

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DE ÓLEO DE SOJA SOBRE MATERIAL MESOPOROSO TIPO MCM-41

AUTORES:

Gicélia Rodrigues^{1,*}, Alexsandra R. Nascimento¹, Anne M. G. P. de Souza², Marcelo J. B. Souza^{1,*}

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe, Laboratório de Catálise (LABCAT), ¹Departamento de Engenharia Química, ²Departamento de Química, Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”, Rosa Elze, São Cristóvão-SE, Brasil, CEP: 49100-000.*E-mail: gicelia_2@yahoo.com.br, marcelojbs@yahoo.com.br.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas o documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Decomposição térmica e catalítica de óleo de soja sobre material mesoporoso tipo MCM-41

Abstract

The present work studies the decomposition of soy oil through catalytic pyrolysis seeking to the biofuels production. A comparative study between the thermal and the catalytic pyrolysis of soy oil, on a mesoporous catalyst, it was accomplished with the objective of to study the influence of the catalyst in the conversion taxes and in the activation energy of this reactions. Like this, they were dear the best temperature conditions and time for obtaining of a certain degree of thermal and catalytic conversion of the soy oil.

Introdução

Visando-se obter novas fontes de combustíveis renováveis e diminuir o impacto que os combustíveis oriundos de petróleo causam ao meio ambiente, têm sido feitos investimentos em tecnologias de produção e transformação de recursos renováveis para a produção de biocombustíveis. Essas tecnologias vêm crescendo e se aperfeiçoando constantemente e novas rotas têm sido estudadas. O presente trabalho estuda a decomposição de óleo de soja via pirólise catalítica visando a produção de biocombustíveis. Um estudo comparativo entre a pirólise térmica e a pirólise catalítica de óleo de soja, sobre um catalisador mesoporoso, foi realizado com o objetivo de estudar a influência desse catalisador nas taxas de conversão e na energia de ativação dessas reações. Assim, foram estimadas as melhores condições de temperatura e tempo para obtenção de um determinado grau de conversão térmica e catalítica do óleo de soja.

Metodologia

A peneira molecular mesoporosa AlMCM-41 (Beck et al., 1992) foi sintetizada pelo método hidrotérmico partindo de procedimento experimental adaptado das sínteses de Araujo e Jaroniec (2000). O material foi caracterizado por difração de raios-X (Shimadzu XRD 6000) e adsorção de nitrogênio (NOVA 1200). Os ensaios de pirólise térmica e catalítica do óleo de soja foram realizados em uma termobalança com forno horizontal modelo TA/SDTA 9451 da Mettler. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo-se as amostras de óleo de soja e óleo de soja + AlMCM-41 (razão 1:4 em massa de AlMCM-41/óleo de soja), partindo da temperatura ambiente até 900°C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, em diferentes taxa de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Para cada ensaio foi utilizado um cadinho de alumina contendo AlMCM-41 e óleo de soja para uma massa total de 10 mg. O tratamento cinético referente aos dados de perda de massa do óleo de soja puro e óleo de soja com AlMCM-41, foi realizado utilizando as curvas termogravimétricas obtidas nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹ com o software STAR da Mettler, obtendo assim as curvas de isoconversão e da energia de ativação aparente. O modelo cinético assume que para uma dada conversão, a variação da conversão com a temperatura e energia de ativação aparente são constantes. A energia de ativação aparente das reações foram determinadas através do Model-free Kinetics (Vyazovkin et al, 1992)

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[\frac{R \cdot k_0}{E_{\alpha} \cdot g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R} \frac{1}{T_{\alpha}}$$

Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2, mostram respectivamente o Difratoograma de raios-X do AlMCM-41 e as curvas relativas a isoterma de adsorção e distribuição de poros. Pelas análises pode-se constatar que o AlMCM-41 sintetizado apresenta alto grau de ordenação hexagonal (Beck et al., 1992). As curvas termogravimétricas do óleo de soja puro, óleo de soja mais AlMCM-41 são mostradas nas Figuras 3 e 4. Verificou-se experimentalmente que menores taxas provocaram um descolamento das curvas TG para menores temperaturas. Este fato foi observado tanto para a degradação de óleo de soja puro, quanto para a degradação de óleo de soja em presença de AlMCM-41. Este evento pode ter ocorrido provavelmente devido ao fato de que na taxa de aquecimento mais baixa, a distribuição de calor é mais efetiva. Assim, mais facilmente a mistura (catalisador + óleo) atinge uma temperatura de equilíbrio e o óleo é degradado e volatilizado mais rapidamente.

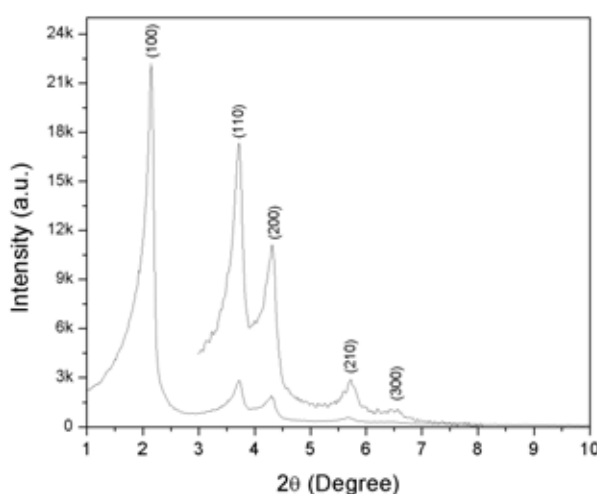


Figura 1. Difratoograma de raios-X para a amostra de AlMCM-41.

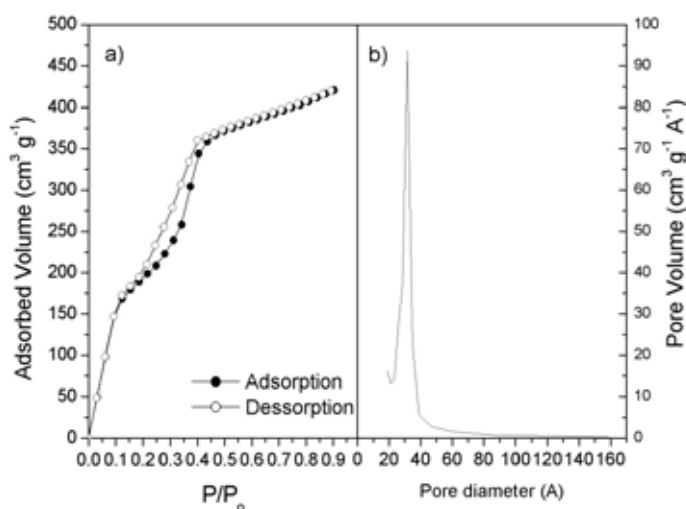


Figura 2. isoterma de adsorção de nitrogênio (esquerda) e curva de distribuição de poros (direita) para o AlMCM-41.

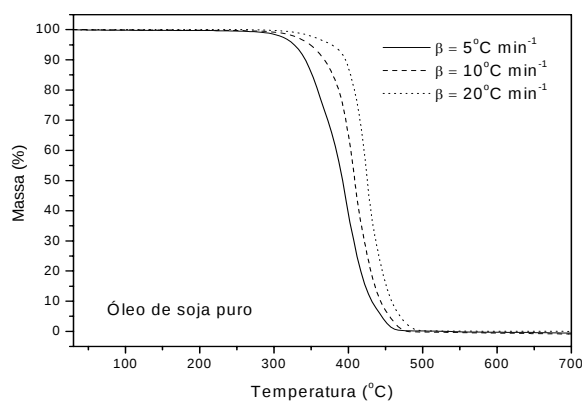


Figura 3. Curvas TG para o óleo de soja puro em diferentes taxas de aquecimento.

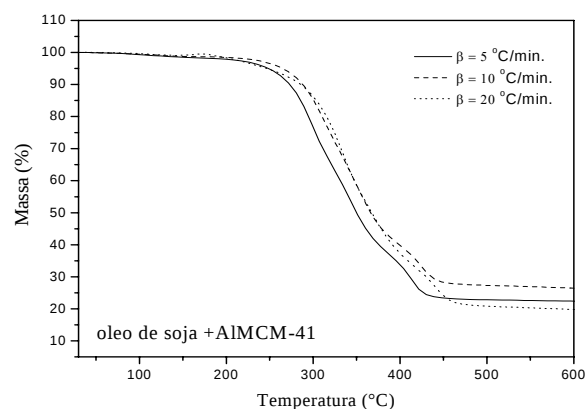


Figura 4 Curva TG para o óleo de soja + AlMCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

As Figuras 5 e 6 mostram as curvas termogravimétricas derivada do óleo de soja puro e óleo de soja mais AlMCM-41, respectivamente. Comparando-se as curvas DTG do óleo de soja puro com as DTG do óleo de soja mais AlMCM-41, observa-se uma ligeira perda de massa em temperaturas relativamente baixas (em torno de 100 °C) o que pode ser explicado pela evaporação de moléculas de água fisissorvida na estrutura do AlMCM-41. Também nota-se que com a presença do AlMCM-41, houve um alargamento dos picos da DTG em relação aos picos observados no óleo de soja puro. Este fenômeno pode estar associado à geração de mais uma resistência ao transporte de calor devido à transferência de calor do cadinho da balança para a superfície sólida do AlMCM-41, além da resistência já existente devido à transferência de calor do forno da balança para o cadinho. Em relação à analogia do transporte de massa, pode-se ressaltar que a presença dos poros do AlMCM-41, atua também como uma resistência, neste caso, retardando a eliminação das espécies reagidas, gerando assim uma visualização de até dois picos bem definidos nas curvas DTG e alguns ombros.

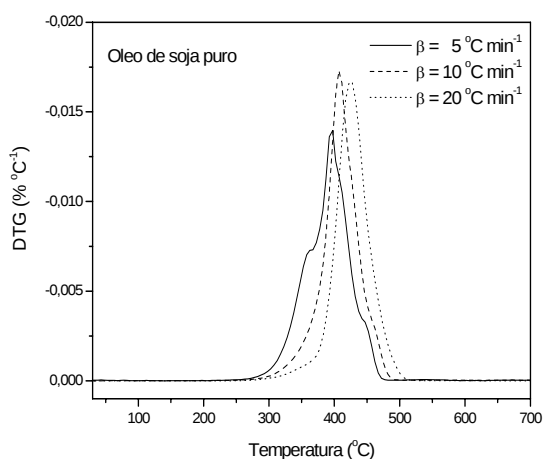


Figura 5. Curvas DTG para o óleo de soja puro em diferentes taxas de aquecimento.

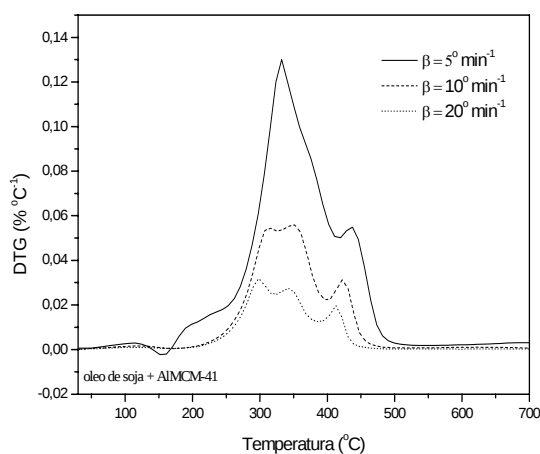


Figura 6. Curva DTG do óleo de soja + AlMCM-41 em diferentes taxa de aquecimento.

As Figuras 7 e 8 representam as curvas de conversão do óleo de soja puro, óleo de soja mais AlMCM-41, respectivamente. As curvas de conversão representam uma outra maneira mais simples de visualizar os resultados das curvas TG através da conversão total em função da temperatura.

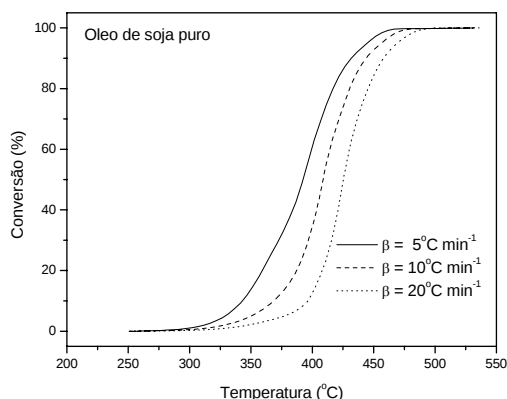


Figura 7. Curvas de conversão de óleo de soja puro em diferentes taxa de aquecimento.

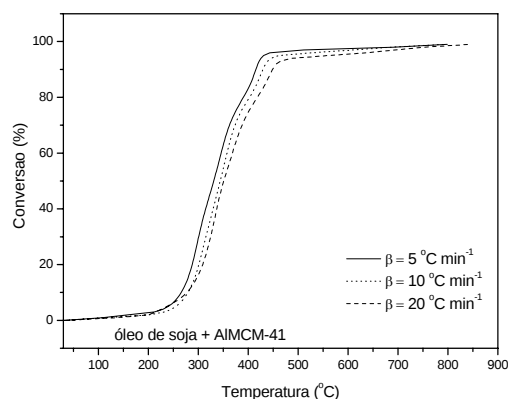


Figura 8. Curvas de conversão do óleo de soja + MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Na Figura 9 podem ser vistas as curvas de conversão de óleo de soja em função da temperatura com diferentes catalisadores na taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Pode-se observar que os perfis de conversão são similares, mas com grandes diferenças nas faixas de conversão quando o processo é catalítico. A presença de um catalisador diminuiu a temperatura de conversão.

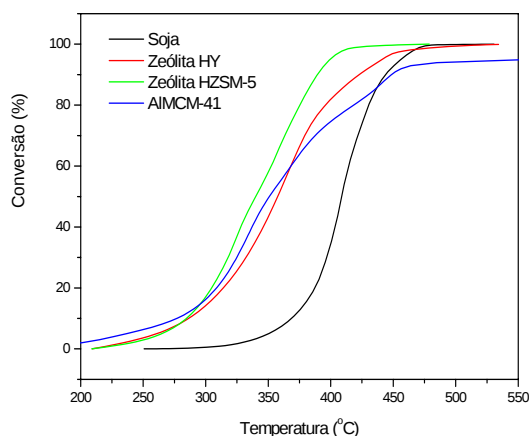


Figura 9. Gráfico comparativo das conversões em função da temperatura obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na degradação de óleo de soja sobre diferentes catalisadores.

A Figura 10 mostra um gráfico comparativo sobre a influência do AlMCM-41 na diminuição da energia de ativação aparente para a reação de pirólise de óleo de soja. De acordo com os resultados, pode-se constatar que quando se utiliza o AlMCM-41, a energia de ativação é relativamente similar a encontrada para a pirólise do óleo de soja puro na faixa de conversão de 30 a 70 %. Porém para conversões menores que 30 % e maiores que 70 %, se verifica que houve uma diminuição na energia de ativação, evidenciando melhor a influência do catalisador na diminuição da energia de ativação.

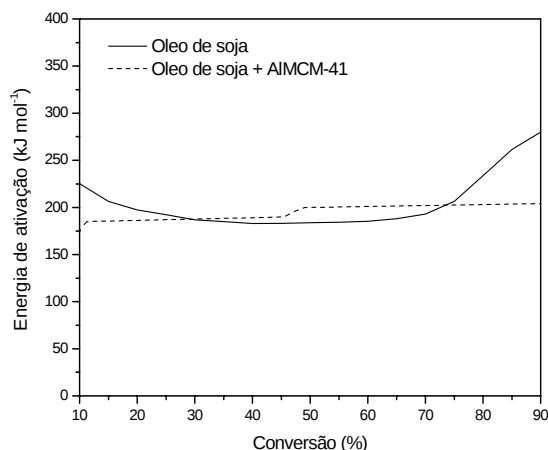


Figura 10. Gráfico comparativo das variações de energia de ativação na degradação de óleo de soja puro e do óleo de soja mais AlMCM-41.

Conclusões

As análises de difração de raios-X e adsorção de nitrogênio mostraram que o material mesoporoso AlMCM-41 foi obtido com alto grau de ordenação hexagonal, característico deste tipo de estrutura. De acordo com os resultados das curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas foi possível observar o perfil térmico do óleo de soja puro e do óleo de soja mais AlMCM-41, indicando que o catalisador tem uma influência no processo e contribui para que a perda de massa ocorra a menores temperaturas. O catalisador AlMCM-41 diminui sensivelmente a energia de ativação aparente em relação ao valor obtido com o óleo de soja puro. As curvas de conversão obtidas através dos estudos termogravimétricos puderam ser utilizados como um método rápido e eficiente que permite estimar a energia de ativação aparente, além de tempos e temperaturas necessárias a se alcançar um determinado grau de conversão.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo apoio financeiro da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoas de Nível Superior) pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochim. Acta*, v. 175, p. 363, 2000.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p.10843, 1992.

VYAZOVKIN, S.; GORYACHKO, V., Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method, *Thermochim. Acta*, v. 194, p. 221, 1992.