

Hidrocraqueamento de óleo de soja utilizando catalisadores magnéticos de Rh e Ru.

Juliana Rodrigues^a (PG)*, Marcos J. Jacinto^b (PG), Henrique L. de Oliveira^a (IC), Paulo A. Z. Suarez^a (PQ), Liane M. Rossi^b (PQ). *jpetrocchi@unb.br

^a Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília DF, Instituto de Química, LMC, A1 80/21. ^b Instituto de Química, USP. Av. Lineu Prestes, 748 bl. 12 superior sala 1265.

Palavras Chave: Hidrocraqueamento, nanopartículas.

Introdução

Recentemente, refinarias de petróleo vêm desenvolvendo um processo que mistura óleos vegetais nas estações de refino, onde as moléculas de óleo são tratadas juntamente com o óleo mineral ou derivados. As moléculas são craqueadas em altas temperaturas e altas pressões de H₂,¹ em uma etapa chamada hidrocraqueamento e passam por um tratamento com H₂ novamente, a fim de serem eliminados os heteroátomos e moléculas insaturadas indesejáveis no produto final. O hidrocraqueamento de óleos vegetais pode ser uma alternativa viável para a produção de combustíveis sucedâneos ao petróleo, uma vez que se podem obter exclusivamente hidrocarbonetos como produtos desta reação.

Resultados e Discussão

- Síntese e caracterização dos catalisadores

A preparação dos catalisadores envolveu etapas sequenciais importantes. O suporte catalítico constituído de magnetita revestida por sílica² foi sintetizado e então funcionalizado com grupos -NH₂ para facilitar a captura dos metais. Para a imobilização dos metais, 50 mg do sólido magnético foi adicionado a 10 mL de soluções aquosas (2,41 mmol.L⁻¹) dos sais metálicos, RuCl₃ e RhCl₃, e deixado sob agitação por 2 horas. Em seguida os sólidos foram separados magneticamente, lavados com água e acetona e secos em estufa por 2 horas. Para a obtenção das nanopartículas de Rh, o sólido contendo Rh³⁺ foi levado, sob agitação com 2 mL de ciclohexano por 15 minutos, a um reator carregado com H₂ a 75 °C e 6 atm de pressão. Para a redução dos íons Ru³⁺, o sólido foi adicionado a uma solução etanólica de NaBH₄ e deixado sob agitação por 10 minutos. Após a redução, os materiais foram coletados magneticamente, lavados com água e acetona e seco a vácuo por 2 horas.

As análises de microscopia caracterizam o suporte magnético como esferas de 60nm, do tipo core-shell, formado por um centro de magnetita recoberto com sílica. Essas esferas possuem, conforme determinado por experimentos de magnetização, comportamento superparamagnético com TB = 150 K com H = 50 Oe. Decorando a superfície dos suportes, estão partículas de Ru e de Rh (confirmadas por EDS), de aproximadamente 2nm.

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

As análises de XPS indicam que o ródio presente no material é majoritariamente do tipo Rh⁰. No entanto, para o sólido contendo rutênio é prevalecente o estado Ru⁴⁺, encontrado na forma de RuO₂. Esse resultado é o esperado devido ao alto potencial de oxidação do Ru⁰. Porém, quando submetido às condições redutoras (6atm H₂, 75 °C), o metal é então novamente reduzido, tornando-se ativo para as hidrogenações.

-Reações de hidrocraqueamento e caracterização dos produtos

As reações foram realizadas em reatores desenvolvidos especialmente para este trabalho e ocorreram durante 1 h a 350 °C e 25 atm de H₂, e 1 % em massa de catalisador foi utilizado. As pressões finais constatadas após a reação foram em torno de 10 atm, indicando que houve consumo de H₂. Os produtos foram isolados magneticamente do catalisador e analisados pelo índice de acidez, que é uma medida indireta do teor de produtos oxigenados e por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa. Pela medida do índice de acidez, observou-se que a diferença foi grande entre os produtos obtidos com o catalisador de Rh e de Ru. Os resultados foram 42,89 mgKOH g⁻¹ para Rh e 113,83 mgKOH g⁻¹ para o Ru, indicando que muito mais compostos oxigenados estão presentes na reação feita com Ru. Este resultado foi confirmado por CG-MS, onde foram identificados poucos produtos oxigenados na reação feita com Rh. Os cromatogramas também mostraram que os produtos obtidos com catalisador de Ru são mais saturados que os produtos obtidos com Rh.

Conclusões

As reações estudadas revelaram que o catalisador de Rh produz menos compostos oxigenados e, portanto, é mais promissor para redução de heteroátomos nas reações de hidrocraqueamento. Por outro lado, o catalisador de Ru é melhor para a hidrogenação das duplas ligações presentes nas cadeias carbônicas do óleo de soja.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP.

¹ Gomes, J. R. PI BR 0500591, 2005.

² Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F. e Rossi, L. M. Appl. Catal., A **2008**, 338, 52.