

PIRÓLISE FLASH DO ÁCIDO LÁURICO COM O CATALISADOR H-BEA

Damari G. F. Souza^{1*}, Marizania S. Pereira¹, Carolina C. Freitas², Camila R. O. Félix^{1,3},
Aroldo F. de Azevedo Júnior⁴, Soraia T. Brandão^{1,2}

¹Laboratório de Catálise e Polímeros /Programa de Pós Graduação em Engenharia Química/Instituto Federal da Bahia/Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

²Laboratório de Catálise e Polímeros/Instituto de Química/Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia/Simões Filho, Brasil

⁴Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB, Feira de Santana, Brasil

*E-mail: damari.eng@hotmail.com

Resumo: A busca por fontes renováveis de energia está cada vez mais crescente e exigindo pesquisas que desenvolvam técnicas altamente produtivas com processos otimizados e custos cada vez menores para que o produto seja competitivo no mercado. Dessa forma os combustíveis renováveis que são biodegradáveis, são interessantes devidos seus benefícios ambientais e alta disponibilidade. Neste sentido, o presente trabalho visa estudar a conversão do ácido láurico por pirólise flash, térmica e catalítica. Para o teste catalítico foi utilizado catalisador H-BEA comercial, impregnado pelo óxido metálico de molibdênio (MoO_3). Inicialmente foi feita uma mistura física no suporte H-BEA, em seguida o material foi adsorvido ao ácido láurico. Catalisadores suportados com Mo, apresentam propriedades interessantes a sua aplicação neste processo. Os catalisadores foram caracterizados por difratograma de raio-x (DRX), análise textural por adsorção física de N_2 (BET), espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS) e fluorescência de raio-x (FRX), que indicaram a obtenção dos catalisadores desejados, referente a fase e porosidade. As reações foram realizadas a 650°C sob fluxo de hélio. A identificação dos produtos foi realizado por cromatografia a gás e espectrometria de massa (CG-MS). No teste, a decomposição do ácido graxo no catalisador resultou na produção predominante de hidrocarbonetos aromáticos, como olefinas. Logo o trabalho indica uma viabilidade desta reação para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis, sendo estes de grande interesse como combustíveis líquidos.

Palavras-chave: Zeólita H-BEA, pirólise flash, bio-óleo, caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente conscientização mundial em relação a preservação do meio ambiente, ressurgiu a proposta de encontrar alternativas ao uso dos combustíveis de petróleo, tendo o biocombustível como a principal promessa, entretanto, o principal problema na utilização de bió-óleos como combustível é como remover o oxigênio, já que compostos oxigenados deixam o produto ácido e podem levar os motores que o utilizam a corrosão (JARDINE & BARROS, 2018). Assim, dentre as estratégias desenvolvidas para resolver os problemas causados pelo uso direto de óleos vegetais, a modificação química dos triglicerídeos para obter compostos com propriedades similares às de combustíveis fósseis é amplamente utilizada. Neste cenário destacam-se a pirólise ou craqueamento dos óleos vegetais (CHENG et al, 2018).

Uma das técnicas utilizadas no processamento de óleos vegetais visando a obtenção de combustíveis é a pirólise catalítica, na presença do catalisador. Catalisador é uma substância que reduz a energia de ativação de uma reação química e aumenta a sua velocidade de reação, sem, contudo, participar dela. Foi utilizado o catalisador zeolítico comercial do tipo aluminossilicato (H-BEA), que contribuiu para diminuir o tempo de reação, além, também, de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos em determinadas condições de trabalho. Os rendimentos e a qualidade dos produtos são influenciadas pelas condições operacionais empregadas. Os principais requerimentos do processos de pirólise são alta taxas de aquecimento, baixo tempo de residência dos vapores, tipicamente menor que 2s, e temperaturas de reação controlada (400-650 °C) (XIONG et al, 2018).

Na pirólise rápida e flash temperaturas moderadas e baixo tempo de residência favorecem a produção de líquidos, sendo que, na pirólise flash, a utilizada no trabalho, o tempo de residência dos gases é menor, e a taxa de aquecimento é maior (SCHULZKE, CONRAD & WESTERMEYER, 2016).

Os produtos obtidos em um processo puramente térmico contém um número elevado de compostos oxigenados. Dessa forma, na pirólise na presença de um catalisador, os produtos oxigenados responsáveis por propriedades indesejáveis, como alta acidez, são eliminados. A qualidade do bio-óleo pode ser melhorada pela utilização de vários métodos. O uso de catalisadores, como as zeólitas, têm sido amplamente utilizado para diminuir o teor de oxigênio nos óleos produzidos pelo processo de pirólise (TRIANAFYLLIDES, LAPPAS & STÖCKER, 2013).

Neste trabalho, foi utilizado o catalisador zeolítico comercial do tipo aluminossilicato (H-BEA), que contribuiu para diminuir o tempo de reação, além de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos. Posteriormente o catalisador foi impregnado pelo óxido de MoO_3 e avaliado na pirólise flash do ácido láurico (ASAKUMA et al, 2009).

A pirólise flash pode ocorrer em ácidos graxos, como ácido láurico, e a depender do catalisador utilizado, pode ter uma maior geração e variedades de produtos. A pirólise flash catalítica é uma estratégia para gerar bio-óleo que tem o potencial de ser convertido em combustível (OJHA & VINU, 2015).

O catalisador foi caracterizado por Difração de raios X (DRX), Análise textural por adsorção física de N_2 (BET), Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDX), Fluorescência de raio-X (FRX) e os produtos foram avaliados por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa.

Este trabalho visa, portanto, estudar a atividade catalítica da zeólita H-BEA comercial impregnado com óxido de Molibdênio durante a pirólise flash do composto graxo, ácido láurico.

2. METODOLOGIA

Foi utilizado o heptamolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P.A, Merck), que foi tratado termicamente para obtenção do MoO_3 .

O catalisador Mo/ H-BEA foi preparado através da técnica de mistura física (via seca) da zeólita H-BEA comercial ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$) na forma de pó.

Para a impregnação do suporte foi utilizado o heptamolibdato de amônio, que foi inicialmente submetido a uma ativação térmica a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 4 horas a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para obter o molibdênio na forma de óxido. Em seguida houve a impregnação do MoO_3 através da metodologia de mistura física.

A impregnação foi realizada por dispersão física em um almofariz, com auxílio de pistilo, foi feita a dispersão do óxido (MoO_3), sobre o suporte (H-BEA), numa proporção 1/10, por cerca de 10 min. Após a impregnação a amostra foi ativada no Vulcan a $700\text{ }^\circ\text{C}$, numa taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, por 5 horas.

Inicialmente foi feita a adição do ácido láurico ao catalisador na proporção 1:10, sendo realizada uma mistura mecânica. Em seguida foi aquecida até uma temperatura superior a de fusão do ácido láurico ($60\text{ }^\circ\text{C}$), sendo a mistura permanentemente homogeneizada. Tal tratamento permitiu ao composto orgânico migrar na superfície e nos poros dos catalisadores. Após esta etapa, as misturas, ainda na forma de pó, foram guardadas ao abrigo da umidade e adicionadas ao reator de titânio, e cobertos por lã de quartzo.

2.1 Caracterização da amostra

2.1.1 Difração de raio-X (DRX)

Foi utilizado um difratômetro de raio-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, para obtenção dos difratogramas com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,548\text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, utilizando-se as amostras sob a forma de pó.

2.1.2 Análise textural por adsorção física de N_2 (BET)

As medidas foram realizadas por meio de adsorção de N_2 utilizando-se o método BET em um equipamento ASAP 2000. As amostras foram

pré-tratadas a 350 °C, por 3 horas, sob vácuo a fim de promover a limpeza das superfícies. Para o procedimento foi realizado um pré-tratamento a 200 °C sob fluxo de ar sintético por 4 horas para remoção de umidade e impurezas. Em seguida utilizou-se o nitrogênio como gás inerte.

2.1.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos.

2.1.4 Fluorescência de raio-X (FRX)

As medidas de fluorescência de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800, com fonte de radiação de ródio. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas e prensadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratoograma de raio-X (DRX)

Na Figura 1 está apresentado o difratograma de raios x do H-BEA comercial, com razão Si/Al igual a 12,5 e Mo/H-BEA. É possível verificar que o catalisador H-BEA comercial, apresenta picos de difração característicos da estrutura (DIALLO et al, 2016).

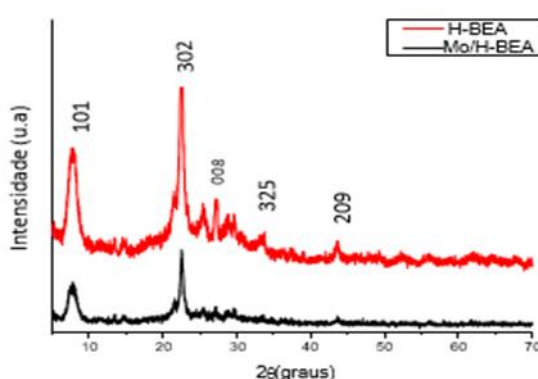


Figura 1: Perfil de difração de raio-X da amostra H-BEA comercial e Mo/H-BEA

Verificou-se a partir dos perfis de difração dos catalisadores que houve redução na intensidade dos picos. Isto sugere um decréscimo na cristalinidade relacionado à interação do

suporte com os óxido metálico MoO_3 , não havendo, no entanto, alteração na sua estrutura.

Os resultados sugerem que o MoO_3 está bem disperso sobre os suportes uma vez que não foram detectados picos referentes ao MoO_3 . A ausência de picos no DRX indicam que os tamanhos das partículas de MoO_3 encontram-se abaixo do comprimento de detecção de espalhamento de raios-X, isto é, menor do que 3 - 4 nm (ZHANG et al., 2010).

3.2 Análise textural por adsorção de N_2

A Tabela 1, apresenta informações sobre a área superficial, obtidos por meio da análise de BET. Os valores encontrados para área superficial foram próximos à $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Tais valores encontram-se próximos ao obtido por Cambior e colaboradores (1998), o qual corresponde a faixa de $341 - 428 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Após a impregnação dos óxidos metálicos ocorreram reduções na área superficial. Provavelmente, ocorreu, devido à destruição parcial da estrutura do suporte com emprego da temperatura elevada durante a calcinação ($700 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 1: Resultado da área superficial.

	Área superficial (m^2g)
H-BEA	450
Mo/H-BEA	387

3.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 2 apresenta a composição química do H-BEA comercial, após a etapa de impregnação com o MoO_3 .

Tabela 2: Composição química do catalisador Mo/H-BEA.

	SiO_2 (%)	MoO_3 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)
Mo/H-BEA	87,45	9,01	3,23	0,18	0,09

3.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS)

Na Figura 2 estão apresentados as composições químicas semi-quantitativas dos catalisadores H- BEA e Mo/ H-BEA que foram determinadas por espectroscopia de raios x por energia dispersiva.

Através desses resultados, pode-se confirmar a presença do Molibdênio, impregnado na amostra Mo/H-BEA. Observou-se também a

presença dos componentes das zeólitas, como silício, alumínio e oxigênio. Os carbonos identificados nos catalisadores H-BEA e Mo/ H-BEA podem ser devido à presença de impureza no porta amostras ou na síntese do catalisador.

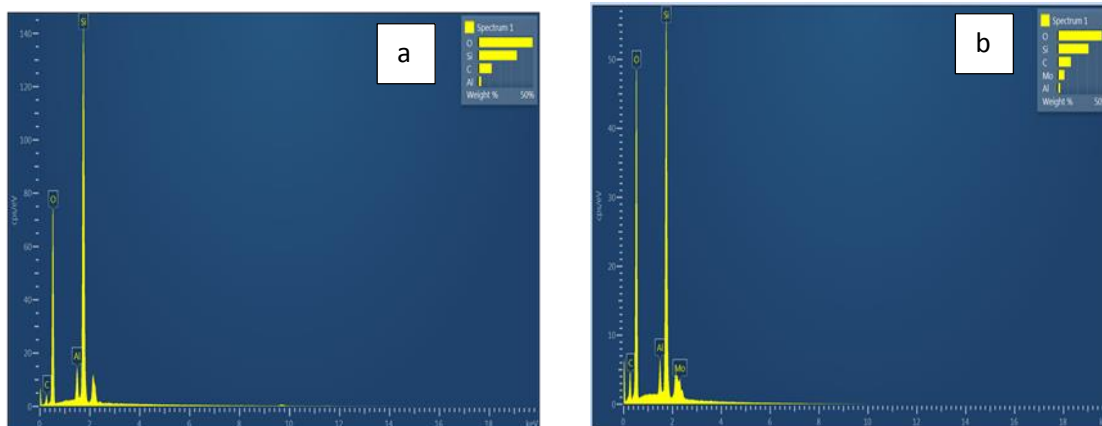


Figura 02: Espectroscopia de energia dispersiva de raio- X : (a) H-BEA comercial e (b) Mo/H-BEA.

3.5 Pirólise flash do ácido láurico

Foi estudada a conversão termocatalítica do ácido láurico por meio da reação de pirólise flash. A reação foi processada a 650 °C para o ácido láurico adsorvido no catalisador Mo/H-BEA.

A Figura 3 apresenta o cromatograma global obtidos entre os tempos de retenção de 0 a 26 minutos, sendo este resultado da pirólise flash do ácido láurico adsorvido sob o catalisador. O teste resultou na formação de olefinas, ácido carboxílicos e ácido residual, sendo maior formação de aromáticos.

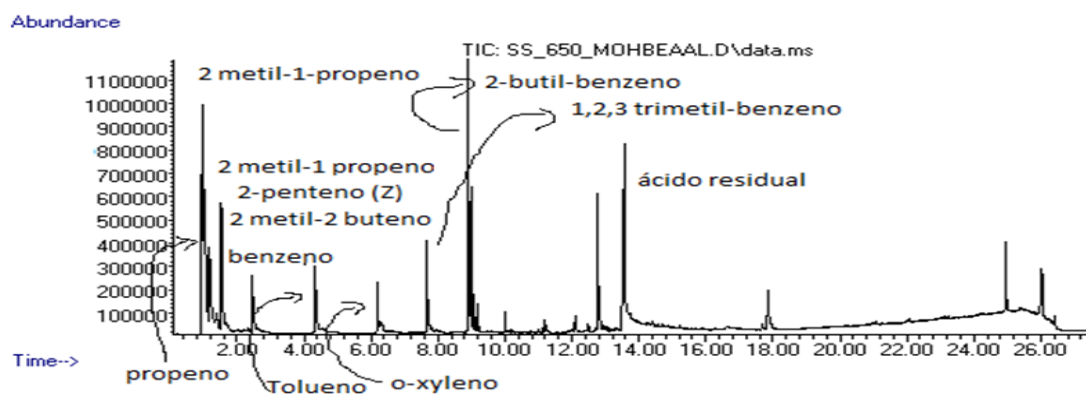


Figura 3: Cromatograma global dos produtos de pirólise flash a 650 0C do ácido láurico adsorvido ao catalisador Mo/H-BEA

A decomposição observada para os compostos graxos, apresentou conformidade com a literatura indicando a desoxigenação como etapa inicial presente na reação. A desoxigenação dos produtos obtidos e seletividade entre as cadeias C₄ a C₁₀ demonstra assim, viabilidade para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis de interesse para combustíveis líquidos.

Além disso, foi confirmado que o método de preparação empregado foi apropriado, indicando a possibilidade de uso desse catalisador em reação para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis.

4. CONCLUSÃO

A partir do que foi observado verificou-se que o suporte utilizado apresenta perfil de difração característico da zeólita Beta com boa cristalinidade sendo adequada a sua utilização como suporte para os catalisadores Mo/H-BEA.

Quanto ao catalisador notou-se que a adição do óxido à zeólita Beta comercial não alterou a sua estrutura, mas ocasionou uma redução em sua cristalinidade.

Na pirolise flash com uso do catalisador Mo/H-BEA adsorvido ao ácido láurico, foram observados produtos como; olefinas, ácido carboxílicos, ácido residual, com maior quantidade de hidrocarbonetos aromáticos.

5. REFERÊNCIAS

ASAKUMA, Y.; MEADA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**. v. 88, p. 786-791, 2009.

CHENG, S.; WEI, L.; MUSTAFA, R. A.; FLETCHER, C.; JAMES, J.; ERIC, B.; DOUGLAS, R. In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst. **Journal of the Energy Institute**, n^o. 91, p. 163-171, 2018.

DIALLO, M.M.; MIJOIN, J.; LAFORGE, S.; POUILLOUX, Y. Preparation of Fe-BEA zeolites by isomorphous substitution for oxidehydration of glycerol to acrylic acid. *Catalysis Communications*. v. 79, p. 58-62, 2016.

JARDINE, J. G.; BARROS, T. D. Agência Embrapa de Educação Tecnológica. **EMBRAPA**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fb123vmz02wx5eo0sawqe3wx8euqg.html>>. Acesso em: 09 de Abril de 2018.

OJHA, D. K.; VINU, R. Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 113, p. 349-359, 2015.

SCHULZKE, T.; CONRAD, S.; WESTERMEYER, J. Fractionation of flash pyrolysis condensates by staged condensation. *Biomass and Bioenergy*. v. 95, p. 287-295, 2016.

TRIANAFYLLIDES, K. S.; LAPPAS, A. A. L.; STÖCKER, M. The role of catalysis for the sustainable production of bio-chemicals. 1 ed, The Netherlands, **Elsevier**, 2013.

XIONG, Z.; WANG, Y.; SHATIR, S.; HASSAN-SYED, S. S. A.; HU, X.; HAN, H.; SU, S.; XU, K.; JIANG, L.; GUO, J.; BERTHOLD, E. E. S.; HU, S.; XIANG, J. Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis. **Energy Conversion and Management**. n^o 163, p. 420-427, 2018.

ZHANG, D.; DUAN, A.; ZHA, Z.; WANG, X.; JIANG, G.; LIU, J.; WANG, C.; JIN, M. Synthesis, characterization and catalytic performance of mesomicroporous material Beta-SBA-15supported NiMo catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Catalysis Today*. v.175, n. 1, p.477-484, 2011.