

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA EM PRESENÇA DE DIFERENTES ZEÓLITAS

Frances R. Santos e José Carlos Netto Ferreira

Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Antiga Rodovia Rio-São Paulo - Km 47 - 23.851-970 - Seropédica - RJ

Stella R. Reis da Costa

Departamento de Tecnologia Química - Instituto de Tecnologia - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Antiga Rodovia Rio-São Paulo - Km 47 - 23.851-970 - Seropédica - RJ

Recebido em 18/4/97; aceito em 20/2/98

CATALYTIC DECOMPOSITION OF SOYBEAN OIL IN THE PRESENCE OF DIFFERENT ZEOLITES. The catalytic decomposition of soybean oil was studied in a fix bed reactor at 673 and 773 K and using amorphous silica-alumina and the zeolites USY, H-Mordenite and H-ZSM-5 as catalysts. Both the selectivity and the catalytic activity were determined by studying the product composition resulting from the chemical reactions. Physicochemical characteristics of the catalysts were obtained by X-ray fluorescence, Fourier Transform infrared spectroscopy, ^{29}Si and ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance and textural analysis. The zeolites USY and H-ZSM-5, showing higher Brönsted acidity, yielded products with higher concentration in aromatic hydrocarbons, whereas with both H-Mordenite and amorphous silica-alumina the main products were paraffins.

Keywords: soybean oil; zeolites; amorphous silica-alumina.

INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais podem ser transformados em misturas de hidrocarbonetos utilizando-se diversos catalisadores, e há vários estudos tentando explorar óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis.¹⁻⁶ O craqueamento térmico ou catalítico destes óleos decompõe inicialmente os ácidos graxos em hidrocarbonetos e o subsequente craqueamento destes hidrocarbonetos é, até certo grau, similar ao do petróleo¹.

Estudos sobre a decomposição de óleos vegetais tais como óleo de milho, amendoim, rícino e jojoba sobre a H-ZSM-5, a temperaturas de 673-773 K, e sob pressão atmosférica, resultaram na obtenção de misturas de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos com pontos de ebulição menor do que 443 K.⁴ Nestes casos, foi alcançado alto grau de conversão em aromáticos BTX (benzeno, tolueno e xilenos). A mistura produzida era similar à produzida na conversão seletiva do metanol em unidades de hidrocarbonetos e constitui uma gasolina de alta qualidade com elevada octanagem.

Também foi relatada a decomposição catalítica do óleo de canola usando H-ZSM-5, utilizando um microrreator de leito fixo a temperatura de 613 a 673 K, tendo sido observado que, a uma conversão de 70-80%, o óleo de canola era convertido a um produto líquido, formado por hidrocarbonetos e contendo 70-80% em peso de aromáticos, e a um produto gasoso, essencialmente parafínico⁵.

Neste trabalho, são mostrados resultados relativos à decomposição catalítica do óleo de soja, utilizando catalisadores com diferentes estruturas zeolíticas, relacionando-se a seletividade e a estabilidade catalítica com as características físico-químicas destes catalisadores.

PARTE EXPERIMENTAL

Métodos Gerais

Fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada em espectrômetro de raios-X PHILLIPS - PW 1407, com tubo gerador de

Cr e detector proporcional de fluxo, controlado por um microprocessador que fornece ao fim da análise a percentagem em peso dos óxidos de sódio, alumínio e silício, bem como a razão sílica-alumina (SAR).

A cristalinidade das amostras foi determinada em difratômetro PHILLIPS com gerador PW 1729 e controlador PW 1710, com detetor proporcional com monocromador de grafite, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) gerada a 40 kV e 40 mA, fenda divergente e anti-espalhamento de 1° e fenda receptora de 2 mm. O difratograma foi obtido entre 9° e 36° (2 θ), com tempo de amostragem de 0,5 segundo.

Para a análise textural, visando a avaliação da área específica, volume microporoso e distribuição dos diâmetros dos poros para os catalisadores, foi empregado um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Pososimetry) modelo 2400 da Micrometrics.

A caracterização dos sítios ácidos dos catalisadores na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro NICOLET 60 SXR, com transformada de Fourier, utilizando-se piridina como molécula sonda. As amostras, em forma de pastilhas, foram tratadas com 4,0 Torr de piridina, a qual se adsorve em sítios ácidos de Brönsted apresentando banda característica em torno de 1550 cm^{-1} , enquanto que a adsorção em sítios de Lewis fornece uma banda na região de 1450 cm^{-1} . A análise dos produtos da reação de decomposição catalítica foi efetuada em espectrofotômetro Perkin-Elmer 1600, também equipado com transformada de Fourier, com as amostras sendo analisadas em forma de filme líquido, utilizando-se cristais de NaCl.

Dados de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al foram obtidos em um espectrômetro VARIAN VXR-300, com rotor de óxido de zircônio operando sob um campo magnético de 7,05 T, enquanto que dados de RMN ^1H foram obtidos em equipamento Bruker AC-200, utilizando CDCl_3 como solvente e tetrametilsilano como referência interna.

Cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massas foi realizada em cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 (coluna HP-1 de 12 metros), acoplado a um espectrômetro de massas Hewlett-Packard 5989-A à temperatura programada de 303 a 473 K.

Catalisadores

Para as reações de decomposição catalítica foram utilizadas as zeólitas USY, obtidas de acordo com os procedimentos descritos na ref. 7, e as amostras comerciais de H-Mordenita e H-ZSM-5. A amostra de Na-SiO₂/Al₂O₃ amorfa (FCC S.A) foi trocada com solução de (NH₄)₂SO₄ (10% p/p), a 340 K, e então calcinada a 773 K durante 3 horas, obtendo-se assim a H-SiO₂/Al₂O₃ (H-SAA).

A caracterização destes catalisadores está apresentada na tabela 1.

A análise por RMN ²⁹Si complementa a análise química global, uma vez que determina a razão Si/Al da rede cristalina. Assim, pode-se identificar os átomos de Al indiretamente, já que eles afetam os átomos de Si que estão na rede. Por outro lado, fluorescência de raios-X inclui todos os Al presentes, isto é, os da rede cristalina, os alumínio extra-rede ou ainda aqueles presentes como impurezas no sistema. Para a sílica-alumina amorfa o espectro de RMN ²⁹Si mostrou um único pico largo na região típica de Si(OAl), característica dos materiais amorfos, não tendo sido possível então a obtenção do valor de SAR da rede para este sólido⁸.

As características texturais dos catalisadores foram obtidas a partir de medidas das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, fornecendo informações acerca das áreas superficial e externa, bem como da porosidade das amostras. Por não se tratar de material cristalino, não foi possível a obtenção de dados relacionados à porosidade e, conseqüentemente, à área externa da sílica-alumina amorfa.

Teste catalítico

Os testes catalíticos foram realizados com uma amostra de óleo de soja comercial, de composição química e propriedades físicas conhecidas⁹.

Todos os experimentos foram conduzidos em um reator tubular de leito fixo, aquecido por um forno elétrico com a temperatura monitorada por um termopar na região do leito catalítico. Os catalisadores, em cada experimento, foram purgados com nitrogênio a 673 K por cerca de 30 min. Então, cerca de 1,0 g de óleo era injetado no topo do reator, durante 1 minuto, passando por 1,5 g de catalisador sob fluxo de nitrogênio. Durante a reação os produtos líquidos eram coletados em um condensador, mergulhado em um banho de resfriamento, localizado abaixo do reator. Ao final de cada corrida, o reator era purgado com nitrogênio durante 15 minutos.

Os produtos líquidos foram analisados por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN ¹H), e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

Os valores apresentados na tabela 2 para a percentagem de produtos resultantes da decomposição catalítica do óleo de soja foram obtidos através do somatório das áreas de integração dos cromatogramas, com a percentagem das faixas descritas sendo determinada através de comparação com cromatograma padrão. Nas condições utilizadas, não foi possível a quantificação dos produtos gasosos.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos catalisadores.

AMOSTRA	SAR ⁽¹⁾				
	FRX	RMN ²⁹ Si	I _B /I _L ⁽²⁾	Vol.Mic. x 10 ⁻² (cm ³ /g)	Área externa (m ² /g)
H-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,76	-	-	-	-
H-Mordenita	13,35	14,4	0,41	19,7	45
H-ZSM-5	38,54	51,0	2,77	11,8	170
USY	5,60	10,8	2,24	30,4	37

⁽¹⁾ Relação Sílica-Alumina;

⁽²⁾ Relação entre a intensidade das bandas no infravermelho relacionadas aos sítios ácidos de Brönsted (I_B) e aos de Lewis (I_L).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por FTIR dos produtos da decomposição do óleo de soja revelou as características dos grupos funcionais destes produtos, observando-se bandas de vibração na região entre 1800-1700 cm⁻¹, correspondentes a compostos carbonilados, e na região próxima a 1600 cm⁻¹, característica de aromáticos, com a presença de compostos aromáticos sendo confirmada pelas análises de RMN ¹H.

Em ambos os casos observou-se que os produtos resultantes de um craqueamento térmico efetivo a 673 K e 773 K são constituídos essencialmente por ácidos carboxílicos. Estas observações foram obtidas a partir das análises dos espectros no infravermelho para o ensaio em branco utilizando-se a silicalita, uma peneira molecular que apresenta poucos centros ácidos por ser constituída por ≈99,5% de SiO₂. Assim, tanto a 673 quanto a 773 K, não foi observada a banda em torno de 1745 cm⁻¹ correspondente à carbonila do éster. Isto indica a ocorrência somente de um craqueamento térmico, que conduziu à formação de ácidos graxos, observado pela banda de carbonila de ácido em torno de 1711 cm⁻¹. Este tipo de craqueamento foi confirmado pelos espectros de RMN ¹H, onde os picos correspondentes ao deslocamento químico dos prótons do carbono ligado ao oxigênio do éster, presentes no espectro do óleo de partida entre 4,0-4,5 ppm, não aparecem nos espectros desta amostra. Por outro lado, nas mesmas condições, os produtos formados por uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos são conseqüência do craqueamento catalítico, uma vez que na presença de catalisadores, tais como a USY, os espectros de IV e RMN, nas diferentes temperaturas, apresentaram compostos formados exclusivamente de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Pelos espectros de RMN ¹H pode-se também observar que os compostos aromáticos obtidos apresentam prótons em diferentes ambientes químicos, uma vez que a multiplicidade dos desdobramentos e a área dos picos sugerem que os hidrocarbonetos aromáticos presentes apresentam diferentes padrões de substituição.

Nas tabelas 2, 3 e 4 estão apresentados os resultados obtidos na análise de CG-EM para os produtos de reação a 673 K e 773 K. A complexidade dos componentes nos cromatogramas do efluente líquido foi resolvida utilizando-se a técnica de espectrometria de massas e, a partir dos espectros obtidos, foi possível a identificação da grande maioria dos componentes dos produtos da reação para cada catalisador.

A mordenita é uma zeólita que, apesar de possuir poros grandes, tem a sua estrutura porosa constituída por canais largos, ligados através de canais mais estreitos que não permitem a difusão da maioria das moléculas¹⁰. Logo, a mordenita é considerada como tendo estrutura porosa unidimensional, o que a torna particularmente sensível ao bloqueio de seus poros ao longo da reação, principalmente pela formação de coque, mesmo que em pequenas quantidades, conduzindo a uma rápida desativação do catalisador. Este fator talvez possa explicar a baixa atividade catalítica apresentada por esta zeólita, expresso pelo menor rendimento percentual em C₅-C₁₂, quando comparado com USY e H-ZSM-5 (Tabela 2).

Na aromatização de hidrocarbonetos alifáticos catalisada por ácidos, na ausência de metais, tanto nafta como cicloparafinas podem ser utilizadas como reagentes de partida, sendo as

Tabela 2. Análise por CG-EM do efluente líquido resultante da decomposição catalítica do óleo de soja.

Amostra (T/ K)	C ₅ -C ₁₂ (faixa gasolina)(%)	>C ₁₂ (%)
H-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (673 K)	40,6	59,4
H-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (773 K)	84,8	15,2
H-Mordenita (673 K)	11,3	88,7
H-Mordenita (773 K)	53,3	46,7
H-ZSM-5 (673 K)	79,2	20,8
H-ZSM-5 (773 K)	67,5	32,5
USY (673 K)	76,3	23,7
USY (773 K)	64,8	35,2

Tabela 3. Composição (%) dos produtos presentes na faixa C₅-C₁₂, resultantes da decomposição catalítica do óleo de soja.

Amostra (T/ K)	Hidrocarbonetos aromáticos	Hidrocarbonetos alifáticos
H-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (673 K)	-	40,6
H-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (773 K)	20,9	63,9
H-Mordenita (673 K)	5,7	5,6
H-Mordenita (773 K)	31,9	21,4
H-ZSM-5 (673 K)	73,7	6,1
H-ZSM-5 (773 K)	59,4	8,1
USY (673 K)	76,3	-
USY (773 K)	56,7	8,1

Tabela 4. Distribuição (%) de produtos na faixa C₅-C₁₂, resultantes da decomposição catalítica do óleo de soja.

Amostra (T/K)	alcanos	olefinas	BTX ⁽¹⁾	outros aromáticos ⁽²⁾
H-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (673 K)	46,6	53,4	-	-
H-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (773 K)	51,8	8,8	4,0	36,4
H-Mordenita (673 K)	19,7	29,5	16,4	34,4
H-Mordenita (773 K)	21,2	21,6	17,2	40,0
H-ZSM-5 (673 K)	-	4,8	45,2	50
H-ZSM-5 (773 K)	4,0	5,6	19,0	71,4
USY (673 K)	-	-	33,7	66,3
USY (773 K)	1,2	2,2	20,8	75,8

⁽¹⁾BTX= mistura de benzeno, tolueno e xilenos

⁽²⁾outros aromáticos: *orto*-, *meta*-, *para*-metiletilbenzeno, propilbenzenos, butilbenzenos, etc.

olefinas os intermediários chave da reação¹¹. Elas podem ser usadas como alimentadores do processo ou produzidas *in situ* através do craqueamento, não somente de parafinas, mas de uma grande variedade de outros compostos tais como terpenos, óleo de milho ou álcoois (heptanol).

Metanol é a carga no processo comercial MTG, de conversão de metanol em gasolina, no qual as olefinas são também os intermediários chave. Neste processo, a transferência de hidrogênio desempenha um papel chave na aromatização das olefinas¹². O estudo da reação de transferência de hidrogênio sobre a zeólita Y ultraestabilizada (USY) durante o craqueamento do gasóleo mostrou que, além da quebra das ligações C-C, outras reações podem ocorrer¹³. Estas reações é que vão, em alguns casos, determinar a qualidade da gasolina. A transferência de hidrogênio é uma delas, sendo, por exemplo, responsável pela saturação de olefinas, provavelmente através de reações do tipo mostrado na equação 1.



Para essa aromatização catalisada, a H-ZSM-5 classificada

como uma zeólita de poros médios, ou uma de poros maiores, como a USY¹⁴, são mais efetivas, enquanto que H-mordenita ou sílica-alumina amorfa (H-SAA) dão um baixo rendimento de aromáticos devido à rápida formação de coque (tabela 4). Sílica-alumina amorfa tem sido usada como catalisador ácido para reações em escala industrial, tais como craqueamento catalítico, isomerização e alquilação de hidrocarbonetos. Embora as zeólitas tenham substituído os catalisadores amorfos, a sílica-alumina amorfa ainda é amplamente utilizada como matriz principal em catalisadores de craqueamento catalítico fluidizado¹⁵. Entretanto, a estrutura amorfa e a baixa área específica apresentadas pela H-SAA conduziram a um produto rico em parafinas, indicando um baixo desempenho catalítico frente à reação desejada.

O estudo da conversão de compostos alifáticos em aromáticos é de considerável importância teórica e industrial. Os aromáticos mais importantes, isto é, benzeno, tolueno e xilenos (BTX), são sintetizados através da ciclização de parafinas e olefinas¹⁶. Na tabela 4, além da formação de BTX, pode-se observar uma maior formação de outros aromáticos, tais como *orto*-, *meta*- e *para*-metiletilbenzeno, propilbenzenos e butilbenzenos, entre outros, demonstrando que nas condições utilizadas há o favorecimento de produtos resultantes de mono- e dialquilação no anel aromático, não havendo, portanto, uma seletividade significativa na faixa do BTX.

Pode-se observar pela figura 1 que uma maior presença de sítios ácidos de Brønsted, como no caso de H-ZSM-5 e USY, conduz a um produto rico em compostos aromáticos. Resultado similar foi obtido previamente no estudo da aromatização de metanol sobre H-ZSM-5¹⁷. A razão I_B/I_L para H-SAA não foi incluída nesta figura uma vez que não foi possível o cálculo da relação I_B/I_L a partir de seu espectro no infravermelho, que se apresentou mal resolvido. A relação entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos em torno de 0,3 (obtida da tabela 3) apresentada por este catalisador a 773 K, justifica a sua substituição por zeólitas, nos processos catalíticos, quando se procura uma melhor seletividade em aromáticos na faixa da gasolina.

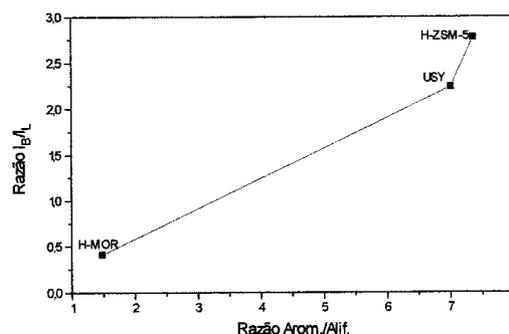


Figura 1. Influência da acidez na distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de soja

Outra característica observada para se explicar os resultados anteriores foi a densidade de sítios ácidos apresentadas pelos catalisadores (Figura 2). Os sítios ácidos de Brønsted das zeólitas estão relacionados diretamente aos hidrogênios de compensação ligados a cada tetraedro de alumínio. Altos valores de SAR ou seja, poucos átomos de alumínio, indicam uma baixa densidade de sítios ácidos, porém mais fortes, porque o ambiente químico gerado pelo maior número de tetraedros de silício em torno propicia este comportamento¹⁴. A H-ZSM-5, apesar de apresentar uma baixa densidade de sítios ácidos (Tabela 1), exibiu um comportamento, quanto à relação entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, semelhante à USY, que apresentou uma SAR cerca de 7 vezes menor, mostrando que a característica ácida intrínseca de cada zeólita não influencia os resultados da reação.

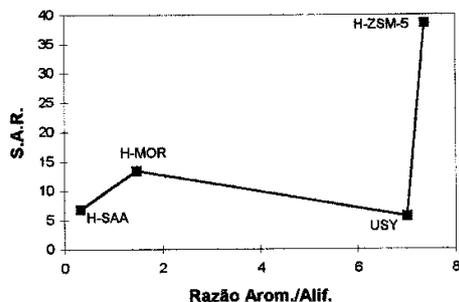


Figura 2. Distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de soja com relação à SAR global

O estudo da reação de transferência de hidrogênio sobre USY, durante o craqueamento do gasóleo, mostrou que um dos fatores que a controla é a densidade de sítios ácidos de Brønsted, ou seja, a densidade de átomos de alumínio presentes no catalisador¹². Neste caso, para altos valores de SAR haveria uma tendência para a diminuição das reações de transferência de hidrogênio, favorecendo as reações de craqueamento. Este comportamento pode ser explicado em termos da capacidade de adsorção apresentada pelas zeólitas, que diminui com o aumento da SAR¹³. Na decomposição do óleo de soja a zeólita H-ZSM-5 pode ter apresentado uma capacidade de adsorção menor, o que promoveu uma diminuição das reações bimoleculares, apresentando uma porcentagem de aromáticos menor do que a esperada. Os valores obtidos da análise textural (Tabela 1), associados aos dados apresentados nas análises dos produtos, apontam para uma reação de aromatização ocorrendo preferencialmente na superfície externa dos catalisadores (Figuras 3 e 4).

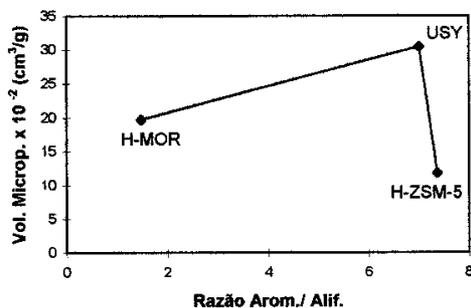


Figura 3. Distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de soja com relação ao volume microporoso dos catalisadores

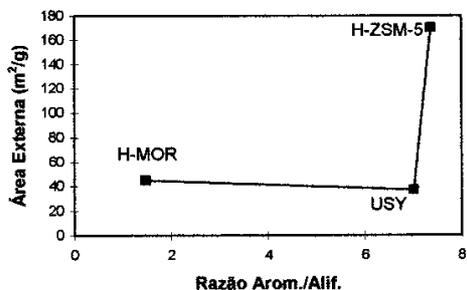


Figura 4. Distribuição dos produtos da reação de decomposição catalítica do óleo de soja com relação à área externa.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a degradação térmica do óleo de soja conduz à formação de ácidos carboxílicos como um dos produtos primários presentes na mistura reacional. Por outro lado, na presença de catalisadores zeolíticos tais como USY e H-ZSM-5, pode-se observar a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

Relacionando-se as propriedades físico-químicas dos catalisadores com a distribuição dos produtos, pode-se estabelecer que a distribuição e a natureza dos sítios ácidos nas zeólitas influenciaram na distribuição dos produtos, observando-se que a predominância da acidez de Brønsted apresentada por USY e H-ZSM-5 conduziu a produtos compostos essencialmente de hidrocarbonetos aromáticos.

A formação deste tipo de produtos parece estar também relacionada à capacidade de adsorção apresentada pelos sólidos testados, uma vez que há uma semelhança significativa no desempenho catalítico de zeólitas com densidades de sítios ácidos de Brønsted tão distintas, como é o caso de USY e H-ZSM-5.

Finalmente, a composição dos produtos como uma função dos valores obtidos nas análises texturais sugere que a reação de aromatização deve ocorrer preferencialmente na superfície externa destes catalisadores.

REFERÊNCIAS

- Chang, C. C.; Wan, S. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1942**, 39, 1543.
- Gusmão da Silva, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Frety, R.; *Catal. Today* **1989**, 5, 533.
- Rocha Filho, G. N.; Bentes, M. H. S.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, 69, 265.
- Weisz, P. B.; Haag, W. O.; Rodewald, P. G.; *Science* **1979**, 206, 57.
- Prasad, Y. S.; Bakhshi, N. N.; Eager, R. L.; Mathews, J. F.; Skahaguine, S.; Mahay, A. (Eds.), *Catalysis on the Energy Scene*. Elsevier Sci. Pbl. B. V. Amsterdam 1984, p.85.
- Gusmão da Silva, J.; Tese de Doutorado, Université Paris 6, 1986.
- Vitor Sobrinho, E.; Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1993.
- Engelhardt, G.; *Solid State NMR Spectroscopy Applied to Zeolite*. In: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Bekkun, H. V. et al. (editors), Elsevier 1991, p. 285.
- Hartman, L.; Esteves, W.; *Tecnologia de Óleos e Gorduras*. S. I. C., SP, 1982.
- Fernandes, L. D.; Tese de Mestrado, COPPE-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
- Kwak, B. S.; Sachtler, W. M. H.; Haag, W. O.; *J. Catal.* **1994**, 149, 465.
- Lukyanov, O. B.; *J. Catal.* **1994**, 145, 54.
- Corma, A.; Faraldos, M.; Martínez, A.; Mifsud, A.; *J. Catal.* **1990**, 122, 230.
- Gianetto, G., *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. EdIT, Caracas, 1990.
- Tittenson, J. G.; Gorte, R. J.; Chapman, D. M.; *J. Catal.* **1992**, 138, 714.
- Chen, N. Y.; Yan, T. Y.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, 25, 151.
- Chang, C.; Chu, C. T. W.; Socha, R. F.; *J. Catal.* **1984**, 86, 89.