Ni/MCM-41-APTES-USY pois o mesmo cobriu os sítios fortemente ácidos que geram alcanos C17-C19. Além disso, foi observada uma melhoria na capacidade de transferência de massa das triglicerídeos por conta do sistema mesoporoso da peneira molecular MCM-41, levando a uma maior eficiência catalítica(30).

2.12

Efeito das condições de operação no hidrotreamento de óleo vegetais para combustível

O produto final obtido do processo de hidrotreamento é altamente influenciado pelas condições de operação pois elas têm efeitos significativos na seletividade e no rendimento à hidrocarbonetos. A temperatura, além da quantidade de catalisador, são alguns dos principais fatores operacionais que afetam a conversão do processo. O efeito de metal ativo e suporte de catalisador foram mencionados na seção 2.11.3 e na seção 2.10.

2.12.1

Temperatura

Anand e Sinha, demonstraram mediante modelos mecanísticos que a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos é fortemente dependente da temperatura(84). Os resultados reportados na literatura mostram que a desoxigenação produzida através das vias HDO e CO₂, ocorre a altas temperaturas, além disso, a contribuição relativa da última rota aumenta na medida que a temperatura da reação é aumentada, pois é sabido que a desoxigenação via CO₂ é favorecida a altas temperaturas(40). Mas aumentando a temperatura acima de 400 °C, foram observados alguns efeitos adversos, tais como aumento da formação de coque(85). Consequentemente, estudos relatam que a faixa de temperaturas de reação compreendida entre 350 e 375 °C foram observadas como ótimas para a cisão da ligação C=O de ácidos graxos tendo um grau de formação de coque mínimo durante a reação de HDO(63).

Em um estudo similar Zuo et al., estudaram o processo de HDO do óleo de palma sobre o catalisador de Ni/SAPO-11, num reator de leito fixo. Os resultados obtidos mostram que a mesoporosidade e o tamanho de poro

do suporte do catalisador desempenha um papel importante na conversão. Além disso, os autores afirmam que um incremento na temperatura de reação favorece o rendimento e a seletividade em alcanos(56).

2.12.2

Tipo de reator

Devido a que o tipo de reator tem um impacto importante na mistura do óleo vegetal com os catalisadores, tempo de residência, transferência de calor e eficiência da reação para alcançar o produto final desejado, diferentes tipos de reatores tem sido investigados, para produzir diesel verde, tais como reatores batelada, semi-batelada e contínuo(40, 86). Os reatores de batelada e semi-batelada são os mais usados no hidrotreamento de óleos vegetais mais os em contínuo têm vantagem de permitir a remoção do COx gerado durante a reação, ajudando a manter a atividade catalítica o que favorece a formação dos produtos, pois evita-se o envenenamento por CO₂.

Estudos na literatura mostraram resultados promissores no desempenho e estabilidade de Pd/C na desoxigenação contínua de ácidos graxos, mais os autores deixam claro que a desativação induzida por coque do catalisador persiste(87, 86).

Anand et al., estudaram a conversão de triglicerídeos sobre o catalisador de Ni-W/SiO₂-Al₂O₃ sulfetado, e esta foi fortemente dependente da temperatura, velocidade espacial e pressões parciais de hidrogênio. A formação de produtos (nafta e querosene) aumentou em temperaturas mais altas (420 °C), pressões mais altas (>60 bar), relação H₂/alimentação ótima (1500 N_{Lgas}/L_{liquido}) e menores velocidades espaciais (0,5–2 h⁻¹). Em pressões parciais mais altas de hidrogênio (>60 bar), foi favorecida a clivagem da ligação C-O originando reações de desoxigenação, em pressões mais baixas (<60 bar) a quebra da ligação C=C foram formados oxigenados intermediários, como ésteres de menor peso molecular e os ácidos cujos teores eram mais significativos. Nos testes em planta piloto contínua observou-se a redução, tanto na seletividade de isomerização como no ponto de congelamento da fração bio-querosene, juntamente com a diminuição marginal no rendimento (até 480 h). O bio-querosene de aviação obtido por hidrocraqueamento nas condições mencionadas anteriormente atende a todas as especificações na norma ASTM D7566(84).

2.12.3

Efeito da pressão

A pressão é um parâmetro importante pois tem grande impacto na reação de desoxigenação e influencia sensivelmente a rota de reação(7). Nestas reações são usados H₂ puro ou combinações dele com outros gases inertes, por exemplo: H₂-Ar, H₂-N₂, H₂-He etc. O tipo do gás utilizado na reação que influencia diretamente a qualidade do produto final impactando no rendimento e na seletividade da reação(90). Quando é usado hidrogênio como gás da atmosfera, maiores rendimentos são alcançados(90, 92), mas a formação de isômeros C18 aromáticos pode ser reduzida(92).

Kimura et al. estudou a conversão de óleo de coco sobre o catalisador Ni-Mo /Al₂O₃, em hidrocarbonetos de combustível de aviação, sob baixa pressão de hidrogênio de 4-8 bar. Os resultados demonstram que as condições de alta e baixa pressão de H₂ influenciaram duas rotas de reação. Assim, foram formados hidrocarbonetos com carbonos ímpares através do DCO₂ sob pressões baixas. Sob condições de alta pressão de hidrogênio, aumentou a reação de ácidos graxos com hidrogênio ativado e produziu hidrocarbonetos com números de carbono pares(29). Immer, 2010., estudou a desoxigenação catalítica de ácidos graxos livres C18 sob catalisador 5% de Pd/C e alimentação descontínua. Os resultados demonstram que pressões parciais de H₂ mais altas poderia produzir uma troca de descarboxilação para descarbonilação devido à inibição da via de descarboxilação por H₂ e por CO endógeno(90).

2.12.4

Tempo de reação

Edeh, Overton, Bowra, 2019., estudaram o efeito do tempo de reação na produção de hidrocarbonetos na faixa diesel a partir do hidrotreamento de ácido graxo (palmítico) sob o catalisador de Pt/C. Os resultados mostraram que a conversão do óleo de palma aumentou com o aumento do tempo de reação (de 0,5-1 e 4h). Observou-se que o rendimento de hidrocarbonetos mais leves aumentou com o aumento do tempo de reação pois um baixo rendimento de hidrocarbonetos foi obtido entre 0,5 e 1 hora, mas, observou-se um alto rendimento em 4 horas de reação. No produto final foi observado pentadecano principalmente sendo a descarbonilação a principal via de reação.

Assabumrungrat et al., estudaram o efeito do tempo de reação na hidroconversão de óleo de palma bruto sob o catalisador de Pd/C para obter hidrocarbonetos na faixa diesel. Nos resultados, pode-se observar que a conversão do óleo de palma aumentou com o aumento do tempo de reação (de 0,25 a 5 h). Além disso, foi observado que o rendimento de hidrocarbonetos mais leves aumentou com o aumento do tempo de reação. No produto final foram observa-

dos n-pentadecano e n-heptadecano principalmente, compostos com um átomo de carbono menor do que o correspondente ácido graxo palmítico e oleico, indicando que a principal rota de reação foi a descarboxilação/descarbonilação.

3 Metodologia

3.1 Síntese do suporte SBA-15

Na Tabela 3.1 são apresentados os materiais usados na síntese de SBA-15 de sílica mesoporosa usados neste trabalho.

Tabela 3.1: Materiais para a síntese de SBA-15

Reagente	Fornecedor	Pureza (%)
Pluronic P123, EO20PO70EO20	Sigma Aldrich	
Ortossilicato de Tetraetil (TEOS)	Sigma Aldrich	99
Ácido clorídrico, HCl 37%	Sigma Aldrich	
Ar sintético	Air products	

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada em duas diferentes bateladas, usando 4g do copolímero P123 da Basf que desempenha o papel de agente direcionador da estrutura. Este material disperso em 100 ml de água deionizada e 15 g de HCl (Isofar) sob agitação. Logo depois da dissolução completa do P123, 11,84 g de tetraetilortossilicato (TEOS), usado como fonte de sílica, foram adicionados lentamente à solução. A mistura foi mantida em agitação contínua por 24 horas a uma temperatura constante de 40 °C. Depois disso, a mistura foi transferida para uma autoclave e aquecida numa estufa a 100 °C durante 48 h. Finalmente, utilizou-se água deionizada para lavar o gel que foi seco à temperatura ambiente por 24 h e depois calcinado em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, durante 10 h, à temperatura de 500 °C. Na figura 3.1 é mostrado o fluxograma do processo para a síntese da SBA-15

3.2 Preparação dos catalisadores

Neste trabalho foram preparados cinco catalisadores no total, com porcentagem nominal em p/p em torno de 5%Ni, 1%Pt e 5%Ni1%Pt. Os precursores utilizados para o seu preparo foram: nitrato de níquel (II) hexaidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidrato de cloreto de tetraaminoplatina (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$). Foram utilizados os suportes puros de sílica alumina e SBA-15. A sílica alumina foi providenciada pela Sasol e a SBA-15 foi sinteti-

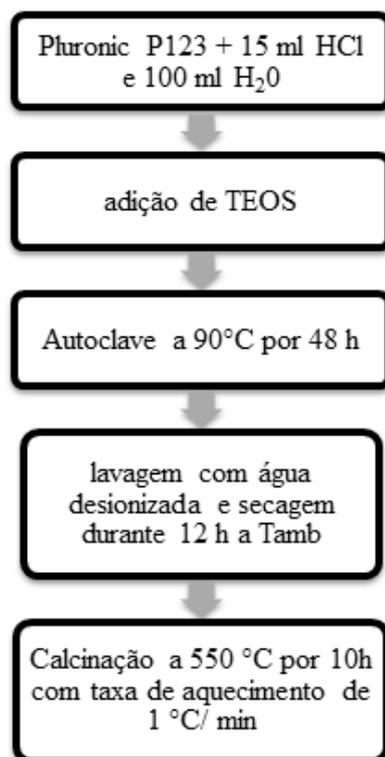


Figura 3.1: Fluxograma de preparação da SBA-15

zada no laboratório. Na Tabela 3.2 são apresentados os materiais usados na síntese dos catalisadores usados neste trabalho.

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método de impregnação ao ponto úmido. Para isso as soluções com os precursores foram adicionadas sobre a massa de suporte e misturadas até formar uma pasta homogênea. Em seguida, a amostra foi seca numa estufa à temperatura de 120 °C durante 12h. Posteriormente, as amostras foram maceradas, peneiradas e calcinadas em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, à medida que a temperatura era aumentada de 25 para 450 °C no caso dos catalisadores suportados em SBA-15 e 500°C para os catalisadores suportados em SiO₂-Al₂O₃, durante 180 min, seguido por um período de 120 min na temperatura final. No caso dos catalisadores bimetálicos utilizou-se o mesmo procedimento empregando simultaneamente os dois sais para o seu preparo. Os catalisadores foram nomeados: 1%Pt /SiO₂-Al₂O₃, 1%Pt5%Ni/SiO₂-Al₂O₃, 5%Ni/SiO₂-Al₂O₃, 1%Pt/SBA-15, 1%Pt5%Ni/SBA-15.

Tabela 3.2: Materiais usados para o preparo dos catalisadores

Reagente	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de Níquel (II) hexaidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	97%
Tetraaminocloroplatina(II) hidratado $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98%
Sílica-alumina (20)	Sasol Germany	99.99%
Ar sintético	Air products	
H_2/Ar		1.6% H_2
Nitrogênio	White Martins	99.99%
Hidrogênio	Air products	99%
Hélio	Air products	99.99%
Argônio		

3.3

Caracterizações dos catalisadores

No fluxograma da figura 3.2 são apresentadas as técnicas de análise empregadas para a caracterização dos catalisadores sintetizados.

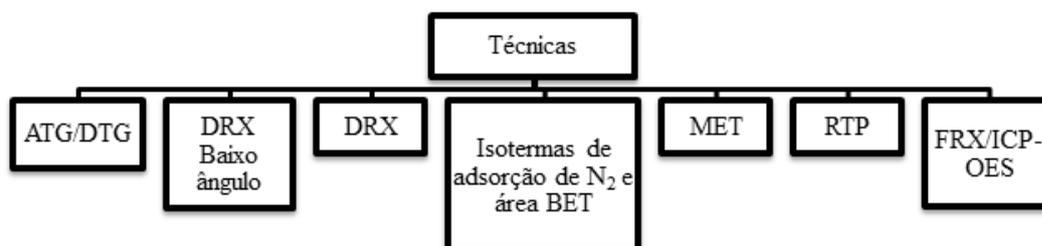


Figura 3.2: Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores

3.3.1 FRX

A análise de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise não destrutiva que determina a composição elementar de materiais, sejam estes líquidos, sólidos ou pós. A análise de XRF é baseada no comportamento dos átomos quando eles interagem com a radiação. Nesta técnica, os átomos da amostra são excitados quando interagem com uma radiação de energia, ionizando-se. Se a energia da radiação desaloja um elétron interno que esteja firmemente retido torna o átomo instável e um elétron externo vai substituir

o elétron interno desalojado. Nesse processo é liberada energia por causa da diminuição na energia de ligação do orbital do elétron interno. Então a radiação emitida será de menor energia em comparação com aquela radiação primária e é denominada radiação fluorescente. Sendo a energia do fóton emitido é característica de uma transição entre orbitais específicos dos elétrons de um elemento particular, os raios X fluorescentes resultantes podem ser usados para detectar e determinar o elemento presentes na amostra(94).

3.3.1.1

Procedimento

Os catalisadores também foram analisados por fluorescência de raios-X de energia dispersiva num aparelho marca Shimadzu modelo EDX-700, equipado com um tubo de raio-X de ródio. A análise foi feita em atmosfera de ar com colimador de 5mm de diâmetro e utilizando filmes de poliéster Mylar.

3.3.2

ICP-OES

A técnica multielementar como ICP- OES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) e ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente) são bastante usadas para a determinação de metais. Para isso, são usadas altas temperaturas para submeter a amostra e produzir a dissociação de átomos, mas também produz a ocorrência de montagens significativas de excitação de colisão (na ionização) dos átomos da amostra. Assim, os átomos ou íons em seus estados excitados podem decair para um estado menor de excitação ou de não excitação através da transição de energia termal ou radiativa (emissão). Então, a intensidade da luz emitida em comprimentos de onda específicos é medida e usada para determinar a concentração dos elementos de interesse(95).

3.3.2.1

Procedimento

Meia grama de cada catalizador foi pesada e colocada num bécher de teflon ao qual foi adicionada uma solução de 5 ml de ácido fluorídrico 40% (HF) e 1 ml de água régia (mistura recém preparada de 1,00 ml de ácido clorídrico 37% Merck com 3,00 ml de ácido nítrico). Então, o bécher foi colocado em banho maria a 100°C durante duas horas. Após a dissolução total, avolumou-se com água desionizada para 50 mL. As amostras foram analisadas num espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) modelo Optima 4300 DV da PerkinElmer.

3.3.3

Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é comumente usada para caracterizar propriedades físicas e químicas de catalisadores mediante a quantificação da perda de massa de um composto em função da temperatura ou do tempo, para isso a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada em atmosfera controlada(96). Sendo que a atmosfera poder ser inerte (N, He, Ar); oxidante (Ar sintético) ou de redução, (8-10% de hidrogênio em nitrogênio)(97) Então, através da análise do resultado, pode-se conhecer o teor de perda de massa substâncias químicas em amostras em determinada temperatura, identificando-se até a sua composição.

3.3.3.1

Procedimento

Esta técnica fornece informações sobre a estabilidade térmica e a decomposição do agente direcionador de estrutura dos materiais mesoporosos. As análises termogravimétricas dos suportes sílica alumina, SBA-15 e dos catalisadores antes de calcinar foram feitas num aparelho da Shimadzu modelo DTG-60, para isso utilizou-se gás N₂ (99,997%) com vazão de 30 mL/min. A massa usada em cada análise foi de aproximadamente 11 mg e as amostras foram aquecidas até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.4

Análise textural

A análise permite avaliar a área superficial específica dos materiais mediante a adsorção de múltiplas camadas de nitrogênio, que é medida em função da pressão relativa, obtendo-se as isotermas que mostram o volume adsorvido em função de pressão relativa (P/P_0) a 196°C no caso do nitrogênio. A adsorção física resulta de forças de van der Waals entre as moléculas de gás adsorvido e a área de superfície do material testado e é determinada a -196 °C (temperatura do nitrogênio líquido). A técnica abrange tanto a área externa quanto a área interna dos poros para determinar a área específica total em m²/g, fornecendo informações da porosidade superficial e tamanho de poros que são muito importantes no estudo do seu efeito em várias aplicações.

A área da superficial (BET) foi calculada segundo Brunauer et al. Para isso são obtidos dados em diversas pressões parciais e volumes de gás adsorvido permitindo encontrar o volume da monocamada de adsorbato através da equação de BET que é dada na equação(98):

$$1/V[(P_0/P) - 1] = (c - 1)/(v_m c)(P/P_0) + 1/(v_m c) \quad (3-1)$$

$$v_m = 1/(A + 1) \quad (3-2)$$

$$c = 1 + A/I \quad (3-3)$$

Onde P e P₀ são as pressões de equilíbrio e saturação do nitrogênio na temperatura de adsorção, respectivamente; V é a quantidade de gás adsorvido, V_m é a quantidade adsorvida na monocamada e C é a constante BET. Os valores de V_m e C são determinados a partir da dos coeficientes angular e linear da reta dada pelas equações de BET. A área de superfície específica (S_{BET}) são calculadas através das equações 3-4 e 3-5:

$$S_{BETtotal} = V_m N_s / V \quad (3-4)$$

$$S_{BET} = S_{BETtotal} / a \quad (3-5)$$

Onde N é o número de Avogadro, s é a área da seção transversal (0,16 nm² para nitrogênio a 77 K), V é o volume molar de nitrogênio e a é a massa molar de nitrogênio. Por outro lado, através da análise de BJH, pode-se determinar o tamanho e o volume específico de poros, empregando isotermas de adsorção e dessorção. Esta técnica fornece uma caracterização da distribuição do tamanho dos poros, independente da área externa, devido ao tamanho de partícula da amostra. Além disso, informa se o material é microporoso, mesoporoso ou macroporoso(99).

3.3.4.1 Procedimento

Foram analisados os suportes puros, assim como, todos os catalisadores preparados. As amostras contendo platina e níquel foram pré-tratadas sob vácuo, numa temperatura de 350 e 400 °C, respectivamente. A área específica total, o volume e a distribuição de poros foram determinadas a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C, para isso utilizou-se um aparelho ASAP 2010 da Micromeritics. A área específica foi calculada pelo método BET e o diâmetro médio dos poros e o volume total de poros foram calculados pela técnica BJH.

3.3.5

Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica onde é transmitido um feixe de elétrons através de uma amostra ultrafina criando imagens a partir da interação dos elétrons transmitidos com a amostra, fornecendo uma imagem de alta resolução. A imagem é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente, em uma camada de filme fotográfico ou a ser detectado por um sensor, como uma câmera CCD(100). A MET é a técnica preferida para medir diretamente o tamanho das nanopartículas, o tamanho dos grãos, a distribuição de tamanhos e a morfologia.

3.3.5.1

Procedimento

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite obter análise de nanopartículas em escala nanométrica do material de interesse, neste caso específico, as partículas das espécies de platina e níquel, além da morfologia dos suportes. Para isso, as amostras foram misturadas com álcool isopropílico usando ultrassom para dispersar as partículas do catalisador e, após 20 minutos, gotas da suspensão resultante foram depositadas numa membrana de carbono suportada por uma tela de cobre seguido da análise. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-2100 da marca JEOL

3.3.6

Redução em temperatura programada (RTP)

A redução com programada de H_2 (H_2 -RTP) é uma técnica que permite caracterizar óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos e óxidos metálicos dispersos no suporte. Através do método H_2 -RTP pode-se determinar quantidade de espécies redutíveis que estão presentes no catalisador. Além disso, pode-se quantificar a redutibilidade da superfície do óxido, além de mostrar a temperatura em que ocorre a redução (101) Na, RTP uma mistura de gases redutores (geralmente 3% a 17% de hidrogênio diluído em argônio ou nitrogênio flui e é adicionada à amostra contendo oxido e a temperatura é elevada ao longo do tempo. Neste processo é usado um detector de condutividade térmica (TCD) que permite monitorar as mudanças na condutividade térmica do fluxo de gás redutor provocado pelo seu consumo. Até atingir a temperatura final desejada a massa da amostra é reduzida. Através do sinal gerado pelo TCD pode-se determinar a concentração de gás ativo usando uma calibração com pulsos.

Por fim, para obter o volume total de hidrogênio consumido deve-se integrar a área sob os picos provocados pela variação de condutividade térmica.

3.3.6.1 Procedimento

A análise de redução com temperatura programada dos catalisadores foi feita num aparelho convencional equipado com detector de condutividade térmica. Antes de cada análise, foi necessário fazer pulsos de H₂/Ar, usando Ar como gás de arrastre e assim ter estes valores de referência para determinar o consumo de hidrogênio. Para a análise, foram pesadas e colocadas 0,25 g de fase ativa do catalisador num reator de quartzo. Então foi feita a etapa de secagem, usando argônio como gás de arrastre numa vazão de 30 mL/min com taxa de aquecimento de 10° C/min, desde temperatura ambiente até 150 °C durante 1 hora. Depois foi feita a redução de cada catalisador usando uma mistura de H₂/Ar a uma vazão de 30 mL/min desde temperatura ambiente até 800 °C. A rampa de temperatura utilizada para esta análise é apresentada na figura 3.3

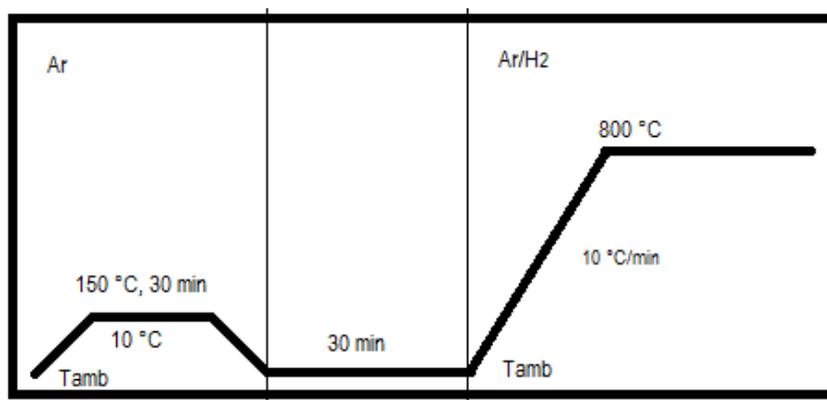


Figura 3.3: Rampa para a redução dos catalisadores a temperatura programada

O grau de redução foi calculado através da seguinte fórmula:

$$GR(\%) = \frac{N_{H_2\text{consumido}} PM_{\text{metal}}}{m_{\text{catalisador}} \% \frac{m}{m_{\text{metal}}} * (\text{razão estequiométrica})} \quad (3-6)$$

Onde GR significa grau de redução e a razão estequiométrica para a platina e para o níquel foi 2 e 1 respectivamente, a redução pode ser representada pelas equações 3-7 e 3-8.



3.3.7

Difração de raios-X

A análise de XRD fornece informações que permite identificar e caracterizar o composto de interesse com base em seu padrão de difração. Mais especificamente é uma técnica que permite identificar a estrutura das fases cristalinas presentes no catalisador, além disso também permite uma aproximação ao tamanho do cristalito. A identificação é feita comparando o padrão de XRD da amostra com padrões de referência de diversos bancos de dados.

Essa técnica é baseada na interação de raios X, que são gerados por um tubo de raios catódicos, em uma amostra cristalina. Estes raios são filtrados e colimados produzindo radiação monocromática. Quando as condições satisfazem a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) a interação dos incidentes na amostra gera uma interferência construtiva. Como é mostrado na figura 3.4, esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética (λ) ao ângulo de difração (θ) e o espaçamento da rede em uma amostra cristalina (d). Então estes difratogramas de raios-X são detectados, processados e contados. Devido à orientação aleatória do material na forma de pó, quando a amostra é examinada num intervalo de ângulos 2θ , todas as direções possíveis de difração da rede podem ser obtidas. Devido a que cada mineral possui um conjunto de espaçamentos d únicos, a identificação do mineral contido na amostra é possível pela conversão dos picos de difração para espaçamentos d . Então é feita uma comparação de espaçamentos d com padrões de referência padrão (94).

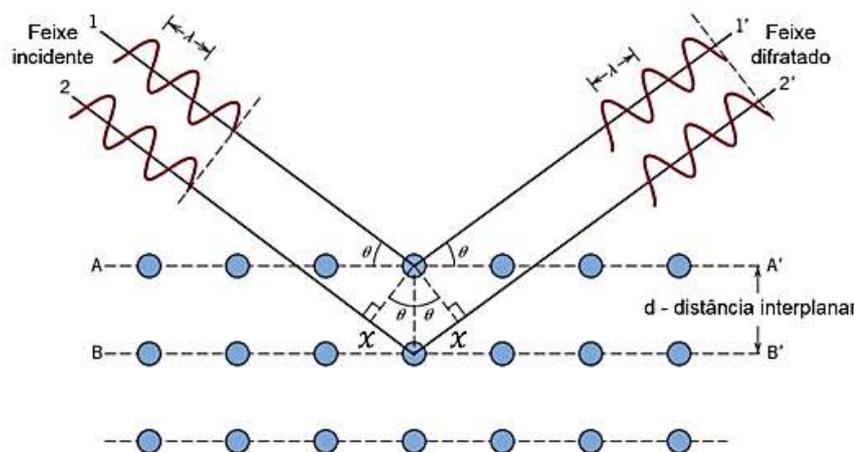


Figura 3.4: Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X

3.3.7.1

Procedimento

As análises de difração de raios-X fornecem informações sobre a estrutura e a composição de materiais cristalinos. Os difratogramas, em baixo ângulo,

Tabela 3.3: composição em ácidos graxos do óleo de coco usado na avaliação catalítica

Ácido graxo	%
C6:0	0,52
C8:0	7,08
C:10	5,43
C:12	46,58
C14:0	17,98
C16:0	7,50
C18:0	2,86
C18:1	4,42
C18:2	0,65

da SBA-15 antes e depois da introdução da fase ativa de Ni e Pt, foram feitos num aparelho Panalytical X'Pert Pro usando monocromador de grafite e fonte de radiação CuK ($\lambda = 0,15406$ nm) operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, na faixa angular 2θ de 0,4–3 graus, com passo de $0,02^\circ$ e intervalo de tempo por passo de 1 segundo.

As análises de difração de raios-X em alto ângulo dos catalisadores calcinados foram conduzidas num difractometro miniflex Rigaku, com radiação Cu K- α com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, numa faixa angular de $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, com passo de $0,01^\circ$ e intervalo de tempo por passo de 1 segundo. Visando verificar quantitativamente as diferentes fases cristalinas dos catalisadores, foi feita a análise de Rietveld dos difratogramas obtidos. O refinamento foi realizado através da interface gráfica Profex 3.14.0 do software BGMN. No próprio software estavam presentes estruturas de muitos compostos, outras foram importadas a partir de arquivos cif do site <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>. As estruturas importadas foram: ICSD_26391(Ni₃Al₂SiO₈), ICSD_44512(PtCl₂), ICSD_243678(Pt), ICSD_4415 (PtO₂), ICSD_164290 (Pt⁰), ICSD_18108 (Pt₁2Si₅), ICSD_649616 (Pt₂Si), ICSD_246170 (Pt₃Si), ICSD_43283 (Pt₆Si₅), ICSD_2136 Ni₂SiO₄, ICSD_55579 (Al₃Pt₅).

3.4

Avaliação catalítica

Para o desenvolvimento do teste catalítico foi usado óleo de coco com a composição em ácidos graxos dada na tabela 3.4, dada pelo fornecedor.

Antes da reação, os catalisadores de Pt, Ni e Pt-Ni foram reduzidos numa temperatura de 350 °C, 450 °C e 400°C respectivamente, usando hidrogênio durante 3h. As reações foram conduzidas em um reator em batelada de alta

pressão de aço inoxidável de 1 L (ver figura 3.5). 200 ml de óleo de coco e 0,5 g de catalisador foram carregados no reator. Antes do início da reação, o ar no reator foi purgado usando H_2 . Depois disso, a pressão foi aumentada para 10 bar e fechado o fluxo de H_2 . Em seguida, o reator foi aquecido até uma temperatura de $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa taxa de agitação constante de 250 rpm valor mantido constante durante toda a reação (4h), o valor foi verificado e o conteúdo retirado. O produto líquido foi separado do catalisador por filtração.

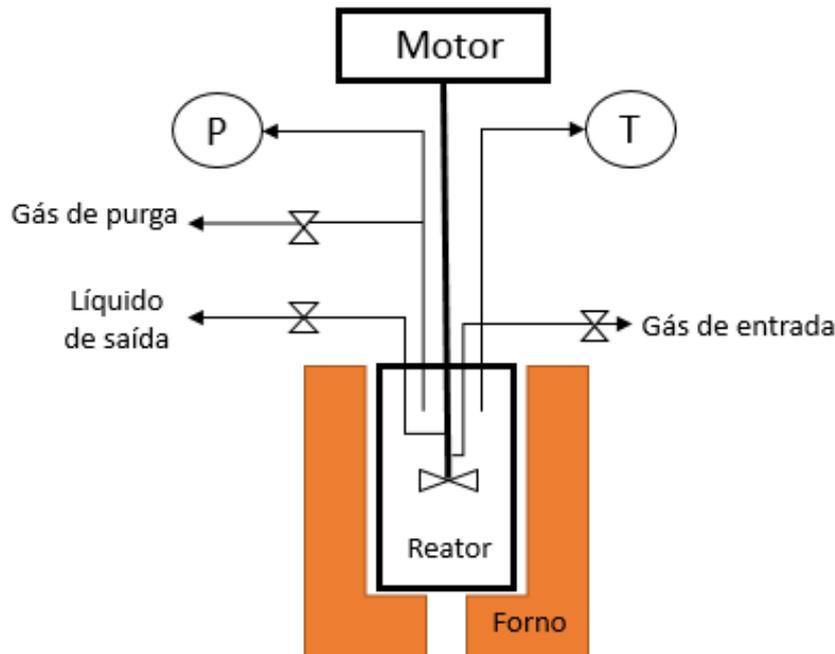


Figura 3.5: Esquema do reator em batelada de alta pressão de aço inoxidável

O produto líquido após as reações teve determinadas algumas das suas propriedades físico-químicas seguindo os métodos da ABNT NBR e ASTM.

3.4.1 Curva de destilação

Para realizar este ensaio 100 mL do produto final foram medidos em uma proveta de vidro para posteriormente transferir esse conteúdo para um balão de destilação apropriado contendo algumas pérolas de carvão, para evitar uma ebulição turbulenta, tomando o cuidado de não derramar nenhum líquido no tubo de condensação. As temperaturas de destilação foram medidas para determinado de destilado usando um destilador manual (modelo DE 001, marca ELCAR). As temperaturas de destilação correspondendo a 5,10, 20, 50, 60,70,80, 90 e 95% em volume do combustível líquido destilado e condensado foram medidas. Também foram medidos os PIE (ponto inicial de destilação) e PFE (ponto final de destilação). O biocombustível foi destilado dentro de dois

intervalos de temperatura, ou seja, em 100°C foi destilado o volume da amostra correspondente a água. Dentro do intervalo compreendido entre 180-370 °C foi destilado a fração corresponde ao diesel da amostra, conforme aplicável às especificações da refinaria de petróleo.

3.4.2

Ponto de fulgor

Para realizar este ensaio 75 mL do produto final foram necessários. A análise foi feita de acordo com o método da ABNT NBR 7974. Para isso foi utilizado um aparelho da marca Tanaka modelo APM-7/FC-7, onde a amostra foi aquecida a uma taxa lenta e constante num recipiente fechado. Depois, o recipiente é aberto em diversos intervalos de tempo sendo então mergulhada uma fonte de ignição é movida sobre o topo do recipiente, até atingir a temperatura na qual o líquido é inflamado.

3.4.3

Massa específica

A massa específica foi determinada a 20°C usando com um densímetro digital da Anton PAAR, modelo DMA 4500 seguindo a norma da ASTM D4052.

3.4.4

Índice de cetano

O índice de cetano foi calculado através da equação 13 de acordo com a norma ASTM D976

$$ICC = 454,74 - 1641,416 * SG + 774,74 * SG^2 - 0,554 * T_{50} + 97,083(Log_{10}T_{50})^2 \quad (3-9)$$

3.4.5

Análise elementar

A análise elementar fornece teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio do óleo de coco assim como também dos produtos obtidos. O teor de oxigênio foi obtido a partir da diferença. Essa análise foi realizada na Puc-Rio usando um equipamento EA 1112-LEEA 149 de acordo com o método da ASTM 5291.

4

Resultados

4.1

Caracterizações dos catalisadores

4.1.1

Composição química

No caso da Pt foi escolhida uma porcentagem do 1% m/m devido ao seu alto custo. Além disso também foi observado na literatura que são utilizadas porcentagens baixas que vão desde 0,5 até 5(102). Para o precursor de Ni foi utilizada uma porcentagem de 5% (m/m). Este metal é muito usado na síntese de catalisadores para o processo de hidrotreamento de óleos vegetais e a faixa da carga metálica introduzida é muito ampla. Ela vai desde 1% até 5%. Khan et al, também fez um estudo da carga metálica em catalisadores Ni/HZSM-5 e de acordo com os resultados eles concluíram que quanto maior carga metálica tem efeitos negativos na hidroxidação de óleo vegetal devido à diminuição dos sítios ácidos(7). Na tabela 4.1 são apresentados os resultados das análises químicas de ICP-OES e FRX com os percentuais da composição mássica dos catalisadores.

Tabela 4.1: Composição química dos catalisadores sintetizados

Amostra	Composição (p/p%)			
	Pt ^a	Ni ^a	Pt ^b	Ni ^b
Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	0,77		0,83	
PtNi/SiO ₂ Al ₂ O ₃	1,2	4,9	1,4	4,9
Ni/SiO ₂ Al ₂ O ₃		4,32		3,7
Pt/SBA-15	0,78		0,85	
PtNi/SBA-15	1	6,8	1	5,9

^a FRX ^b ICP-AES

Os resultados foram não tão próximos, mas devido à maior precisão dos resultados obtidos utilizando ICP-OES optou-se por trabalhar com esses resultados

4.1.2

Análise termogravimétrica (ATG)

Nas figuras a seguir são apresentadas as curvas de ATG para a sílica-alumina e os catalisadores Pt/SiO₂-Al₂O₃, Ni/SiO₂Al₂O₃, PtNi/SiO₂-Al₂O₃.

Pode-se observar que a introdução do metal no suporte diminuiu a perda de massa total dos catalisadores com relação ao suporte. Na figura 4.1 é apresentada a curva da ATG para a sílica-alumina, a perda de massa ocorreu em 2 faixas de temperatura. O primeiro estágio pode ser atribuído a perda de massa que ocorre da faixa de em torno de 100 °C correspondente a água fisissorvida nos poros do suporte(103). A perda de massa que ocorre na faixa de temperatura compreendida entre 185-500 °C pode ser atribuída à dessorção da água ligada quimicamente(104).

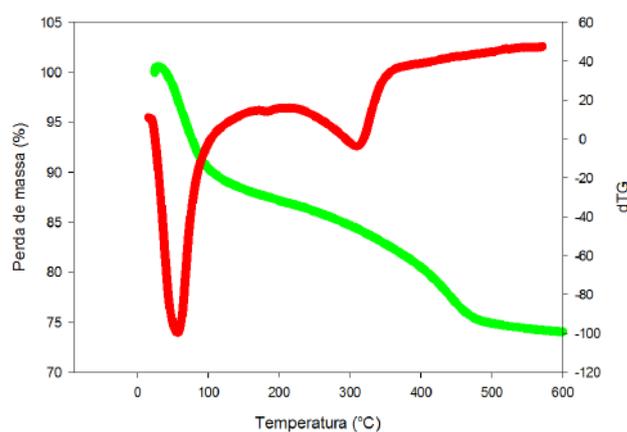


Figura 4.1: Gráfico de ATG para a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

As perdas de massa encontradas na sílica alumina pura também foram observadas nos catalisadores suportados em sílica alumina, mais o percentual de perda de peso foi menor com a introdução do metal, indicando a redução do teor de água do catalisador na presença de Pt e ou Ni. Quevedo et al, atribuiu a diminuição na perda de massa à substituição de grupos silanóis superficiais por espécies de Ni que indiretamente eliminaram a interação hidrogênio entre silanóis e moléculas de água adsorvidas.

Na figura 4.2 é apresentada a curva ATG para o catalisador monometálico de Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem calcinar, pode-se observar que ocorrem três perdas de massa. A primeira perda de massa de 11% na faixa de temperatura em torno de 100°C correspondente água adsorvida no catalisador(104). Tem uma segunda perda de aproximadamente 5% de massa que é observada na faixa compreendida entre 185 e 335°C(104) correspondente à decomposição dos sais metálicos usados para impregnação de Ni. A terceira perda de aproximadamente 12% de massa ocorre na faixa de temperatura 110 compreendida entre 335-500°C e pode ser atribuída à dessorção da água ligada quimicamente no suporte.

Em quanto ao catalisador monometálico de Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, na figura 4.3 pode-se observar duas perdas de massa, a primeira de aproximadamente 11%

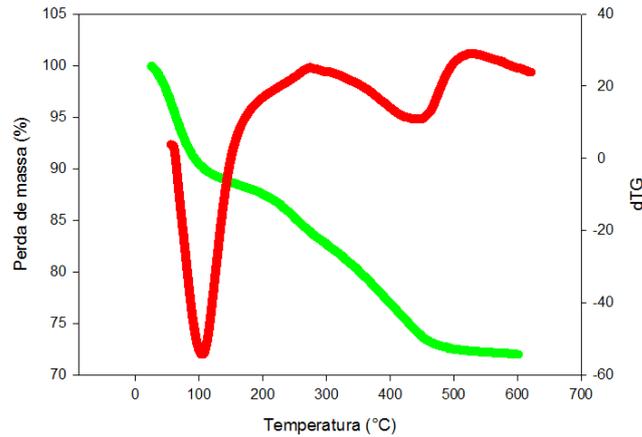


Figura 4.2: Gráfico de ATG para o catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃

na faixa de temperatura compreendida em torno de 100 °C. A segunda perda de aproximadamente 11% de massa é observada na faixa compreendida entre 200 e 500 °C correspondente à decomposição da água ligada quimicamente no suporte. Não há evidência da decomposição de compostos químicos como sais de metais devido ao baixo teor de platina que apresenta o catalisador(104).

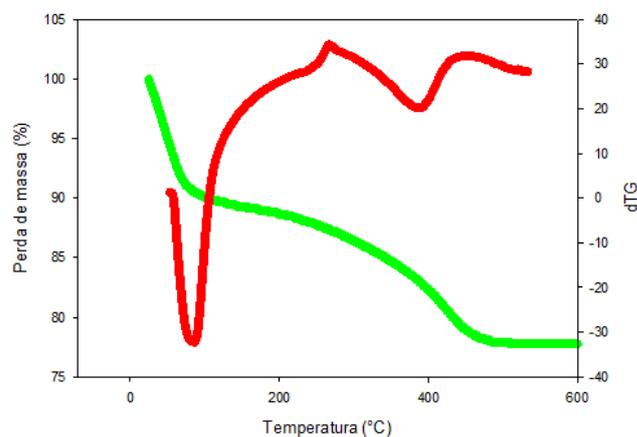


Figura 4.3: Gráfico da TGA para o catalisador Pt/SiO₂-Al₂O₃

Ghita; Rosca; Ezeanu, 2012, fizeram as curvas de ATG do catalisador Pt/Al₂O₃, a curva apresentou duas perdas de massa de 7,56% na primeira região e 5,31% na segunda nas faixas de temperatura que variaram desde a temperatura ambiente até quase 83 e desde 83 até 534 °C respectivamente. A primeira perda foi devida a remoção de água fisisorvida e a segunda perda foi atribuída, em princípio, à remoção da água estrutural do suporte(105). Na curva termogravimétrica do catalisador bimetálico PtNi/SiO₂Al₂O₃ da figura 4.4, tem ters perdas de massa, a primeira perda de massa (14%) ocorre na faixa de temperatura em torno de 100 °C é correspondente à água

adsorvida fisicamente no catalisador. A segunda perda de aproximadamente 8% de massa é observada na faixa compreendida entre 185 e 300 °C corresponde à decomposição dos sais para introduzir os metais do catalisador. A terceira perda de aproximadamente 6% de massa ocorre na faixa de temperatura compreendida entre 300-500 °C pode ser atribuída à dessorção da água ligada quimicamente no suporte. Na tabela 4.2 é apresentado um resumo da perda de massa para todos os catalisadores suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e as faixas de temperatura onde ocorrem.

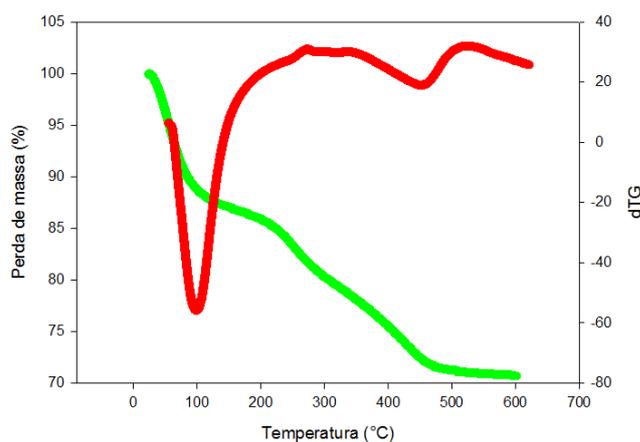


Figura 4.4: Gráfico da TGA para o catalisador PtNi/SiO₂-Al₂O₃

Com base na temperatura, a calcinação dos catalisadores foi realizada a numa vazão de 50 mL/min (2,5°C/min) durante 180 min após o aumento da temperatura na mesma taxa de aquecimento durante 120 min. Na figura 4.5 é apresentada a curva de ATG para a SBA-15. Para a SBA-15 previamente calcinada, a perda de massa ocorreu em torno de 100 °C. Essa perda de 11% pode ser atribuída a decomposição da água fisissorvida nos poros do suporte. Quevedo et al, 2018, fizeram as curvas de AGT da SBA-15, a curva apresentou apenas uma perda de peso em torno de 100 °C, os autores atribuíram essa perda à água adsorvida durante o armazenamento de sílica mesoporosa(106).

A curva de ATG para o catalisador de PtNi/SBA-15 pode ser vista na figura 4.6, a perda de massa ocorreu em duas faixas de temperatura. O primeiro estágio pode ser atribuído a perda de massa que ocorre em torno de 100 °C correspondente a água fisissorvida nos poros do suporte. Neste estágio, o percentual de perda de peso (20%) com relação ao porcentual da SBA-15 pura aumentou, em função da introdução dos sais metálicos de Pt e Ni (6% em peso)(107) que também deixa água adsorvida por estarem dissolvidos em solução aquosa. A segunda perda de 8% de massa que ocorre na faixa de temperatura desde 110 até 320 °C pode ser atribuída à decomposição dos sais dos precursores para os metais de Pt e Ni. Na tabela 4.3 é apresentado um

Tabela 4.2: Perdas de massa e a suas temperaturas do DTA para suporte e catalisadores em SiO₂-Al₂O₃

Amostra	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Reação
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	19	100	Remoção de água ligada fisicamente
	15	185-600	Remoção de água ligada quimicamente
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	11	100	Remoção de água ligada fisicamente
	5	185-335	Decomposição do reagente
	12	335-500	Remoção de água ligada quimicamente
PtNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	14	100	Remoção de água física
	8	185-300	Decomposição do precursor
	6	300-500	Remoção de água ligada quimicamente
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	11	100	Remoção de água ligada fisicamente
	11	200-500	Remoção de água ligada quimicamente

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1721781/CA

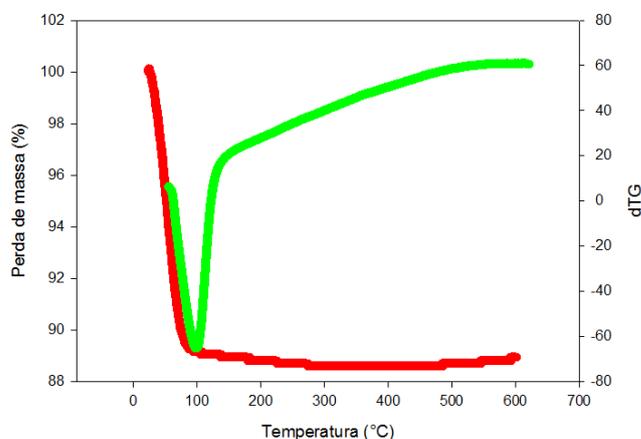


Figura 4.5: Gráfico da ATG para a SBA-15

resumo da perda de massa para todos os catalisadores suportados em SBA-15 e as faixas de temperatura onde são dadas.

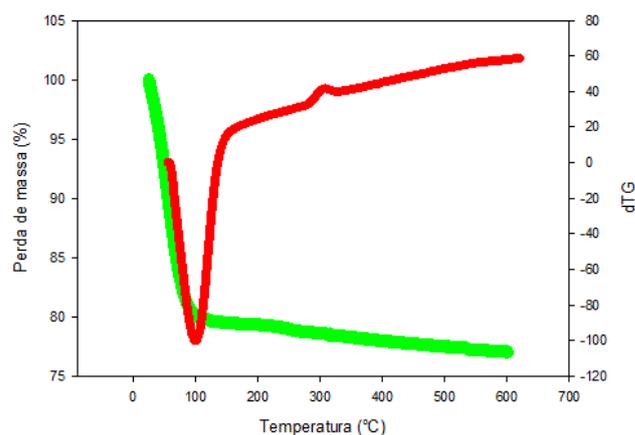


Figura 4.6: Gráfico da ATG e a sua derivada para a Pt/SBA-15

Tabela 4.3: Perdas de massa e a suas temperaturas do DTG para o suporte e catalisadores em SBA-15

Amostra	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Reação
SBA-15	11	25-120	Remoção de água
Pt/SBA-15	21	25-120	Remoção de água
PtNi/SBA-15	20	25-110	Remoção de água
	4	110-300	Decomposição do reagente

4.1.3

Análise textural

As propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores foram determinadas utilizando a análise de adsorção-dessorção de N_2 . As áreas superficiais específicas foram calculadas usando o método BET. Por outro lado, a porosidade (tamanho e volume dos poros) foi calculada através do método BJH. A figura 4.7 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os suportes e os catalisadores de Pt, Ni e PtNi suportados em $SiO_2Al_2O_3$, bem como as distribuições de tamanho dos poros. Na tabela 4.4 são apresentados os valores das propriedades texturais dos catalisadores e dos suportes.

A distribuição de tamanho pode ser vista na figura 4.8. No caso dos catalisadores suportados em $SiO_2Al_2O_3$ não sofreram significativas alterações em seus perfis. Geralmente, encontra-se que a sílica-alumina tem uma área superficial em torno de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (59). Os resultados obtidos mostram que a sílica-alumina usada neste trabalho tem uma área superficial de $333 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poro de $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$, estando esses valores de acordo com aqueles apresentados na literatura. Por outro lado, observou-se que a introdução do

Tabela 4.4: Propriedades texturais dos suportes e catalisadores

Amostra	Área superficial (m ² /g) ¹	Volume de microporos (cm ³ /g)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)	Volume total de poros (cm ³ /g) ²	Diâmetro médio de poros (Å) ²
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	333	0,00	0,66	0,66	68
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	272	0,01	0,64	0,65	68
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	177	0,04	0,49	0,53	66
PtNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	125	0,04	0,38	0,42	66
SBA-15a	806	0,08	0,91	0,99	45
SBA-15b	673	0,09	0,70	0,79	46
Pt/SBA-15 ^a	750	0,08	0,84	0,92	45
PtNi/SBA-15 ^b	415	0,04	0,51	0,55	48

¹ BET ² BJH

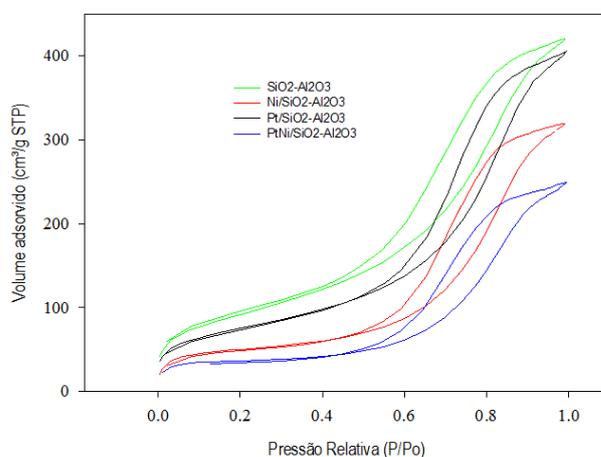


Figura 4.7: Isotermas de adsorção-desorção de N₂ para os catalisadores de Pt, Ni e PtNi suportados em SiO₂Al₂O₃

metal causou uma forte diminuição da área superficial e do volume dos poros dos catalisadores com relação ao suporte(110). Essa perda foi de 18% para o catalisador de Pt/SiO₂-Al₂O₃, o catalisador de Ni/SiO₂-Al₂O₃ sofreu uma perda de 47% e o catalisador de PtNi/SiO₂-Al₂O₃ perdeu aproximadamente 62%, ou seja, quanto maior a carga de metal, maior a perda na área superficial.

Hengsawad et al., 2018, estudaram o catalisador de Pt/SiO₂-Al₂O₃, e observaram que após as cargas de Pt, a área superficial e o volume total de poros diminuíram o que foi atribuído ao fato das espécies metálicas estarem apoiadas no canal poroso e na superfície externa dos suportes. Também foi observado que os volumes do microporos e dos mesoporos diminuíram, os autores atribuíram isso a alguns bloqueios de poros devido à incorporação de partículas de metal ou uma ligeira modificação na estrutura porosa na calcinação(111)

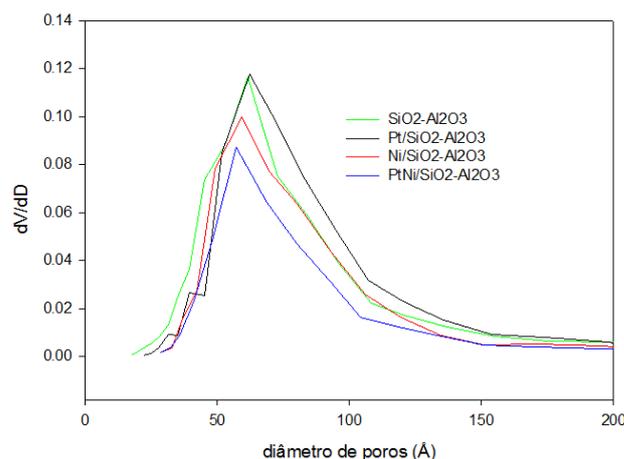


Figura 4.8: Distribuição de poros para os catalisadores suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

A figura 4.9 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da SBA-15 podendo determinar que elas são do tipo IV com histerese H1 segundo a classificação da IUPAC, indicando que a SBA-15 tem mesoporos com estrutura porosa cilíndrica bem definidos e ordenados com estrutura hexagonal 2D. Nessas estruturas três regiões distintas são evidentes a partir das isotermas de adsorção mostradas na Figura 4.9, essas regiões são mencionadas embaixo:

- A primeira região ocorre em baixa pressão relativa, com P/P_0 que vai desde 0 até 0,46 e é considerada uma região de adsorção monocamada-multicamada. Nesta região a quantidade de nitrogênio que é fisissorvida ao material catalisador é moderada(112).
- A segunda região ocorre em pressão relativa intermediária, com P/P_0 que vai desde 0,46 até 0,77, nesta região ocorre condensação capilar do N_2 , indicativo de poros uniformes(113).
- A terceira região ocorre numa pressão relativa alta, com P/P_0 que vai desde 0,77 até 1,0. Nesta região, a adsorção multicamadas ocorre nas superfícies externas dos materiais do catalisador. Esta região da passo para a dessorção do nitrogênio(112, 113).

Os resultados obtidos mostram que a SBA-15 tem uma área superficial elevada (806 e 677 m^2/g volume de poros de 0,99 e 0,79 e um diâmetro de poro de 45 e 41 Å respectivamente. Estes valores são semelhantes aos obtidos na literatura(76, 114). Zhao et al., 2000, sintetizaram SBA-15 com o copolímero P123 com uma área superficial compreendida entre 690 e 920 m^2/g , um volume de poro que vai desde 0,56 até 1,23 cm^3/g e um diâmetro de poro compreendido entre 47 e 89 Å.

Na figura 4.9 e 4.10 são apresentadas as isotermas e a distribuição de poros para os catalisadores de Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15. Pode-se observar que as isotermas de adsorção/dessorção de Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15 são semelhantes à da SBA-15, também do tipo IV. Isso indica que a estrutura porosa uniforme da SBA-15 é mantida mesmo após a introdução Pt e Ni. Mais também é observado que a introdução do metal causou uma forte diminuição da área superficial e do volume de poros dos catalisadores com relação ao suporte. Essa perda de área foi de aproximadamente 7% para o catalisador de Pt/SBA-15, e de 38% para o catalisador PtNi/SBA-15. Já o volume de poros cai para 0.63 e 0.52 respectivamente. As mesmas perdas de área e volume de poros do catalisador Pt/SBA-15 se justificam pelo menor percentual de Pt introduzido em relação ao PtNi.

Ghita; Rosca e Ezeanu, 2012 está de acordo com estes resultados pois eles também sintetizaram catalisadores de Pt suportados em SBA-15 e alumina, observando que a introdução do metal não altera a estrutura porosa do suporte, mas reduz a área superficial dos catalisadores após a introdução do metal(79, 105).

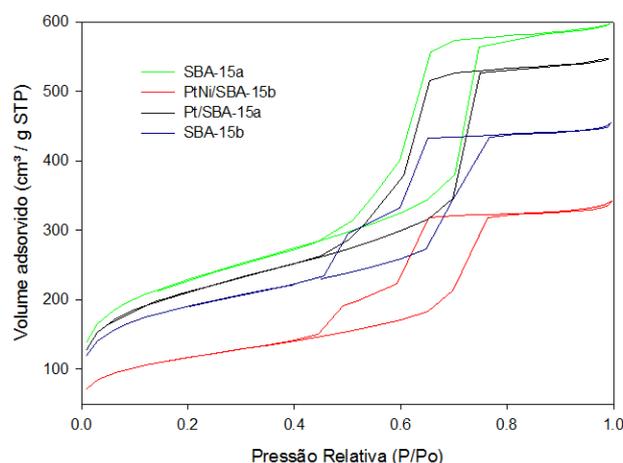


Figura 4.9: Isotermas de adsorção de N_2 para os catalisadores de Pt, Ni e PtNi suportados em SBA-15

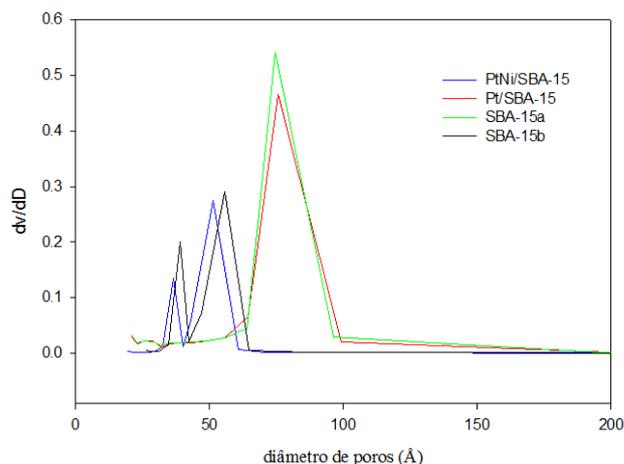


Figura 4.10: Distribuição de poros para os catalisadores suportados em SBA-15

4.1.4

Difração de raios-X

4.1.4.1

SBA-15

A estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 sintetizada pode ser confirmada através do padrão de difração em baixos ângulos que é apresentado na figura 4.11. Pode-se observar a presença de três picos distintos de difração que são indexados como (100), (110) e (200) que estão associados a uma simetria hexagonal $P6mm$ bidimensional(112). Através dos difratogramas de baixo ângulo para os catalisadores de Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15 pode-se observar que a incorporação dos metais não afetou a estrutura mesoporosa da SBA-15.

Quevedo et al, observaram uma diminuição na intensidade do pico (100) quando estudaram a SBA-15, empregada como suporte de ibuprofeno (IBU) para estudar a influência da estrutura mesoporosa na propriedade de liberação de fármacos. Os autores atribuíram a diminuição na intensidade dos picos ao preenchimento de mesoporos com IBU, o que diminui o contraste de espalhamento entre os poros e paredes laterais dos mesoporos devido à introdução do IBU dentro dos mesoporos(106). Além disso, os autores relacionaram a diminuição da intensidade do pico 100 com os resultados de BET onde é observada a diminuição dos diâmetros dos poros e as áreas superficiais dos materiais após a adsorção do IBU, fato que aconteceu também neste estudo.

4.1.4.2

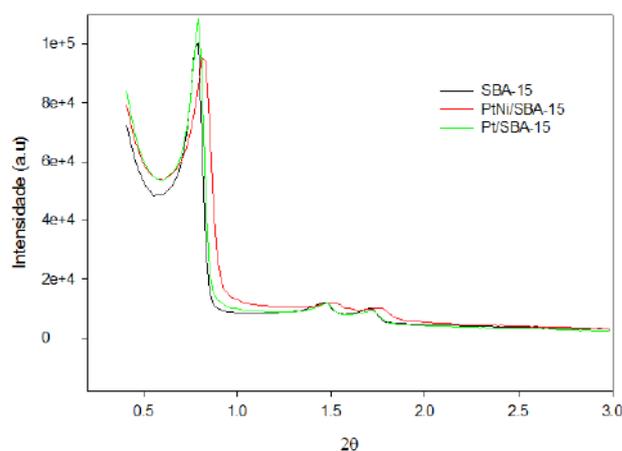


Figura 4.11: Difratoograma de baixo ângulo para a SBA-15a e os catalisadores de Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15

Catalisadores Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15

Na figura 4.12 é apresentado o difratograma para os catalisadores suportados em SBA-15 na faixa de 20 a 80. No difratograma do catalisador de Pt/SBA-15 pode-se observar picos em valores de 2θ de 39,9, 46,0 e 67,5 atribuídos aos planos (111), (200) e (220) característicos da platina cúbica de face centrada (FCC)(79, 102, 115) com tamanho de cristalito estimado em 6 nm.

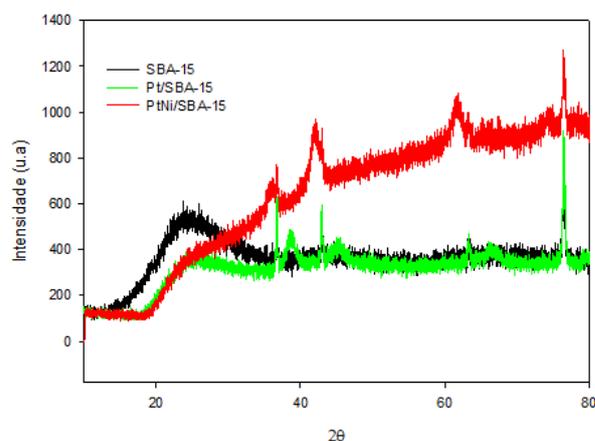


Figura 4.12: Difratoograma de alto ângulo para a SBA-15 e os catalisadores de Pt/SBA-15 e PtNi/SBA-15

4.1.4.3

Refinamento de Ritveld

O refinamento só foi feito para identificar as fases presentes nos catalisadores e não para determinar exactamente a sua percentagem. Assim, o

refinamento determinou a proporção das fases entre todas as fases de espécies metálicas presentes na amostra. Na figura 4.13 se mostra a análise de Rietveld para o catalisador de 1%Pt5%Ni/SBA-15. O refinamento mostra a fase NiO com uma porcentagem de 79,10% e tamanho do cristalito estimado em 10,6 nm, também se observou a fase SiO₂ =20,9% com tamanho de cristalito em torno de 8,5 nm. Enquanto que as fases Pt e PtO₂ ficaram abaixo do limite de detecção, o que é explicado pelo baixo teor de Pt do catalisador.

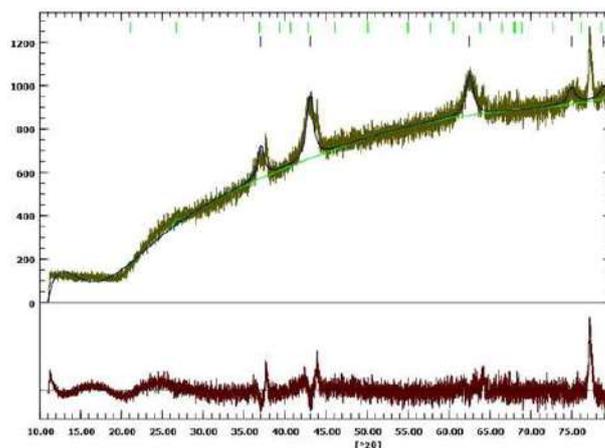


Figura 4.13: Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt5%Ni/SBA-15. Em verde o sinal da fase NiO, em azul o sinal da fase SiO₂. (Rwp=5,73%, GOF=1,45)

Na figura 4.14 se mostra a análise de Rietveld para o catalisador de 1%Pt/SBA-15. O refinamento mostra picos das fases SiO₂ com porcentagem de 64% com tamanho de cristalito estimado em 4,7. Da mesma forma apontou as fases Pt (14%) com tamanho de cristalito estimado em 3,4 nm e a fase Pt₃Si (1,5%) e com tamanho de cristalito estimado em 13,4 nm. Segundo Raddi e Schmal o uso de alta temperatura de calcinação promove grande redução de Pt⁺² para Pt⁰ e uma dispersão surpreendentemente alta, consistente com o aumento da atividade catalítica(116), assim, é provável que a presença da fase Pt⁰ teve sido obtida durante a calcinação realizada a 500 °C.

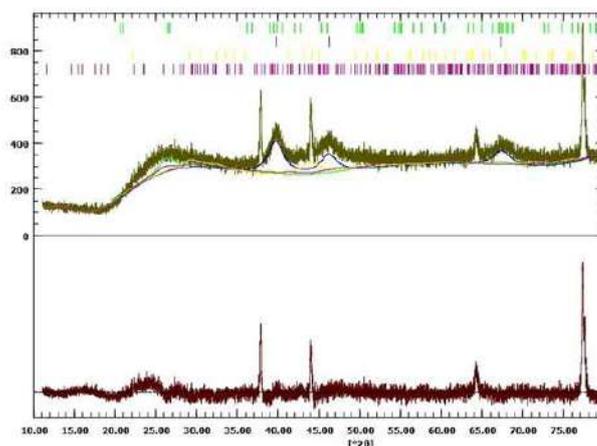


Figura 4.14: Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt/SBA-15. Em verde o sinal da fase SiO_2 em azul o sinal da fase Pt, em roxo o sinal da fase Pt_3Si e em amarelo o sinal da fase PtSi (Rwp=9,92%, GOF=1,76)

4.1.5

Catalisadores Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, PtNi/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na figura 4.15 são apresentados os difratogramas na faixa 2θ desde 10 até 80 para a sílica-alumina e os catalisadores de Pt, Ni e PtNi suportados. Todos os difratogramas apresentam os mesmos picos largos característicos da sílica alumina em $2\theta=36^\circ$, 46° e 67° .

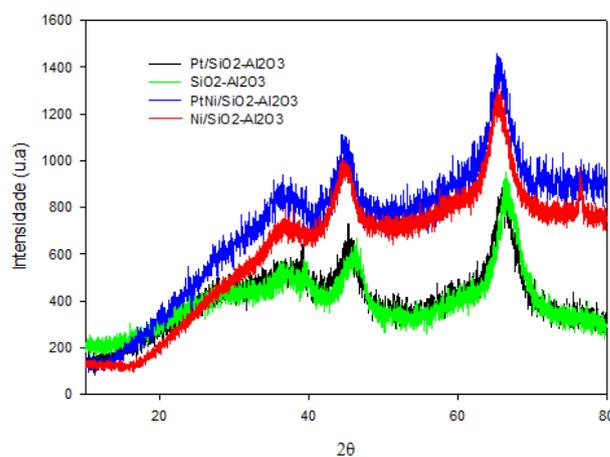


Figura 4.15: Difratoograma para a sílica-alumina e os catalisadores de Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e PtNi/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Com exceção do catalisador de Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que apresenta um pico em $2\theta=76,65$ correspondentes à fase NiO como é verificado pelo refinamento de Rietveld, os outros catalisadores não apresentaram picos pronunciados relativos às espécies de Ni e Pt, devido à baixa detecção destes picos pelo baixo teor metálico nas amostras ou à não formação de fases cristalinas.

4.1.6 Refinamento de Rietveld

Na figura 4.16 o difratograma para a sílica na faixa 2θ desde 10 até 80. Pode-se observar 3 picos largos em torno de 2θ igual a 36° , 46° e 67° que denotam um pequeno grau de cristalinidade podendo estabelecer a estrutura típica quase amorfa do suporte. Estes picos são atribuídos às fases theta- Al_2O_3 , α - Al_2O_3 e a cianita (Al_2SiO_5) referentes aos planos (111) (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente. Já o refinamento de Rietveld (figura 4.16) permitiu ajustar as fases α - Al_2O_3 , theta- Al_2O_3 , Al_2O_3 (corundum) e a cianita (Al_2SiO_5) apontando as porcentagens 26,94, 24,08, 5,2 e 27,54 respectivamente. No total a porcentagem da Al_2O_3 foi 83,8 e a porcentagem do SiO_2 foi 16,2 bem próximo aos valores fornecidos pelo fabricante.

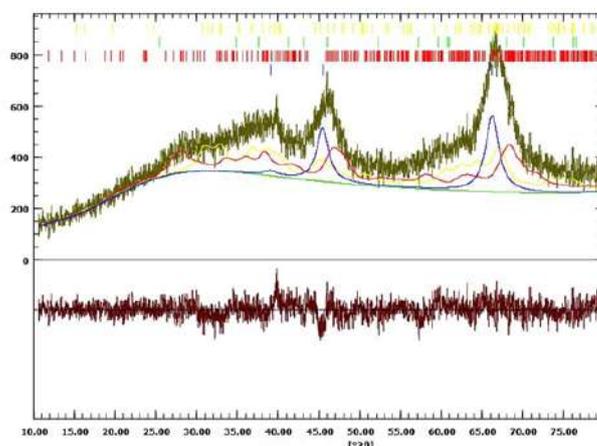


Figura 4.16: Análise de Rietveld para a SiO_2 - Al_2O_3 . Em azul a fase α - Al_2O_3 , em verde a fase Al_2O_3 , em amarelo a fase theta- Al_2O_3 , em vermelho a fase Al_2SiO_5 (Rwp=9,87%, GOF=1,935)

Na figura 4.3 é mostrada a análise de Rietveld para o catalisador de 1%Pt/ SiO_2 - Al_2O_3 . O refinamento mostra o sinal da fase Pt (FCC) e os seus picos em $2\theta = 39,7$, $46,3$ e $67,5$ atribuídos aos planos (111), (200) e (220) respectivamente, essa fase apresentou uma porcentagem de 0,63% e o tamanho do cristalito foi estimado em 8,5 nm. O refinamento de Rietveld também apontou a fase Pt^{O} com uma porcentagem de 0,2% e tamanho de cristalito estimado em 16 nm. A baixa porcentagem das espécies encontradas está coerente com a baixa detecção dos picos no difratograma.

Na figura 4.18 é apresentado o resultado da análise de Rietveld do difratograma do catalisador de 1%Pt5%Ni/ SiO_2 - Al_2O_3 , que apontou a fase NiO com porcentagem de 1,56% e tamanho do cristalito estimado em 14,1 nm. Da mesma forma apontou a presença das fases Pt (FCC) (0,50%), e Pt^{O} (0,5%) com tamanho de cristalito de estimado em 6,1 e 5,3 nm respectivamente. Também foi verificada a interação do níquel com o suporte devido a presença

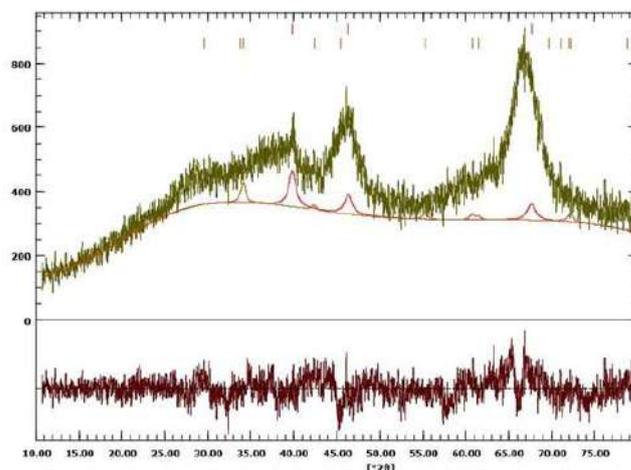


Figura 4.17: Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt/SiO₂Al₂O₃. Em vermelho o sinal da fase Pt, em marrom o sinal da fase Pt⁰ (Rwp=8,34%, GOF=1,69)

da fase Ni₂SiO₄ com porcentagem estimada de 3,25% e tamanho de cristalito em torno de 10,6 nm.

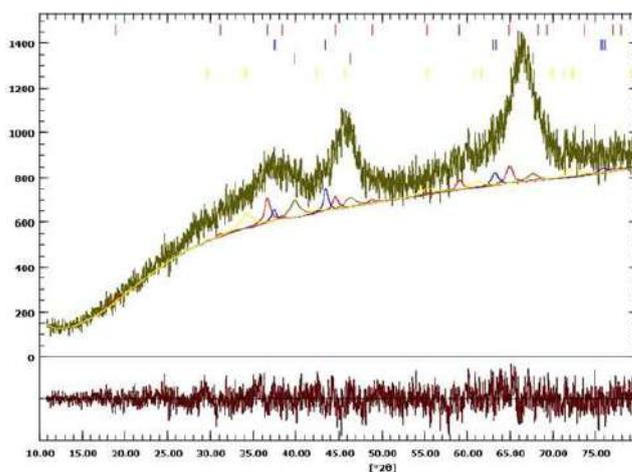


Figura 4.18: Análise de Rietveld para a amostra de 1%Pt5%Ni/ SiO₂-Al₂O₃. NiO (linha azul), Ni₂SiO₄ (linha vermelha), Pt (linha marrom), PtO (linha amarela) (Rwp=5,12%, GOF=1,38)

Na figura 4.19 se mostra a análise de Rietveld para o catalisador de 5% Ni/SiO₂-Al₂O₃. Foi verificado um sinal da fase NiO e o tamanho do cristal estimado em 21,22 nm. Além disso essa fase apresentou uma porcentagem de 1,65% m/m sendo próximo dos resultados obtidos a partir das análises de FRX e ICP-AES que foram feitas para determinar a porcentagem dos metais presentes nos catalisadores sintetizados. Como a análise de ICP-OES determina a quantidade total de Ni, não importando a forma em que se apresenta não se pode comparar diretamente esses resultados. O refinamento de Ritveld também apontou a fase Ni₂(SiO₄) com uma porcentagem de 1,62% e tamanho

de cristalito estimado em 42,44 nm.

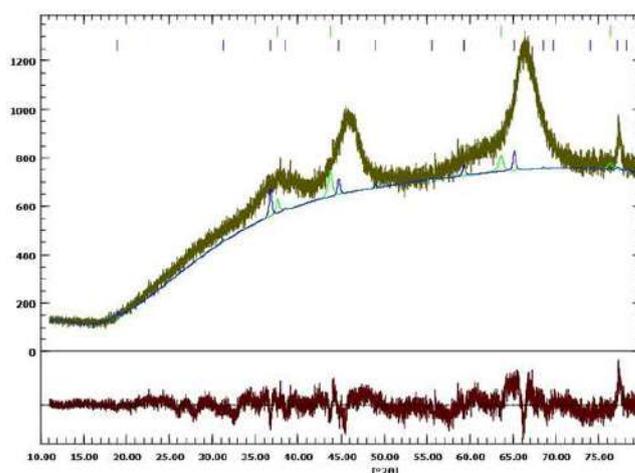


Figura 4.19: Difratoograma para a amostra de 5% Ni/SiO₂-Al₂O₃. Em verde o sinal da fase NiO, e em azul o sinal da fase Ni₂(SiO₄) (Rwp=4,90%, GOF=1,23)

4.1.7

Redução a temperatura programada (RTP)

Os gráficos das análises de RTP para os catalisadores suportados em SBA-15 são mostrados na figura 4.20. Não há picos significativos de redução para a amostra 1%Pt/SBA-15 durante o processo de redução. Isto pode ser devido a que as espécies de Pt foram completamente reduzidas a espécies Pt⁰ durante a etapa de calcinação(116, 117).

O catalisador de PtNi/SBA-15 apresentou duas regiões de redução, onde foram identificados picos em 220°C e 486°C. O primeiro pico, corresponde à redução da PtO₂. De acordo com estudos anteriores, o pico de redução observado a 485 °C é atribuído à redução de espécies de NiO a granel com interações diferentes com o suporte produzindo um pico muito grande(118).

Taherian et al.,2017, estudaram a interação entre o Níquel e a SBA-15 no catalisador Ni/SBA-15 pela técnica de redução da temperatura programada (RTP). Eles encontraram dois picos na amostra com ponto maior alto em 375°C e 478°C respectivamente(118). O pequeno pico de redução, que aparece à temperatura mais baixa, é atribuído à redução de NiO com fraca interação com o suporte. Por outro lado, o pico de redução observado na temperatura mais alta de 478 °C, está relacionado à redução de NiO com maior interação com o suporte. No caso deste trabalho não se conseguiu separar esse dos picos.

Na tabela 4.5 são apresentadas as quantidades de H₂ consumidos dos catalisadores. No caso do catalisador PtNi/SBA-15 foi verificado um alto grau de redução tanto da Pt como do Ni

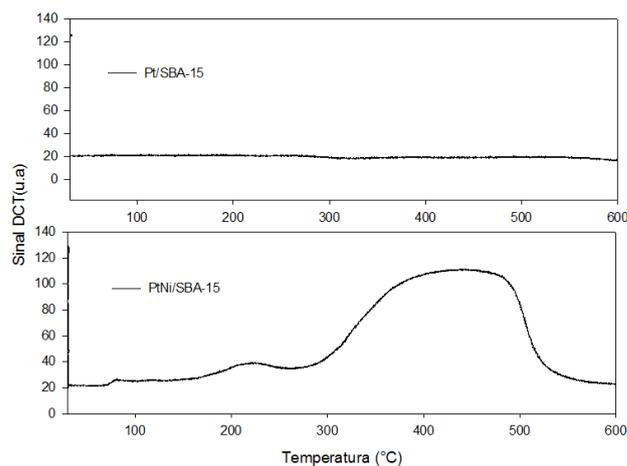


Figura 4.20: Perfis de RTP para catalisadores de Pt, PtNi suportados em SBA-15

Tabela 4.5: Grau de redução dos catalisadores suportados SBA-15

Amostra	H ₂ teórico (mol/g)	H ₂ experimental (mol /g)	Grau de redução (%)	
			Pt	Ni
PtNi/SBA-15	36,39/360,68	32,67/326,752	99,80	90,59
1Pt/SBA-15	-	-	-	-

4.1.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Foram analisadas as amostras de 1PtNi/SBA-15 e Pt/SBA-15. As imagens obtidas para as amostras são apresentadas nas figuras a seguir. Na imagem da figura 4.21 pode ser vista a estrutura hexagonal característica dos poros da sílica mesoporosa correspondentes ao suporte SBA-15 junto com as espécies metálicas dispersas na superfície e dentro dos poros, sendo elas de forma esférica ou irregular, com tamanho de cristalito estimado de 5 até 40 nm. Foi avaliada uma contagem de partículas e medidos seus tamanhos, encontrando-se uma distribuição de tamanho conforme à figura 4.22. Zhang et al., sintetizaram catalisadores de Pt suportados em SBA-15 com porcentagem metálica de 2%, sendo este teor parecido com a amostra 1%Pt5%Ni/SBA-15. Nesse estudo os autores encontraram partículas de platina com tamanho de cristalito estimado em 7,2 nm(119). Sudhakar e Pandurangan sintetizaram catalisadores de 1%Pt/7%Ni suportados em SBA-15 encontrando partículas de platina e de níquel com tamanho de cristalito com tamanho da partícula entre 35 e 45 nm(79).

Nas figuras 4.24 e 4.23 são mostradas imagens do catalisador Pt/SBA-15 e é possível ver claramente a morfologia da SBA-15, pode-se observar também a

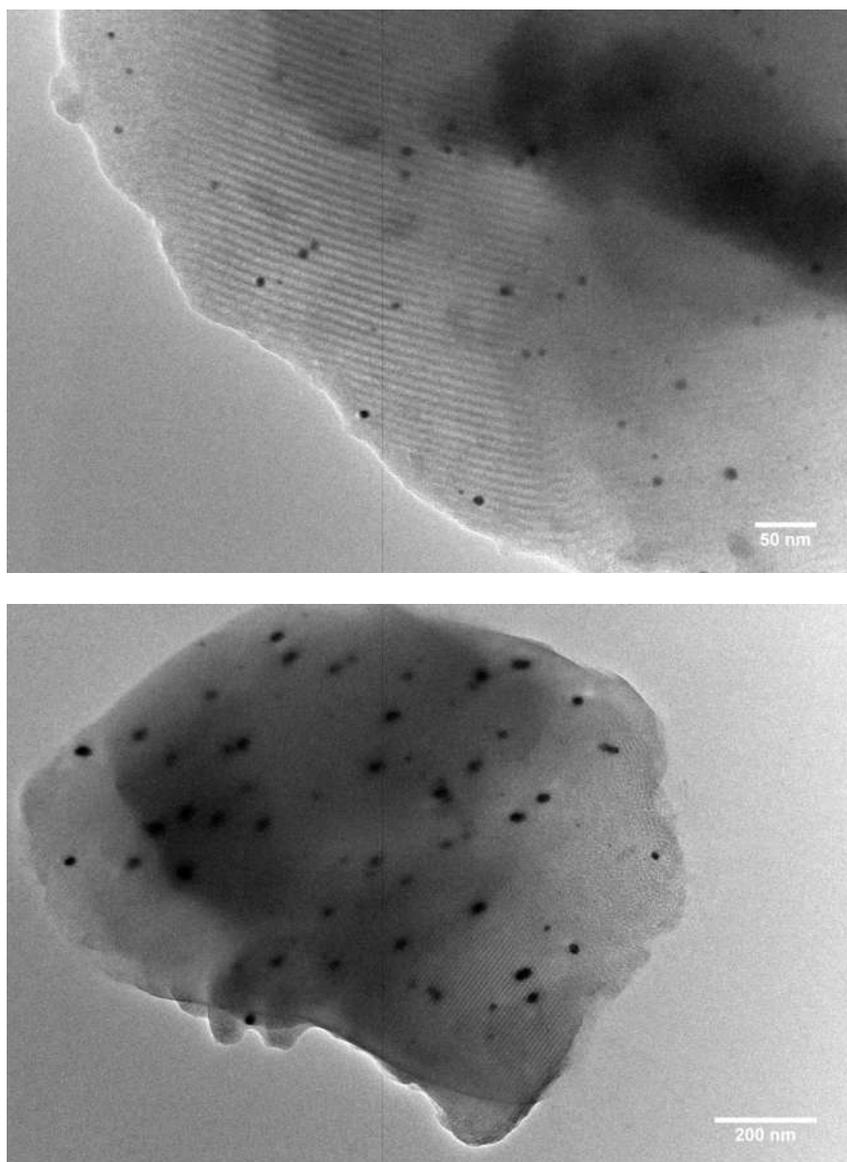


Figura 4.21: Imagens obtidas por MET de amostra de 1%Pt5%Ni/SBA-15

estrutura hexagonal ordenada dos poros, ratificando os resultados encontrados na difração de raios X e a histerese do tipo H1 encontrada nas isotermas de adsorção-dessorção do N_2 , além disso podem ser vistas as partículas de platina dispersas da SBA-15, com tamanho em torno de 5 nm. Prashar et al., analisaram por MET o catalisador de 1%Pt/SBA-15, Nesse estudo os autores encontraram partículas de platina com tamanho de cristal estimado entre 3-10 nm(120). A distribuição de tamanho de partículas de Pt é mostrada na figura 4.25, encontrando-se tamanhos de 3 a 10 nm.

Nas imagens da amostra Pt/SiO₂Al₂O₃ (figura 4.26,4.27) podem ser vistos alongamentos na forma de “argulhas” ratificando-se o grau de cristalinidade da sílica alumina que foi observado na análise de DRX. O resultado foi semelhante ao encontrado por Vilcocq et al que realizaram a análise de MET para

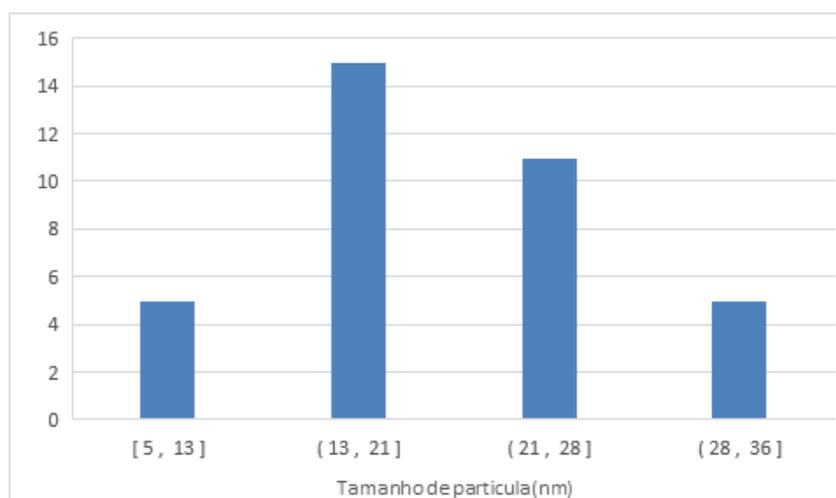


Figura 4.22: Histograma de tamanho de partícula para o catalizador de PtNi/SBA-15

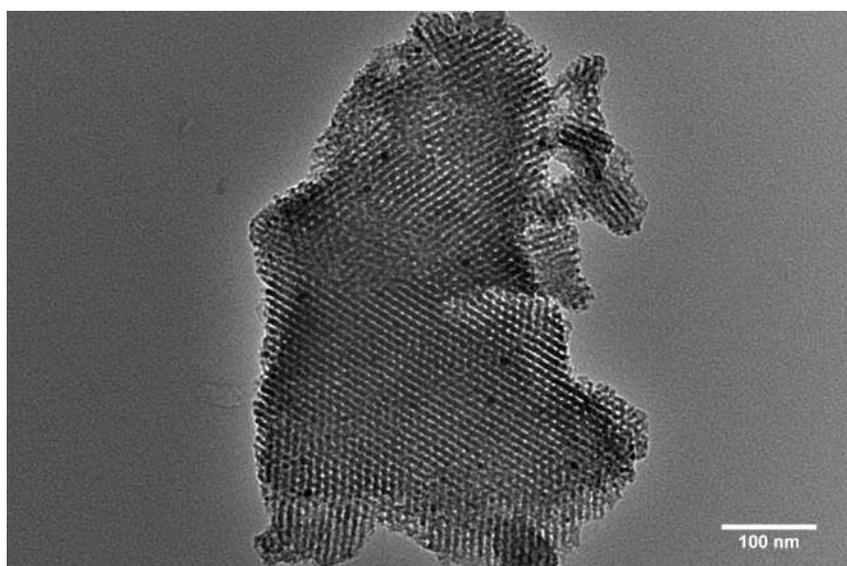


Figura 4.23: Imagens obtida por MET de amostra de 1%Pt/SBA-15

o catalisador de Pt/ α -Al₂O₃ e observaram a formação de “argulhas” arranjadas de forma desordenada. Esta conformação é responsável pelos picos largos apresentados na DRX(121). Na figura 4.27 podem-se observar as partículas de platina dispersas na superfície da amostra, com tamanho aproximado de partículas de 3,9-7,9 nm, sendo este tamanho de acordo com o resultado do refinamento de Rietveld. Hu et al., sintetizaram catalisadores de 1,5%Pt suportados em SiO₂Al₂O₃, encontrando partículas de tamanho estimado entre 5-50 nm(102). Também foi elaborado um histograma (figura 4.28) com a distribuição de tamanho de partícula. Neste caso poucas partículas puderam ser contadas e medidas. Este fato está de acordo com os resultados de DRX onde o baixo número de partículas de Pt não permitiu sua detecção.

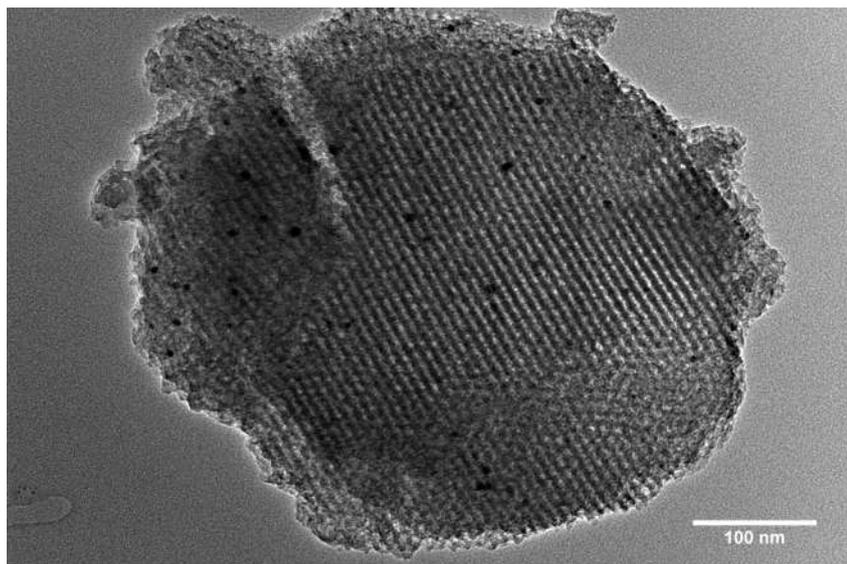


Figura 4.24: Imagens obtida por MET de amostra de 1%Pt/SBA-15

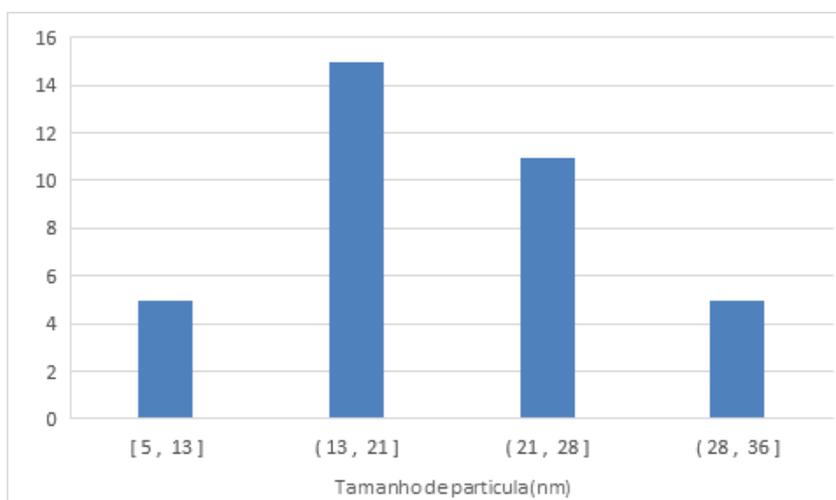


Figura 4.25: Histograma de tamanho de partícula para o catalisador de Pt/SBA-15

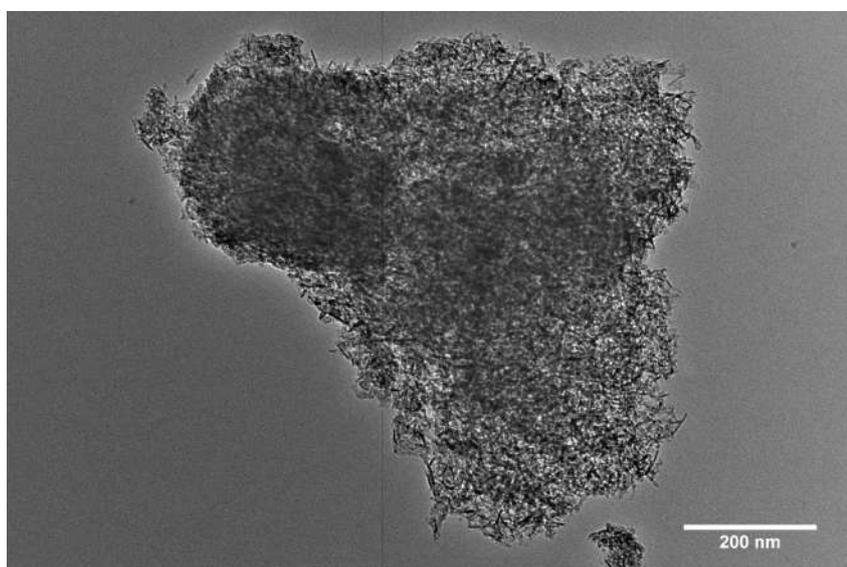


Figura 4.26: Imagens obtida por MET de amostra de Pt/SiO₂Al₂O₃

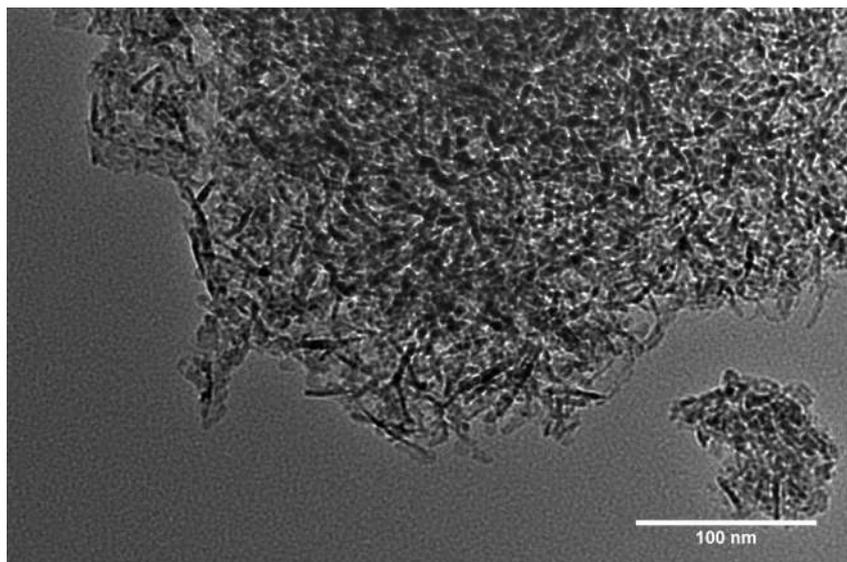


Figura 4.27: Imagens obtida por MET de amostra de $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$

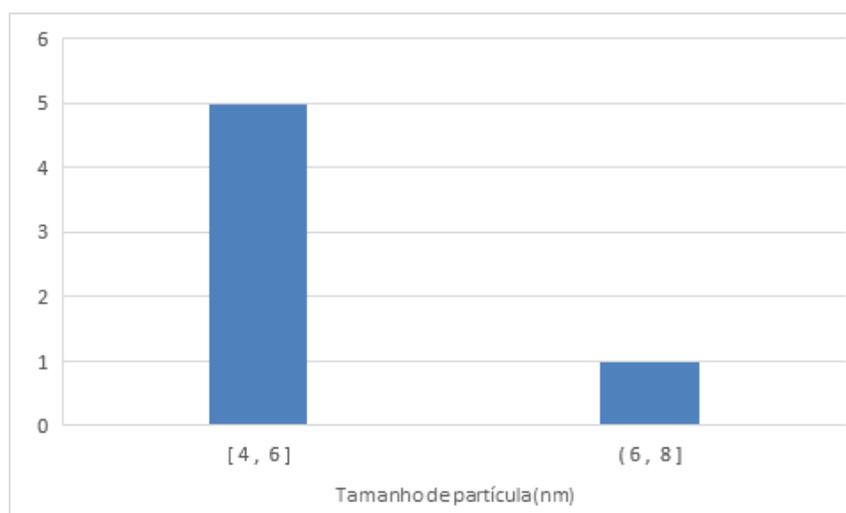


Figura 4.28: Histograma de tamanho de partícula para o catalizador de $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$

4.2

Análise do produto

Na tabela 4.6 são apresentadas as curvas de destilação dos óleos obtidos nos testes catalíticos. Esses resultados foram comparados com os valores especificados pela ANP para um óleo diesel de petróleo. As temperaturas em que destilam 50%, 85%, 90% e 95% são as características de destilação mais importantes para o diesel, pois a partir delas pode-se determinar a proporção dos componentes mais pesados. Devido a que a curva de destilação vai depender diretamente da composição do combustível, ela está relacionada

com a viscosidade e número de cetano do combustível, portanto, torna-se um fator importante para o controle da qualidade do combustível.

Tabela 4.6: Fração de volume destilado vs temperatura para cada catalisador usado

Volume destilado	Temperatura °C						
	Pt/SBA-15	Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃ *	PtNi/SiO ₂ Al ₂ O ₃	PtNi/SBA-15	Ni/SiO ₂ Al ₂ O ₃	ANP
PIE	110	100	102	115	96	108	
5%	222	219	249	220	206	226	
10%	241	239	265	255	225	250	Anotar
20%	267	263	280	274	257	273	
30%	281	279	289	285	276	286	
40%	290	290	298	294	289	295	
50%	298	298	305	302	296	302	245-310
60%	305	306	312	305	305	310	
70%	312	309	319	308	314	322	
80%	327	340	330	352	334	340	
85%							360
90%	367	360	360	370	360	370	
95%							
PFE							

*Tempo de reação 2 horas

De acordo com a ASTM 86, a faixa de temperatura de ebulição do diesel está na faixa de temperatura entre 180 e 370 °C. Segundo Souza, a temperatura de destilação T50 deve ficar entre 245 a 310°C, pois além destes limites pode ocorrer formação de fumaça e odores irritantes no escape(13). As curvas de destilação dos produtos obtidos a partir do hidrotreatamento usando os catalisadores sintetizados neste estudo são mostradas na figura 4.29. Observou-se a formação de água para todos os bio-óleos, ela destilou no início (PIE) e seu porcentual variou em torno de 5%. Isso pode indicar que a rota de seletividade dos produtos foi a hidrodessoxigenação ou descarbonilação que são os mecanismos de reação que produzem água como subproduto. Mais, existem estudos na literatura onde é reportado que ao serem usados catalisadores de Ni e Pt e/ou o óleo de coco como matéria-prima o mecanismo de reação seria a descarbonilação(7, 33, 123).

Comparando com as especificações emitidas para uso como combustível na faixa diesel de petróleo as porcentagens de 10%50%, 85%, 90% e 95% (v/v) de destilado recuperado estão próximas do valor padrão especificado pela ANP. Todos os bio-óleos destilam até 370 °C estando por tanto dentro da faixa especificada para o diesel(22, 31).Para os 50% de óleo recuperado verifica-se que os valores estão dentro dos especificados mas mais próximos do limite superior indicando um óleo com hidrocarbonetos mais pesados ou até mesmo ácidos graxos não transformados em hidrocarbonetos.

No intuito de conhecer se o tempo de reação iria ter influência no produto final, a atividade catalítica do catalisador de Pt/SiO₂Al₂O₃ foi avaliada num período de tempo de duas e quatro horas de reação. Na tabela 4.6pode-se

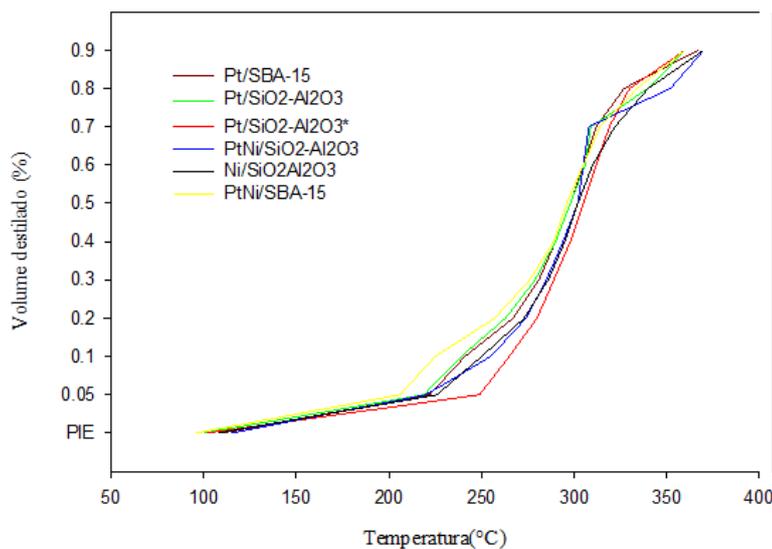


Figura 4.29: Curvas de destilação do bio-óleo obtido a partir do hidrotratamento sob catalisadores de Ni e Pt

observar que para um período de quatro horas de reação a temperatura de 90% de fração destilada foi menor que a encontrada para o volume destilado para a reação com duas horas. Assim pode se estabelecer que o tempo influenciou no processo de hidrotratamento para hidrocarbonetos pois permitiu uma maior transformação de ácidos graxos.

Segundo Endisch; Kuchling; Roscher, o consumo de hidrogênio é afetado pela via de remoção de oxigênio e a formação de água consome maior quantidade de hidrogênio(124). Nesse sentido, para fins de comparação, na tabela 4.7 é apresentado a quantidade de água destilada do produto obtido após a reação para cada um dos catalisadores. Este resultado mostra que a reação hidrodesoxigenação foi mais intensa quando foram usados os catalisadores $Pt/SiO_2Al_2O_3 > PtNi/SBA-15$ sendo estes resultados ratificados com os resultados da análise de composição elementar pois foi observada uma maior remoção de oxigênio nos produtos dos testes usando estes catalisadores, este fato é confirmado pelo estudo de Veriansyah et al. 2012, onde foram avaliados os efeitos de vários catalisadores no hidroprocessamento do óleo de soja para produzir hidrocarbonetos na faixa diesel. A ordem da conversão do hidroprocessamento foi $NiMo (92,9\%) > Pd (91,9\%) > CoMo (78,9\%) > Ni (60,8\%) > Pt (50,8\%) > Ru (39,7\%)$ no catalisador/óleo razão de peso de 0,044 e $Ni (95,9\%) > NiMo (91,9\%) > Pd (90,9\%) > CoMo (79,9\%)$ na razão de peso do catalisador/óleo de 0,088. Os resultados indicaram que a composição dos produtos líquidos foi fortemente influenciada pelo tipo de catalisador pois o teor de n-alcenos de cadeia linear foi superior a 80% em peso com o catalisador Pd ou Ni, enquanto foi

Tabela 4.7: Análise elementar dos produtos obtidos

Catalisador	C (%m/m)	H (%m/m)	O (%m/m)	Remoção de O (%)	água (%v/v)
Óleo de coco	72,0	9,8	18,2		
Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃ *					0,8
Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	76,2	11,3	12,5	31,3	2,1
Ni/SiO ₂ Al ₂ O ₃	74,6	11,3	13,8	24,2	0,6
PtNi/SiO ₂ Al ₂ O ₃					1,5
Pt/SBA-15	5,6	9,7	14,5	20,3	1,9
PtNi/SBA-15	76,4	10,9	12,7	30,2	2,0

*Tempo de reação 2 horas

inferior a 55% em peso quando o catalisador foi usado o catalisador de CoMo. A baixa quantidade de conteúdo de n-alcano e a maior seletividade de nafta do catalisador CoMo sugeriram que a isomerização e a reação de craqueamento eram mais aprimoradas. As maiores capacidades de conversão e remoção de oxigênio, juntamente com o baixo custo, associado aos catalisadores Ni, NiMo e CoMo, os tornam adequados para uso no hidrocessamento de triglicerídeos naturais.

4.2.1 Propriedades dos bio-óleos

Os valores do ponto de fulgor, a densidade e o índice de cetano para cada bio-óleo (produto destilado) obtido da reação de óleo de coco são apresentados na tabela 4.8. Todos eles são maiores que 38 todos se enquadrando na Resolução ANP N° 69 de 2014 onde é estabelecido que o ponto de fulgor do óleo diesel é no mínimo 38°C. De acordo com Resolução N° 69 de 2014 da ANP a densidade de um óleo diesel de petróleo deve ir desde 815,0 até 865 Kg/cm³. Na tabela pode-se observar que os catalisadores de PtNi/SBA-15 e o catalisador de Pt/SiO₂Al₂O₃ se encontram dentro da especificação do óleo diesel do Tipo B. De acordo com Resolução N° 69 de 2014 da ANP índice de cetano deve ser maior ou igual a 42. Na tabela 4.8 pode-se observar que todos os bio-óleos estão de acordo com esta especificação.

Assim os bio-óleos obtidos com os catalisadores PtNi/SBA-15 e Pt/SiO₂Al₂O₃ estão dentro das especificações estabelecidas pela ANP para u óleo diesel de petróleo. Considerando apenas as propriedades físico-químicas medidas neste trabalho. Outras propriedades como estabilidade, teor de H₂O, ponto de entupimento também muito importantes não puderam ser medidas

Tabela 4.8: Algumas propriedades físico-químicas do produto obtido da reação de óleo de coco sob cada catalisador

Catalisador	Índice de cetano	Densidade (g/cm ³)	Ponto de fulgor (°C)
Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃ *	47	0,8766	81
Pt/SiO ₂ Al ₂ O ₃	47	0,8649	76
Ni/SiO ₂ Al ₂ O ₃	48	0,8729	77
PtNi/SiO ₂ Al ₂ O ₃	47	0,8764	84
Pt/SBA-15	47	0,872	79
PtNi/SBA-15	48	0,8599	76

*Tempo de reação 2 horas

devido às quantidades pequenas obtidas nos testes realizados.

5

Conclusões e trabalhos futuros

De acordo com as caracterizações de adsorção de N_2 e de difração de raios X de ângulo baixo da SBA-15 sintetizada pode-se inferir que ela foi preparada corretamente. Assim também, a análise dos catalisadores de ATG/DTA do suporte de SBA-15 mostrou que todo o agente direcionador de estrutura foi eliminado durante a calcinação.

As isotermas de adsorção e dessorção de todos os catalisadores apresentaram as mesmas características do suporte respectivo, indicando pouca ou nenhuma alteração estrutural após a impregnação do metal mais ocorrem uma diminuição nos na área superficial e o volume de poro dos catalisadores, ao serem comparados aos suportes originais, até 32% e 43%, respectivamente, devido à deposição dos metais nos poros.

Foi confirmada que a área superficial assim como também a carga metálica são fatores importantes pois influenciam no desempenho dos catalisadores na reação de hidrodessoxigenação de óleo de coco. O tempo de reação também foi condição operacional importante que influenciou na porcentagem total de oxigênio removido.

Nos testes de avaliação catalítica utilizando-se Pt/SiO₂Al₂O₃ e PtNi/SBA-15 foram obtidos bio-óleos dentro da faixa da especificação de óleos diesel de petróleo para a massa específica, índice de cetano e ponto de fulgor.

De acordo com a análise elementar de cada produto obtido pode-se estabelecer que a porcentagem de remoção de oxigênio foi maior para os bio-óleos obtidos reação usando os catalisadores de Pt/SiO₂Al₂O₃ e PtNi/SBA-15, indicando que as análises físico-químicas desses produtos indicando que a maior remoção de oxigênio levou à obtenção de bio-óleos com características mais próximos do óleo diesel de petróleo.

Visando estudar a cinética da reação avaliar diferentes tempos de reação no reator batelada.

Otimizar as condições de operação usando um reator contínuo e avaliar em linha a conversão do óleo de coco nos produtos.

Avaliar o uso de zeólitas como suporte dos catalisadores visando determinar a influência da acidez na conversão do óleo de coco.

Implementar análises de cromatografia gasosa visando determinar a composição do óleo de coco e dos bio-óleos.

6

Referências bibliográficas

- [1] HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S. ; TIFFANY, D.. **Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels**. Proceedings of the National Academy of sciences, 103(30):11206–11210, 2006. 1
- [2] KALNES, T.; MARKER, T. ; SHONNARD, D. R.. **Green diesel: a second generation biofuel**. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 5(1), 2007. 1, 2.5.4, 2.10.2
- [3] MEHER, L. C.; SAGAR, D. V. ; NAIK, S.. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review**. Renewable and sustainable energy reviews, 10(3):248–268, 2006. 1
- [4] VALLE, B.; REMIRO, A.; GARCÍA-GÓMEZ, N.; GAYUBO, A. G. ; BILBAO, J.. **Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review**. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 94(3):670–689, 2019. 1
- [5] NIMMANWUDIPONG, T.; RUNNEBAUM, R. C.; BLOCK, D. E. ; GATES, B. C.. **Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina : Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions**. p. 3417–3427, 2011. 1
- [6] CHEN, H.; ZHANG, X.; ZHANG, J. ; WANG, Q.. **Tuning the decarboxylation selectivity for deoxygenation of vegetable oil over Pt-Ni bimetal catalysts via surface engineering**. Catalysis Science and Technology, 8(4):1126–1133, 2018. 1
- [7] KHAN, S.; NG KAY LUP, A.; QURESHI, K. M.; ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A. ; PATAH, M. F. A.. **A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019. 1, 2.3, 2.5.1, 2.6, 2.12.3, 4.1.1, 4.2
- [8] LORICERA, C. V.; PAWELEC, B.; INFANTES-MOLINA, A.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C.; HUIRACHE-ACUÑA, R.; NAVA, R. ; FIERRO, J. L.. **Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts**. Catalysis Today, 172(1):103–110, 2011. 1

- [9] GHAMPSON, I. T.; SEPÚLVEDA, C.; GARCIA, R.; FIERRO, J. G.; ESCALONA, N. ; DESISTO, W. J.. **Comparison of alumina-and sba-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol.** *Applied Catalysis A: General*, 435:51–60, 2012. 1
- [10] YEOB, M.; KIM, Y.-A.; JEONG, K.-E.; CHAE, H.-J.; KIM, C.-U.; JEONG, S.-Y.; HAN, J. ; DUCK, E.. **Effect of Al content on hydrocracking of n -paraffin over Pt/SiO₂–Al₂O₃.** 26(3):78–82, 2012. 1, 2.10
- [11] CALEMMMA, V.; PERATELLO, S. ; PEREGO, C.. **Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on pt/amorphous sio₂–al₂o₃ catalyst.** *Applied Catalysis A: General*, 190(1-2):207–218, 2000. 1
- [12] LIU, Y.; SOTELO-BOYÁS, R.; MURATA, K.; MINOWA, T. ; SAKANISHI, K.. **Hydrotreatment of vegetable oils to produce biohydrogenated diesel and liquefied petroleum gas fuel over catalysts containing sulfided Ni-Mo and solid acids.** *Energy and Fuels*, 25(10):4675–4685, 2011. 1, 2.11.2
- [13] SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. ; NOGUEIRA, L. A.. **Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives.** *Biofuels*, 9(4):455–478, 2018. 1, 4.2
- [14] NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A.; AZEVEDO, E. B. ; SILVA, F. C.. **Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas.** *Eclética Química*, 34(4):37–48, 2009. 1
- [15] PATTIYA, A.. **Fast pyrolysis.** Elsevier Ltd., 2018. 2.1
- [17] DE LA ROSA REYNA, E. A.. **Hidrotratamiento de aceite vegetal jatropha curcas l. para la producción de diesel verde.** 2018. 2.1
- [18] BALAT, M.; BALAT, H.. **Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel.** *Applied energy*, 86(11):2273–2282, 2009. 2.1
- [19] QASIM, M.; ANSARI, T. M. ; HUSSAIN, M.. **Emissions and performance characteristics of a diesel engine operated with fuel blends obtained from a mixture of pretreated waste engine oil and waste vegetable oil methyl esters.** *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37(6):2148–2155, 2018. 2.2

- [20] SOTELO-BOYÁS, R.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; HERNÁNDEZ-LOYO, F. J. ; OTHERS. **Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels.** *Hydrogenation*, 338:338, 2012. 2.2, 2.3, 2.5
- [21] XU, J.; JIANG, J. ; ZHAO, J.. **Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58:331–340, 2016. 2.2
- [22] SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R.. **Triglycerides-based diesel fuels.** *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(2):111–133, 2000. 2.2, 4.2
- [23] MUGHAL, A.. **Hydrogenation of vegetable oil over ni-mo-s/gamma-alumina, pt/beta-zeolite & pd/c catalysts for biodiesel production.** 2011. 2.2
- [24] DE JESUS JÚNIOR, L. A.; TOMMASI, A. C.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, A. M. ; RUSSO, S. L.. **Análise da produção de coco no estado de sergipe frente ao crescimento da cultura no nordeste e no brasil.** *Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias*, 3(5):400–408, 2013. 2.2.1
- [25] MARINHO, F. J. L.; GHEYI, H. R.; FERNANDES, P. D.; DE HOLANDA, J. S. ; NETO, M. F.. **Cultivo de coco’ano verde’irrigado com águas salinas.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 41(8):1277–1284, 2006. 2.2.1
- [26] MOURAD, A. L.. **Principais culturas para obtenção de óleos vegetais combustíveis no brasil.** *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural*, 2006. 2.2.1
- [27] SANFORD, S. D.; WHITE, J. M.; SHAH, P. S.; WEE, C.; VALVERDE, M. A. ; MEIER, G. R.. **Feedstock and biodiesel characteristics report.** *Renewable Energy Group*, 416:1–136, 2009. 2.2.1
- [28] NAKPONG, P.; WOOTHIKANOKKHAN, S.. **High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in thailand.** *Renewable Energy*, 35(8):1682–1687, 2010. 2.2.1
- [29] KIMURA, T.; IMAI, H.; LI, X.; SAKASHITA, K.; ASAOKA, S. ; AL-KHATTAF, S. S.. **Hydroconversion of triglycerides to hydrocarbons over mo-ni/ γ -al 2 o 3 catalyst under low hydrogen pressure.** *Catalysis letters*, 143(11):1175–1181, 2013. 2.3, 2.11.3.1, 2.12.3

- [30] LIU, S.; ZHU, Q.; GUAN, Q.; HE, L. ; LI, W.. **Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts.** *Bioresource technology*, 183:93–100, 2015. 2.3, 2.11.3.2
- [31] VERMA, D.; RANA, B. S.; KUMAR, R.; SIBI, M. ; SINHA, A. K.. **Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous sa-po-11.** *Applied Catalysis A: General*, 490:108–116, 2015. 2.3, 4.2
- [32] DURRETT, T. P.; BENNING, C. ; OHLROGGE, J.. **Plant triacylglycerols as feedstocks for the production of biofuels.** *The Plant Journal*, 54(4):593–607, 2008. 2.3
- [33] GOSSELINK, R. W.; HOLLAK, S. A.; 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*, 6(9):1576–1594, 2013. 2.3, 2.5.2, 2.5.3, 2.5.4, 2.11.3, 4.2
- [34] MA, F.; HANNA, M. A.. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource technology*, 70(1):1–15, 1999. 2.4
- [35] RAMADHAS, A.; JAYARAJ, S. ; MURALEEDHARAN, C.. **Use of vegetable oils as ic engine fuels—a review.** *Renewable energy*, 29(5):727–742, 2004. 2.4, 2.5.1
- [36] ABBASZADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R. ; NAJAFI, G.. **Current biodiesel production technologies: a comparative review.** *Energy Conversion and Management*, 63:138–148, 2012. 2.4
- [37] NAIK, S. N.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K. ; DALAI, A. K.. **Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review.** *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(2):578–597, 2010. 2.4, 2.6
- [38] VASQUEZ, 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*, 105:197–206, 2017. 2.5, 2.5.2
- [39] SUGAMI, Y.; MINAMI, E. ; SAKA, S.. **Renewable diesel production from rapeseed oil with hydrothermal hydrogenation and subsequent decarboxylation.** *Fuel*, 166:376–381, 2016. 2.5.1

- [40] SANTILLAN-JIMENEZ, E.; CROCKER, M.. **Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87(8):1041–1050, 2012. 2.5.1, 2.5.3, 2.5.4, 2.12.1, 2.12.2
- [41] EDEH, I.; OVERTON, T. ; BOWRA, S.. **Renewable diesel production by hydrothermal decarboxylation of fatty acids over platinum on carbon catalyst.** *Biofuels*, p. 1–8, 2019. 2.5.1
- [42] HE, Z.; WANG, X.. **Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading.** *Catalysis for sustainable energy*, 1:28–52, 2012. 2.5.3, 2.11.3
- [43] HERMIDA, L.; ABDULLAH, A. Z. ; MOHAMED, A. R.. **Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: a review of process conditions, reaction kinetics and mechanism.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42:1223–1233, 2015. 2.5.3, 2.5.4
- [44] MOHAMMAD, M.; HARI, T. K.; YAAKOB, Z.; SHARMA, Y. C. ; SOPIAN, K.. **Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22:121–132, 2013. 2.5.4, 2.5.4
- [45] VONORTAS, A.; PAPAYANNAKOS, N.. **Comparative analysis of biodiesel versus green diesel.** *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(1):3–23, 2014. 2.5.4
- [46] HO, D. P.; NGO, H. H. ; GUO, W.. **A mini review on renewable sources for biofuel.** *Bioresource technology*, 169:742–749, 2014. 2.6
- [47] GASPARATOS, A.; STROMBERG, P. ; TAKEUCHI, K.. **Sustainability impacts of first-generation biofuels.** *Animal Frontiers*, 3(2):12–26, 2013. 2.6
- [48] SIMS, R. E.; MABEE, W.; SADDLER, J. N. ; TAYLOR, M.. **An overview of second generation biofuel technologies.** *Bioresource technology*, 101(6):1570–1580, 2010. 2.6
- [49] DOUVARTZIDES, S. L.; CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K. N. ; GOULA, M. A.. **Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines.** *Energies*, 12(5):809, 2019. 2.8

- [50] BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.. **Comparison between different types of renewable diesel**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21:110–116, 2013. 2.8, 2.10
- [51] RAZAK, N. H.; HASHIM, H.; YUNUS, N. A.; KLEMEŠ, J. J. ; PHOON, L. Y.. **Optimization of ternary green diesel blends for diesel/-palm methyl ester/alcohol using product design optimization**. *Chemical Engineering Transactions*, 72:391–396, 2019. 2.8, 2.10
- [52] GIRGIS, M. J.; GATES, B. C.. **Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(9):2021–2058, 1991. 2.10
- [53] CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.. **Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil**. *Energy & fuels*, 18(2):590–598, 2004. 2.10
- [54] WANG, F.; TIAN, Y.; ZHANG, C.-C.; XU, Y.-P. ; DUAN, P.-G.. **Hydrotreatment of bio-oil distillates produced from pyrolysis and hydrothermal liquefaction of duckweed: A comparison study**. *Science of The Total Environment*, 636:953–962, 2018. 2.10
- [55] YENUMALA, S. R.; MAITY, S. K. ; SHEE, D.. **Hydrodeoxygenation of karanja oil over supported nickel catalysts: influence of support and nickel loading**. *Catalysis Science & Technology*, 6(9):3156–3165, 2016. 2.10, 2.11.3.2
- [56] LIU, Q.; ZUO, H.; WANG, T.; MA, L. ; ZHANG, Q.. **One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over ni supported on nano-sized sapo-11 catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, 468:68–74, 2013. 2.10, 2.12.1
- [57] BLASCO, T.; CHICA, A.; CORMA, A.; MURPHY, W.; AGÚNDEZ-RODRÍGUEZ, J. ; PÉREZ-PARIENTE, J.. **Changing the si distribution in sapo-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties**. *Journal of Catalysis*, 242(1):153–161, 2006. 2.10
- [58] ALVAREZ, F.; RIBEIRO, F.; PEROT, G.; THOMAZEAU, Y. C. ; GUISET, M.. **Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes: 7. influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation ofn-decane on pthy catalysts**. *Journal of Catalysis*, 162(2):179–189, 1996. 2.10

- [59] HUBER, G. W.; O'CONNOR, P. ; CORMA, A.. **Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures.** *Applied Catalysis A: General*, 329:120–129, 2007. 2.10, 4.1.3
- [60] LI, X.; CHEN, Y.; HAO, Y.; ZHANG, X.; DU, J. ; ZHANG, A.. **Optimization of aviation kerosene from one-step hydrotreatment of catalytic jatropha oil over sdb_s-pt/sapo-11 by response surface methodology.** *Renewable energy*, 139:551–559, 2019. 2.10
- [61] KOVÁCS, S.; KASZA, T.; THERNESZ, A.; HORVÁTH, I. W. ; HANC-SÓK, J.. **Fuel production by hydrotreating of triglycerides on ni_{mo}/al₂o₃/f catalyst.** *Chemical Engineering Journal*, 176:237–243, 2011. 2.10
- [63] ARUN, N.; SHARMA, R. V. ; DALAI, A. K.. **Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48:240–255, 2015. 2.11, 2.12.1
- [64] SILVA, L. N.; FORTES, I. C.; DE SOUSA, F. P. ; PASA, V. M.. **Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over pd/c.** *Fuel*, 164:329–338, 2016. 2.10.3
- [65] DE SOUSA, F. P.; CARDOSO, C. C. ; PASA, V. M.. **Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over pd/c.** *Fuel processing technology*, 143:35–42, 2016. 2.10.3
- [66] HANC-SÓK, J.; KRÁR, M.; MAGYAR, S.; BODA, L.; HOLLÓ, A. ; KALLÓ, D.. **Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over pt/hzsm-22/al₂o₃.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(1-2):148–152, 2007. 2.10.3
- [67] LIU, Q.; ZUO, H.; ZHANG, Q.; WANG, T. ; MA, L.. **Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over ni/sapo-11 catalysts.** *Chinese Journal of Catalysis*, 35(5):748–756, 2014. 2.10.3, 2.11.2
- [69] HUANG, J.; JIANG, Y.; MARTHALA, V. R.; BRESSEL, A.; FREY, J. ; HUNGER, M.. **Effect of pore size and acidity on the coke formation during ethylbenzene conversion on zeolite catalysts.** *Journal of Catalysis*, 263(2):277–283, 2009. 2.10.3, 2.11.3.2

- [70] FISK, C. A.; MORGAN, T.; JI, Y.; CROCKER, M.; CROFCHECK, C. ; LEWIS, S. A.. **Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen**. *Applied Catalysis A: General*, 358(2):150–156, 2009. 2.10.3
- [71] GALADIMA, A.; MURAZA, O.. **Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29:12–23, 2015. 2.11
- [72] DOSSO, L. A.; VERA, C. R. ; GRAU, J. M.. **Pt-co and pt-ni catalysts of low metal content for h2 production by reforming of oxygenated hydrocarbons and comparison with reported pt-based catalysts**. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018, 2018. 2.11
- [73] POPOV, A.; KONDRATIEVA, E.; GOUPIL, J. M.; MARIEY, L.; BAZIN, P.; GILSON, J.-P.; TRAVERT, A. ; MAUGÉ, F.. **Bio-oils hydrodeoxygenation: adsorption of phenolic molecules on oxidic catalyst supports**. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(37):15661–15670, 2010. 2.11.1
- [74] CHU, P. L.; VANDERGHEM, C.; MACLEAN, H. L. ; SAVILLE, B. A.. **Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels**. *Fuel*, 196:298–305, 2017. 2.11.2
- [75] SINHA, A.; ANAND, M.; RANA, B.; KUMAR, R.; FAROOQUI, S.; SIBI, M. ; JOSHI, R.. **Development of hydroprocessing route to transportation fuels from non-edible plant-oils**. *Catalysis Surveys from Asia*, 17(1):1–13, 2013. 2.11.3
- [76] DUAN, J.; HAN, J.; SUN, H.; CHEN, P.; LOU, H. ; ZHENG, X.. **Diesel-like hydrocarbons obtained by direct hydrodeoxygenation of sunflower oil over pd/al-sba-15 catalysts**. *Catalysis Communications*, 17:76–80, 2012. 2.11.3.1, 4.1.3
- [77] WANG, Y.; FANG, Y.; HE, T.; HU, H. ; WU, J.. **Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over noble metal supported on mesoporous zeolite**. *Catalysis Communications*, 12(13):1201–1205, 2011. 2.11.3.1
- [78] PROCHÁZKOVÁ, D.; ZÁMOSTNÝ, P.; BEJBLOVÁ, M.; ČERVENÝ, L. ; ČEJKA, J.. **Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, 332(1):56–64, 2007. 2.11.3.1

- [79] SUDHAKAR, P.; PANDURANGAN, A.. **Pt/ni wet impregnated over al incorporated mesoporous silicates: a highly efficient catalyst for anisole hydrodeoxygenation.** *Journal of Porous Materials*, 25(3):747–759, 2018. 2.11.3.1, 4.1.3, 4.1.4.2, 4.1.8
- [81] TAMELE, M.. **Chemistry of the surface and the activity of alumina-silica cracking catalyst.** *Discussions of the Faraday Society*, 8:270–279, 1950. 2.11.3.2
- [82] SHARUDDIN, S. D. A.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. ; AROUA, M. K.. **A review on pyrolysis of plastic wastes.** *Energy conversion and management*, 115:308–326, 2016. 2.11.3.2
- [84] ANAND, M.; SINHA, A. K.. **Temperature-dependent reaction pathways for the anomalous hydrocracking of triglycerides in the presence of sulfided co–mo-catalyst.** *Bioresource technology*, 126:148–155, 2012. 2.12.1, 2.12.2
- [85] LI, X.; LUO, X.; JIN, Y.; LI, J.; ZHANG, H.; ZHANG, A. ; XIE, J.. **Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:3762–3797, 2018. 2.12.1
- [86] BERNAS, H.; ERÄNEN, K.; SIMAKOVA, I.; LEINO, A.-R.; KORDÁS, K.; MYLLYOJA, J.; MÄKI-ARVELA, P.; SALMI, T. ; MURZIN, D. Y.. **Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere.** *Fuel*, 89(8):2033–2039, 2010. 2.12.2
- [87] MÄKI-ARVELA, P.; SNÅRE, M.; ERÄNEN, K.; MYLLYOJA, J. ; MURZIN, D. Y.. **Continuous decarboxylation of lauric acid over pd/c catalyst.** *Fuel*, 87(17-18):3543–3549, 2008. 2.12.2
- [90] IMMER, J. G.; LAMB, H. H.. **Fed-batch catalytic deoxygenation of free fatty acids.** *Energy & fuels*, 24(10):5291–5299, 2010. 2.12.3
- [92] MAKI-ARVELA, P.; ROZMYŚŁOWICZ, B.; LESTARI, S.; SIMAKOVA, O.; ERANEN, K.; SALMI, T. ; MURZIN, D. Y.. **Catalytic deoxygenation of tall oil fatty acid over palladium supported on mesoporous carbon.** *Energy & Fuels*, 25(7):2815–2825, 2011. 2.12.3
- [94] MARGUI, E.; VAN GRIEKEN, R.. **X-ray fluorescence spectrometry and related techniques: an introduction.** *Momentum press*, 2013. 3.3.1, 3.3.7

- [95] CHARLES, B.; FREDEEN, K. J.. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. Perkin Elmer Corporation, 1997. 3.3.2
- [96] EARNEST, C. M.. **Compositional analysis by thermogravimetry**, volumen 997. ASTM International, 1988. 3.3.3
- [97] MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B.. **Thermal analysis of polymers**. Wiley Online Library, 2009. 3.3.3
- [98] BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E. ; TELLER, E.. **On a theory of the van der waals adsorption of gases**. Journal of the American Chemical society, 62(7):1723–1732, 1940. 3.3.4
- [99] BARRETT; JOYNER ; HALENDA. **BJH analysis**. the Volume and Area Distributions in Porous Substanc, 73(1948):373–380, 1951. 3.3.4
- [100] ZININ, P.. **Advanced Techniques in Geophysics and Materials Science Transmission Electron Microscope Resolution of SEM**. University of Hawaii, p. 1–43, 2010. 3.3.5
- [101] REICHE, M.; MACIEJEWSKI, M. ; BAIKER, A.. **Characterization by temperature programmed reduction**. Catalysis today, 56(4):347–355, 2000. 3.3.6
- [102] HU, L.; BOATENG, K. A. ; HILL, J. M.. **Sol–gel synthesis of pt/al₂o₃ catalysts: Effect of pt precursor and calcination procedure on pt dispersion**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 259(1-2):51–60, 2006. 4.1.1, 4.1.4.2, 4.1.8
- [103] LIN, C.; RITTER, J. A. ; AMIRIDIS, M. D.. **Effect of thermal treatment on the nanostructure of sio₂ al₂o₃ xerogels**. Journal of non-crystalline solids, 215(2-3):146–154, 1997. 4.1.2
- [104] KALBASI, R. J.; KOLAHDOOZAN, M. ; REZAEI, M.. **Synthesis and characterization of polyvinyl amine–sio₂–al₂o₃ as a new and inexpensive organic–inorganic hybrid basic catalyst**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(3):909–918, 2012. 4.1.2, 4.1.2, 4.1.2
- [105] GHITA, D.; ROSCA, P. ; EZEANU, D. S.. **Synthesis and characterization of pt catalysts supported on mesoporous matters**. Revista de Chimie, 63(10):1056–1061, 2012. 4.1.2, 4.1.3

- [106] QUEVEDO, G. P.; CELIS, A. C.; ORDONEZ, C. V. ; MARTINEZ, M. O.. **Sba-type mesoporous materials with cylindrical and spherical structures for the controlled loading and release of ibuprofen.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 85(2):486–494, 2018. 4.1.2, 4.1.4.1
- [107] SETIABUDI, H.; LIM, K.; AINIRAZALI, N.; CHIN, S. ; KAMARUDIN, N.. **Co₂ reforming of ch₄ over ni/sba-15: Influence of ni loading on the metal-support interaction and catalytic activity.** *J. Mater. Environ. Sci*, 8(2):573–581, 2017. 4.1.2
- [110] REGALI, F.; BOUTONNET, M. ; JÄRÅS, S.. **Hydrocracking of n-hexadecane on noble metal/silica–alumina catalysts.** *Catalysis today*, 214:12–18, 2013. 4.1.3
- [111] HENGSAWAD, T.; SRIMINGKWANCHAI, C.; BUTNARK, S.; RESASCO, D. E. ; JONGPATIWUT, S.. **Effect of metal–acid balance on hydroprocessed renewable jet fuel synthesis from hydrocracking and hydroisomerization of biohydrogenated diesel over pt-supported catalysts.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(5):1429–1440, 2018. 4.1.3
- [112] ZHAO, D.; SUN, J.; LI, Q. ; STUCKY, G. D.. **Morphological control of highly ordered mesoporous silica sba-15.** *Chemistry of materials*, 12(2):275–279, 2000. 4.1.3, 4.1.4.1
- [113] 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*, 108(28):9739–9744, 2004. 4.1.3
- [114] KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P. G. ; PINTO, N. G.. **Synthesis of ordered large pore sba-15 spherical particles for adsorption of biomolecules.** *Journal of Chromatography A*, 1122(1-2):13–20, 2006. 4.1.3
- [115] CHEN, W.; LUO, Z.; YU, C.; YANG, Y.; LI, G. ; ZHANG, J.. **Catalytic conversion of guaiacol in ethanol for bio-oil upgrading to stable oxygenated organics.** *Fuel processing technology*, 126:420–428, 2014. 4.1.4.2

- [116] DE ARAUJO, L. R. R.; SCHMAL, M.. **The calcination effects on pt/hzsm-5 catalysts in the aromatization of propane.** Applied Catalysis A: General, 203(2):275–284, 2000. 4.1.4.3, 4.1.7
- [117] DUAN, Y.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; SHENG, X. ; XUE, M.. **Effect of sodium addition to ptsn/alsba-15 on the catalytic properties in propane dehydrogenation.** Catalysis letters, 141(1):120–127, 2011. 4.1.7
- [118] TAHERIAN, Z.; YOUSEFPOUR, M.; TAJALLY, M. ; KHOSHANDAM, B.. **Promotional effect of samarium on the activity and stability of ni-sba-15 catalysts in dry reforming of methane.** Microporous and Mesoporous Materials, 251:9–18, 2017. 4.1.7
- [119] ZHANG, R.; SHI, D.; LIU, N.; CAO, Y. ; CHEN, B.. **Mesoporous sba-15 promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile.** Applied Catalysis B: Environmental, 146:79–93, 2014. 4.1.8
- [120] PRASHAR, A. K.; HODGKINS, R. P.; KUMAR, R. ; DEVI, R. N.. **In situ synthesis of pt nanoparticles in sba-15 by encapsulating in modified template micelles: size restricted growth within the mesochannels.** Journal of Materials Chemistry, 18(15):1765–1770, 2008. 4.1.8
- [121] VILCOCQ, L.; CABIAC, A.; ESPECEL, C.; LACOMBE, S. ; DUPREZ, D.. **Study of the stability of pt/sio₂–al₂o₃ catalysts in aqueous medium: Application for sorbitol transformation.** Catalysis Communications, 15(1):18–22, 2011. 4.1.8
- [123] SRIFA, A.; FAUNGNAWAKIJ, K.; ITTHIBENCHAPONG, V. ; ASSABUM-RUNGRAT, S.. **Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel.** Chemical Engineering Journal, 278:249–258, 2015. 4.2
- [124] ENDISCH, M.; KUCHLING, T. ; ROSCHER, J.. **Process balances of vegetable oil hydrogenation and coprocessing investigations with middle-distillates.** Energy & Fuels, 27(5):2628–2636, 2013. 4.2