

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento e aplicação de catalisadores nanoestruturados de (Ni-Mo)AlOOH- γ para produção de bio-óleo a partir da pirólise catalítica de pinus.

AUTORES:

Pedro Augusto Machado Vitor^{1*}, Tailane Hauschild¹, Tania Maria Basegio¹,
Carlos Pérez Bergmann¹
*pedroaugusto89@hotmail.com

INSTITUIÇÃO:

¹Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER),
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Desenvolvimento e aplicação de catalisadores nanoestruturados de (Ni-Mo)AlOOH- γ para produção de bio-óleo a partir da pirólise catalítica de pinus.

Resumo

Materiais catalisadores à base dos metais Níquel e Molibdênio têm demonstrado eficiência na otimização de produtos combustíveis alternativos em processos de decomposição térmica, como pirólise. Este trabalho estuda o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados de óxidos de Ni-Mo suportados em esferas de boehmita (AlOOH- γ) e sua aplicação em experimentos de pirólise catalítica de biomassa de pinus. Os metais Ni e Mo foram impregnados via imersão líquida com precursores de sais, sendo avaliadas as condições de tempo de imersão, concentração molar, secagem e tratamento térmico. Análises de DRX e de MEV-EDS confirmaram a formação de nanoestruturas cristalinas de óxidos metálicos (NiO e MoO₃) e sua adesão ao suporte. Os catalisadores (Ni-Mo)AlOOH- γ foram empregados em testes de pirólise em escala de bancada, em bateladas de suportes puros e misturados. O bio-óleo obtido na pirólise catalítica foi caracterizado e analisado a influência dos catalisadores. Foram examinados o rendimento das frações líquidas (leve e pesada) e, pelo método de titulação Karl Fisher, o teor de água em cada fração. Para análise dos grupos funcionais presentes de cada fração foi utilizada a espectroscopia de infravermelho (FTIR). O uso de catalisadores (Ni-Mo)AlOOH- γ indicam efeitos de craqueamento e desidratação no óleo obtido no processo de pirólise estudado, permitindo um aumento de mais de 10% no rendimento da fração pesada e a diminuição em mais de 30% do seu teor de umidade.

Palavras-chave: pirólise catalítica, catalisador suportado, bio-óleo, catalisadores de níquel e molibdênio, impregnação por imersão.

Abstract

Nickel and Molybdenum-based catalyst materials have demonstrated efficiency in the optimization of alternative fuel products in thermal decomposition processes, such as pyrolysis. This work studies the development of nanostructured Ni-Mo oxide catalysts supported on boehmite spheres (AlOOH- γ) and their application in catalytic pyrolysis experiments of pine biomass. The Ni and Mo metals were impregnated via liquid immersion with salt precursors, and the conditions of immersion time, molar concentration, drying and heat treatment were evaluated. XRD and SEM-EDS analyses confirmed the formation of crystalline nanostructures of metal oxides (NiO and MoO₃) and their adhesion to the support. The (Ni-Mo)AlOOH- γ catalysts were used in bench-scale pyrolysis tests in batches of pure and mixed supports. The bio-oil obtained in the catalytic pyrolysis was characterized and the influence of the catalysts was analyzed. The yield of the liquid fractions (light and heavy) and, by the Karl Fisher titration method, the water content in each fraction were examined. Infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze the functional groups present in each fraction. The use of (Ni-Mo)AlOOH- γ catalysts indicated cracking and dehydration effects in the oil obtained in the pyrolysis process studied, allowing an increase of more than 10% in the yield of the heavy fraction and a decrease of more than 30% in its moisture content.

Keywords: catalytic pyrolysis, supported catalyst, bio-oil, nickel and molybdenum catalysts, immersion impregnation.

Introdução

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para a conversão de biomassa em combustíveis alternativos. Entre essas tecnologias, a pirólise catalítica de biomassa emerge como uma abordagem promissora para a produção de bio-óleo, um combustível renovável que pode substituir os combustíveis fósseis. Materiais catalisadores desempenham um papel crucial nesse processo, uma vez que influenciam a eficiência e a qualidade do bio-óleo produzido. Entre os catalisadores mais promissores para a pirólise catalítica, destacam-se aqueles à base de níquel e molibdênio [1,2]. O níquel, conhecido por sua excelente atividade catalítica, e o molibdênio, com suas propriedades únicas de modificação da reatividade dos hidrocarbonetos, oferecem uma combinação eficaz para melhorar a conversão da biomassa em bio-óleo. Estudos recentes mostram que a adição de níquel e molibdênio em diferentes formas e proporções pode otimizar a produção de bio-óleo ao promover reações químicas específicas durante a pirólise, resultando em um produto com características desejáveis como maior estabilidade térmica e menor conteúdo de compostos indesejáveis. Esses catalisadores não só aumentam a eficiência do processo, mas também permitem a obtenção de bio-óleos com maior potencial de aplicação como combustíveis alternativos sustentáveis. Assim, este trabalho se propõe a investigar a combinação de níquel e molibdênio como materiais catalisadores na pirólise de biomassa, contribuindo para a criação de soluções mais verdes e economicamente viáveis para o futuro energético.

Metodologia

Os catalisadores suportados à base Ni e Mo foram sintetizados via impregnação por imersão e posteriormente tratados termicamente, como indicado pela Figura 1. Foram utilizados como materiais de partida o nitrato de níquel hexahidratado e o molibdato de amônio como fontes dos metais níquel e molibdênio, respectivamente, e esferas porosas de óxido de alumínio (boehmita / $\text{AlOOH-}\gamma$) como suporte. Foram estudados diferentes tempos de imersão e diferentes concentrações de soluções de Ni, Mo e misto Ni+Mo. Inicialmente foram estimados os níveis de saturação do suporte para diferentes frações molares de diluição dos sais utilizados. Os reagentes foram diluídos em água MilliQ e os suportes ficaram imersos por um tempo de 48 h sem agitação. Em seguida, os conjuntos foram secos por 24 h em estufa a 90 °C e posteriormente tratados termicamente em forno mufla em 600 °C por 2 h.

A temperatura e o tempo de queima foram definidos após análise termogravimétrica, do catalisador ainda verde, e análises da variação da área superficial com a temperatura. A Figura 2 (a) apresenta a curva de perda de massa percentual em função da temperatura, apontando uma estabilidade a partir da temperatura de 600 °C, com uma redução mássica de aproximadamente de 18% para os suportes impregnados com Mo e cerca de 36% com o Ni. A Figura 2 (b) mostra que para a temperatura de 600 °C e por 2 h de queima, houve a manutenção de mais de 85% da área superficial do suporte, o que é significativamente considerável para o uso enquanto material catalítico.

Os catalisadores foram caracterizados quanto às suas composições químicas, estruturais e morfológicas. Para tanto foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização: Microscopia Eletrônica de Varredura associada a Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS), Difração de Raios X (DRX) e análise da área superficial pelo método BET. A reação experimental de pirólise catalítica ocorreu em reator de leito fixo vertical em escala de bancada, que compreende o carregamento do reator de pirólise (tubo de quartzo) com 25 g de biomassa de pinus seca em estufa, e 5

g de catalisador suportado (20% em massa de catalisador relativamente à massa da carga de biomassa). O catalisador foi posicionado na passagem dos vapores de pirólise e foi utilizado um conjunto de borbulhadores submersos em um banho frio para promover a condensação dos vapores de pirólise e recolha de bio-óleo.

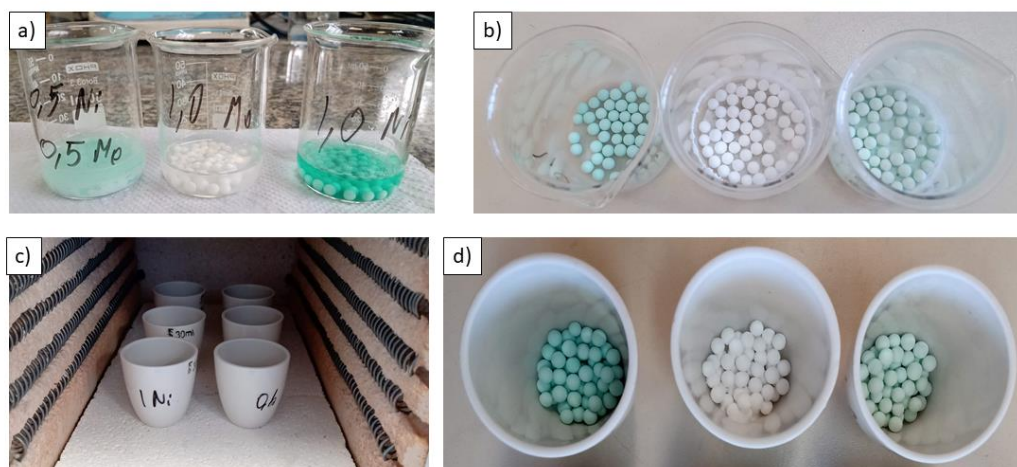


Figura 1 - (a) Impregnação em imersão das soluções dos precursores de Ni e Mo nos suportes (48 h); (b) Período de secagem (24 h em estufa a 90 °C); (c) Tratamento térmico dos catalisadores suportados; (d) Catalisadores de níquel e molibdênio suportados em esferas de boehmita.

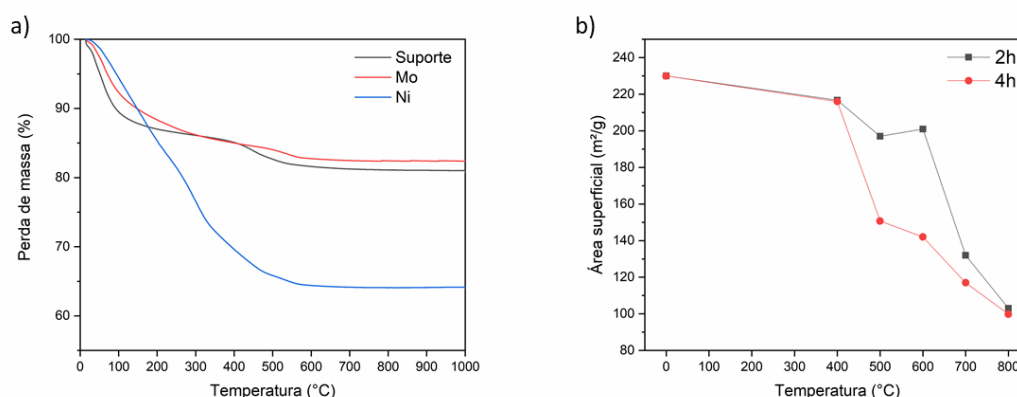


Figura 2 – (a) Análise termogravimétrica dos catalisadores (Ni e Mo) e do suporte puro; (b) Variação da área superficial do suporte em função da temperatura para 2 h e 4 h.

Resultados e Discussão

Após a definição dos parâmetros de impregnação e tratamento térmico, os catalisadores foram caracterizados e submetidos à ensaios de pirólise catalítica com biomassa de pinus. Difrátogramas de Raios-X confirmaram a presença das fases óxidas NiO e MoO₃ impregnadas em suportes de fase

boehmita (Figura 3a). O tamanho médio dos cristalitos foi estimado via Debye-Scherrer, indicando a natureza nanométrica das estruturas. Análises de MEV-EDS também confirmaram a presença dos metais de interesse nos catalisadores suportados (Figura 3d). Foi possível encontrar percentuais de concentração em torno de 46% de Ni e até 92% de Mo para as amostras impregnadas. Na Figura 3b é possível observar uma estabilidade da superfície para as amostras com somente Ni e Mo, porém as amostras mistas de Ni+Mo não apresentaram adesão satisfatória, com indícios de deslocamento. Assim, optou-se por descartar tal produção mista e trabalhar com a mistura entre os dois catalisadores. A Figura 3c mostra a superfície do catalisador de impregnado com Mo, com estruturas características de nanoplates de Mo-O.

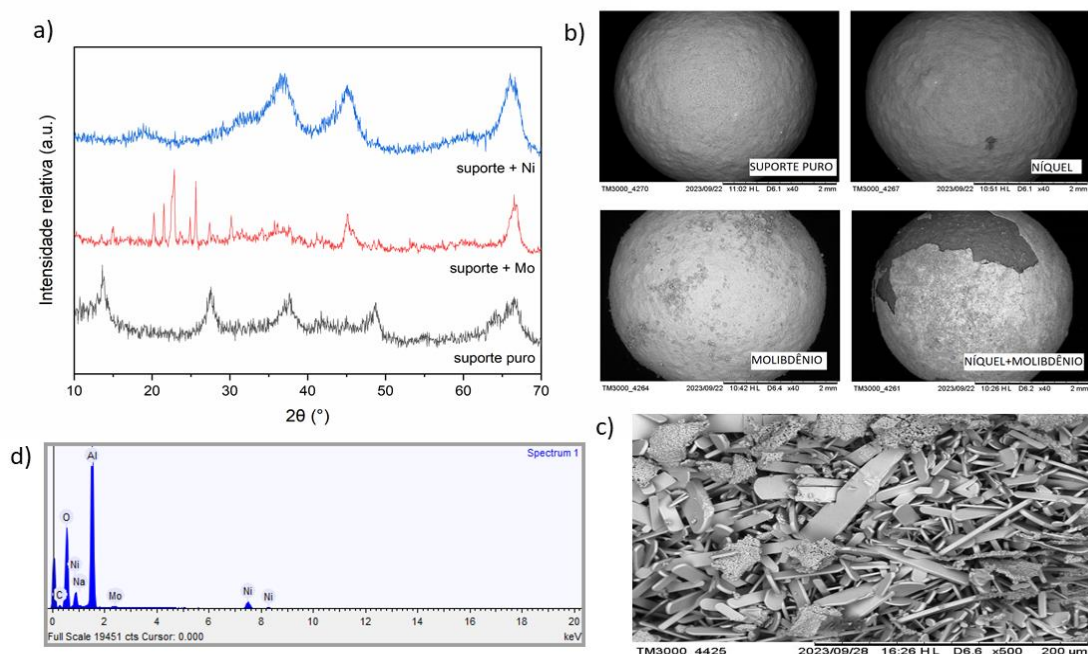


Figura 3 - no sentido horário: (a) Difratoograma de Raios-X dos catalisadores (Ni e Mo) e do suporte puro; (b) Imagens de MEV-EDS dos catalisadores impregnados e do suporte puro; (c) Imagem MEV-EDS da superfície do catalisador impregnado com nanoplates de Mo-O; (d) EDS dos catalisadores de Ni-Mo.

Na etapa seguinte do trabalho, os catalisadores suportados foram então aplicados no processo de pirólise catalítica de biomassa de pinus, em parâmetros pré-estabelecidos de tempo e temperaturas de reação (28 min no patamar de 550 °C). Foram realizadas bateladas com os catalisadores (Ni e Mo) separados, misturados (Figura 4a) e somente com o suporte não impregnado (nomeado aqui apenas como suporte). O produto líquido gerado (bio-óleo) foi fracionado em partes leve e pesada e seguido de caracterizações. Foram realizadas análises do tipo elementar, da proporção de água (método Karl Fisher) e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de ambas as frações leve e pesada do bio-óleo adquirido. As Figura 4b e 4c mostram a etapa de condensação dos vapores de pirólise e o produto final formado no final do experimento, respectivamente. A Figura 4d mostra os catalisadores já envenenados após a pirolise.

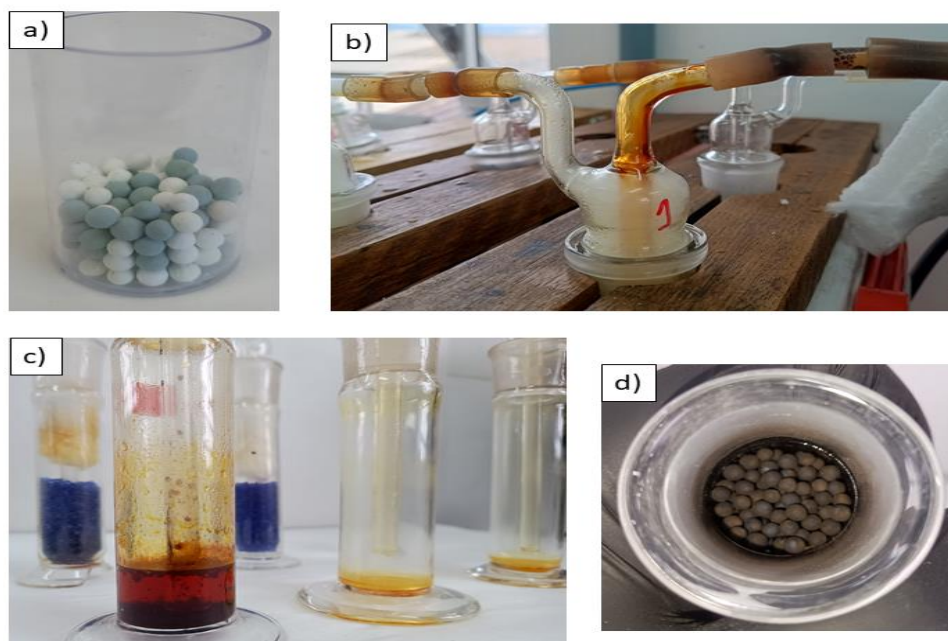


Figura 4 – (a) catalisadores de Ni e Mo misturados; (b) Processo de condensação dos vapores de pirólise; (c) Produto líquido do processo de pirólise; (d) Catalisadores após pirólise.

Como observado na Figura 5a, o uso de catalisadores tende a aumentar o rendimento da fração pesada (FP), nos experimentos realizados, o que é importante uma vez que é nesta fração que se encontram os compostos orgânicos com maior potencial energético. O catalisador impregnado com Ni obteve um aumento de mais de 10% na FP quando comparado nas bateladas sem catálise. Pelo método de titulação Karl Fisher foi possível medir e observar a diminuição do conteúdo de água presente em ambas as frações (FP e FL) com o uso dos catalisadores (Figura 5b). A aplicação do catalisador impregnado com Ni diminuiu em mais de 30% o teor de umidade quando comparado à pirólise sem catálise.

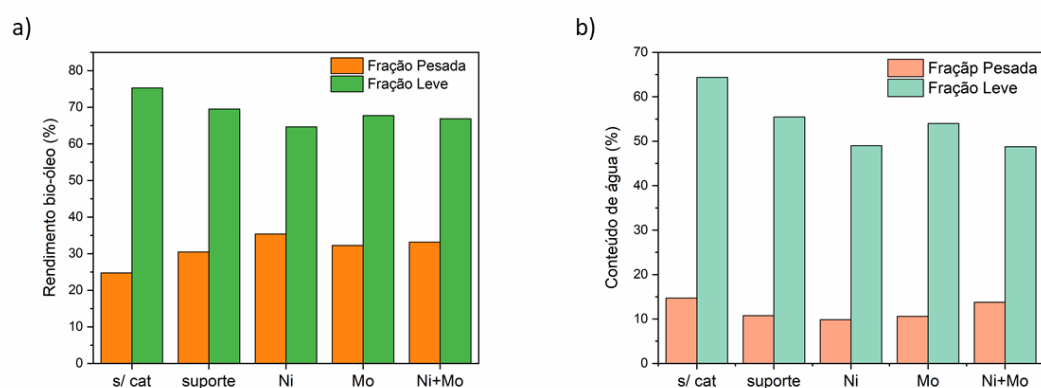


Figura 5 – (a) Rendimento percentual da fração pesada (FP) e da fração leve (FL) dos bio-óleo produzidos; (b) Conteúdo de água (via titulação de Karl Fischer)

As análises iniciais dos bio-óleos produzidos via pirólise catalítica indicaram tendências positivas quando o uso de catalisadores, como a diminuição da proporção de água e aumento das reações de craqueamento (Figura 6). Os ensaios de FTIR para a fração pesada (FP) apresentaram diferentes perfis entre os picos de hidrocarbonetos das frações pesadas com e sem o uso de catalisadores (Ni e Mo suportados). Com o uso de catalisadores é possível observar a variação da intensidade relativa dos picos e a presença de novos picos, indicando a formação/quebra de hidrocarbonetos mais leves, o que é um dos principais objetivos deste trabalho. O pico observado no comprimento de onda de 750 cm^{-1} pode ser relacionado à presença de olefinas, o que é esperado para bio-óleos. Por sua vez, a existência do pico na banda de 1037 cm^{-1} é característica da presença de álcoois e éteres, e picos próximos à 1460 cm^{-1} é atribuída às deformações assimétricas dos grupos metileno (CH_2) e metil (CH_3), indicando a presença de alcanos. Em 1263 cm^{-1} , são observados picos intimamente relacionados à existência de ésteres nas amostras, sendo este um dos grupos funcionais mais expressivos na composição de bio-óleos de origem vegetal [3,4]. Assim como o pico em 1378 cm^{-1} , o pico em 1517 cm^{-1} aponta para a possibilidade de existência de alcanos nos bio-óleos em concentração considerável.

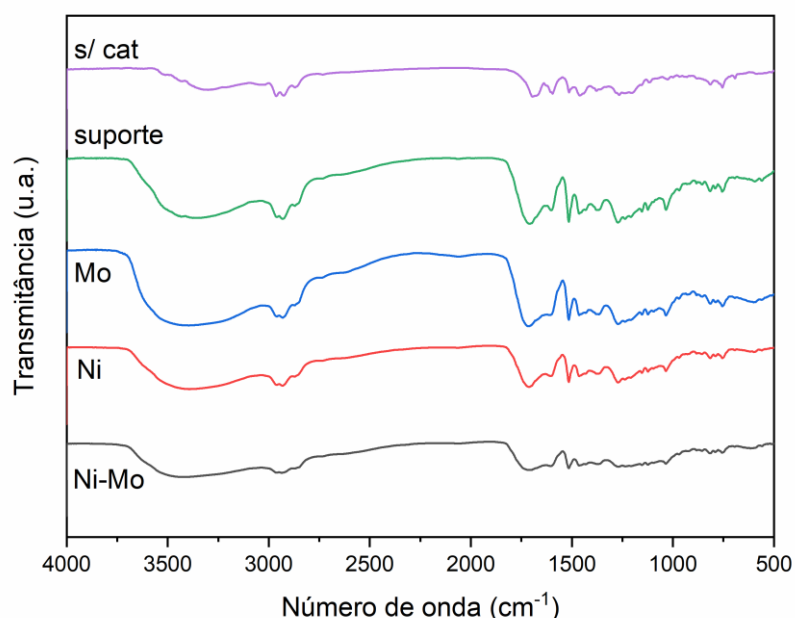


Figura 6 – FTIR da fração pesada (FP) do bio-óleo sem e com o uso de catalisadores suportados (Ni-Mo)

A próxima fase deste trabalho inclui a avaliação do desempenho do catalisador sustentado em reator de pirólise tipo Auger na escala protótipo. Os resultados a serem obtidos neste protótipo permitirão compreender e avaliar a influência dos catalisadores a base de Ni e Mo sobre a qualidade do bio-óleo, propriedades dos gases permanentes e eficiência energética do processo de pirólise.

Conclusões

Foram desenvolvidos catalisadores nanoestruturados à base de níquel e molibdênio, suportados em esferas porosas de óxido de alumínio (boehmita), pelo método de impregnação por imersão. Caracterizações de DRX e MEV-EDS confirmaram a formação e a aderência das fases óxidas NiO e MoO₃ na superfície dos suportes. Tais catalisadores confirmaram o seu potencial na melhoria da eficiência energética do bio-óleo produzido, favorecendo a formação de produtos com compostos mais craqueados e menor fração de água. O uso de tais catalisadores suportados (Ni-Mo)AlOOH- γ permitiu um aumento de mais de 10% no rendimento da fração pesada e a diminuição em mais de 30% do seu teor de umidade, se apresentando assim como alternativa para o aumento da eficiência energética em combustíveis alternativos.

Agradecimentos

Pelo apoio financeiro ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH - ANP, projeto “Novas tecnologias ensino à eficiência energética no setor de petróleo, gás e biocombustíveis”, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319.

Referências Bibliográficas

- [1] T.G. Ambaye, M. Vaccari, A. Bonilla-Petriciolet, S. Prasad, E.D. van Hullebusch, S. Rtimi, Emerging technologies for biofuel production: A critical review on recent progress, challenges and perspectives, *J. Environ. Manage.* 290 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112627>.
- [2] R. Alizadeh, P.D. Lund, L. Soltanisehat, Outlook on biofuels in future studies: A systematic literature review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 134 (2020) 110326. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110326>.
- [3] R. Basilakis, R.M. Carangelo, M.A. Wójtowicz, TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis, *Fuel*. 80 (2001) 1765–1786. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00061-8).
- [4] W. Jin, D. Shen, Q. Liu, R. Xiao, Evaluation of the co-pyrolysis of lignin with plastic polymers by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Polym. Degrad. Stab.* 133 (2016) 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.001>.