

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Transesterificação catalisada por óxidos mistos de MgAlLi obtidos a partir de hidrotalcita

AUTORES:

Cíntia S. de Castro*, José Mansur Assaf

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia Química

Rodovia Whashington Luiz, km 235 – São Carlos SP

* bolsista doutorado PRH 44

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no 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 6ºPDPETRO.

Transesterificação catalisada por óxidos mistos de MgAlLi obtidos a partir de hidrotalcita

Abstract

MgAl hydrotalcite was synthesized and used as support for Li impregnation. MgAlLi oxides were obtained from heat treatment of the MgAl hydrotalcite supported Li. These materials were characterized by XRD, FEG-SEM, TGA, TPD of CO₂, N₂ physisorption at 77K and evaluated as catalysts for the model transesterification reaction between methyl acetate and ethanol. MgAl showed negligible activity under mild reaction conditions (50°C and 0.5 h) whereas Li incorporation greatly increased the activity. The activity was correlated to the catalyst basicity determined by TPD of CO₂. Reuse tests showed catalyst deactivation after the third cycle, probably due to lithium leaching.

Introdução

Hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares com fórmula geral $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]_x[A_{x/n}]^{n-}.mH_2O$, em que M^{2+} é um cátion divalente, M^{3+} é um cátion trivalente, x é a razão molar dada por $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ e A é um ânion de compensação de carga n . A estrutura desses compostos é constituída por camadas octaédricas do tipo brucita na qual parte dos cátions M^{2+} (Mg, Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Fe) foi substituída por cátions M^{3+} (Al, Cr, Fe, Co, Mn, V, Ga). O excesso de carga positiva resultante é compensado por ânions hidratados situados no espaço interlamelar sendo o CO₃²⁻ o mais comum e que confere maior estabilidade às lamelas [1]. A calcinação da hidrotalcita em elevadas temperaturas (> 400°C) resulta no colapso da estrutura lamelar, levando à formação de óxidos com interessantes propriedades para aplicação em catálise. Esses óxidos se caracterizam por possuírem propriedades básicas e pequeno tamanho de partícula, além de elevada área específica (100-300 m² g⁻¹) [1]. Esses materiais têm se mostrado bastante promissores para aplicação em reações de transesterificação [2-6] que constituem a principal rota para produção de biodiesel. Ademais, a incorporação de lítio em catalisadores sólidos é reportada na literatura como uma forma de aumentar a basicidade dos catalisadores e, conseqüentemente, a atividade catalítica [7-10].

Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivos principais: (i) estudar a preparação e caracterização de compostos do tipo hidrotalcita de magnésio e alumínio e (ii) avaliação da hidrotalcita preparada como suporte para a impregnação incipiente de lítio para serem testados como catalisadores de reações de transesterificação.

Metodologia

Síntese dos catalisadores

A hidrotalcita de magnésio e alumínio (HT Mg-Al) foi preparada por coprecipitação, em temperatura ambiente, a partir de soluções aquosas de sais de Mg e Al. Uma solução contendo uma mistura de Mg(NO₃)₂.6H₂O (Mallinckrodt Chemicals) e Al(NO₃)₃.9H₂O (Mallinckrodt Chemicals) com razão molar Al/(Al + Mg) = 0,2 e concentração total dos metais = 1,0 mol L⁻¹, foi lentamente gotejada em outra solução contendo 2,4 mol L⁻¹ de (NH₄)₂CO₃ (Mallinckrodt Chemicals) sob agitação vigorosa. O pH durante a síntese foi mantido em 10 pela adição de NH₄OH (30%, v/v) (Mallinckrodt Chemicals). O precipitado formado foi envelhecido a 65°C ± 5°C por 18 h e então lavado com 3 L de água destilada morna. O sólido obtido foi seco em estufa a 110°C por 24 h. A hidrotalcita preparada foi

utilizada como suporte para impregnação de lítio. Para tal, LiNO_3 (Acrós Organics) foi dissolvido em 20 mL de água destilada e misturado à hidrotalcita de MgAl. Essa suspensão foi mantida a 80°C sob agitação até a completa evaporação da água. Diferentes teores de Li em massa foram estudados: 1, 5, 8 e 10% $[\text{Li}/(\text{Li} + \text{suporte calcinado})]$. A determinação da massa do suporte calcinado foi feita por análise termogravimétrica. Os óxidos mistos de MgAl e MgAlLi foram obtidos por calcinação em forno tubular sob fluxo de 80 mL min^{-1} de ar, com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , a partir da temperatura ambiente até 600°C por 0,5 h.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X em um equipamento Rigaku Multiflex usando radiação Cu-K α ($\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) em uma variação angular de $2\theta = 5\text{-}80^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2\theta \text{ min}^{-1}$. A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TA Instrument (SDT 2960) com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , de 25°C até 1000°C, sob atmosfera de ar. A morfologia da hidrotalcita de Mg-Al sintetizada foi estudada por microscopia eletrônica de varredura com canhão com emissão de efeito de campo (MEV-FEG). As imagens foram obtidas a 10 KV em um microscópio Philips XL-30. A técnica de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2) foi empregada na determinação da basicidade dos catalisadores. Para tal, 0,1 g das amostras foram pré-tratadas a uma taxa de 20°C min^{-1} até 600°C em atmosfera de He (fluxo de 50 mL min^{-1}). As amostras foram então resfriadas até 100°C e a adsorção de CO_2 feita por 1 h sob fluxo de 50 mL min^{-1} . Em seguida, realizou-se a purga com He para remoção do CO_2 fisicamente adsorvido. A dessorção de CO_2 foi feita sob fluxo de 30 mL min^{-1} de He, aquecendo as amostras a uma taxa de 10°C min^{-1} até 600°C e o monitoramento foi feito usando um detector de condutividade térmica.

Testes catalíticos

A atividade dos catalisadores foi avaliada através da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila (Vetec) e etanol anidro (Synth). Foram utilizadas as seguintes condições: relação molar etanol/acetato de metila = 6/1; 4% de catalisador (massa de catalisador/massa da mistura reacional), 50°C e 30 min de reação. Os ensaios foram realizados em micro-reatores do tipo batelada de capacidade volumétrica de 2 mL. A reação foi interrompida pela imersão do reator em banho de gelo. O catalisador foi separado por centrifugação e o sobrenadante recuperado para análise dos produtos por CG (Varian Star GC modelo 3400) equipado com FID e coluna capilar de sílica fundida SPB1.

Estabilidade dos catalisadores

Estudos de reuso da amostra MgAlLi-10 foram realizados. Os testes foram feitos utilizando-se 500 mg de amostra em um reator em batelada de capacidade volumétrica de 50 mL, 4% de catalisador, temperatura de 50°C e tempo de reação de 30 min. Após cada reação, o catalisador foi separado por filtração, seco em estufa e reutilizado em um novo ciclo de reação. O sobrenadante líquido do primeiro ciclo de reação foi analisado por emissão atômica para verificar a possível lixiviação de Li do catalisador para a solução.

Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica da hidrotalcita de Mg-Al usada como suporte dos catalisadores é apresentada na Fig. 1. Observa-se um perfil de perda de massa típico de compostos hidrotalcita mostrando transformações endotérmicas. A primeira perda de massa abaixo de 100°C está relacionada com a água adsorvida. A segunda perda, com máximo em aproximadamente 215°C, corresponde à

eliminação de água do espaço interlamelar e a terceira, com máximo centrado em 390°C, está associada aos processos de desidroxilação e descarboxilação que levam à formação de óxidos mistos de Mg e Al [2, 11].

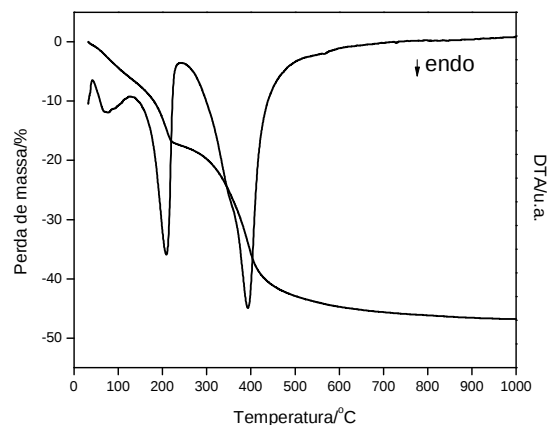


Figura 1. Análise termogravimétrica da hidrotalcita de Mg-Al.

A Fig. 2 apresenta a micrografia (MEV-FEG) da hidrotalcita de Mg-Al sintetizada mostrando a morfologia tipo “plaqueta”, representativa de materiais lamelares [12-13].

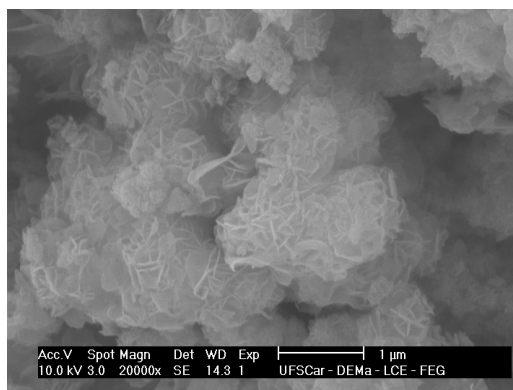


Figura 2. MEV-FEG da hidrotalcita de Mg-Al.

A difratometria de raios X (DRX) da hidrotalcita de Mg-Al (Fig. 3-a) exibe picos de difração característicos de compostos tipo hidrotalcita em $2\theta = 11,4^\circ; 22,7^\circ; 34,4^\circ; 38,5^\circ; 45,4^\circ; 60,3^\circ$ e $61,6^\circ$ [JCPDS, 22-0700]. Após calcinação a 600°C por 0,5 h (Fig. 3-b), observa-se a formação de um óxido misto Mg(Al)O com estrutura tipo periclásio do MgO ($2\theta = 37,4^\circ, 43,4^\circ$ e $62,9^\circ$) [JCPDS, 75-1525]. As amostras contendo Li exibiram novas difrações, provavelmente relacionadas à presença de LiAlO_2 [JCPDS 44-0224]. Importante ressaltar que não foi detectado em nenhuma amostra a presença de Li_2O esperado de ser formado a partir da decomposição térmica do LiNO_3 usado na impregnação. Isso pode ser devido ao pequeno tamanho de partícula do Li_2O formado ou alta dispersão deste Li_2O sobre o suporte.

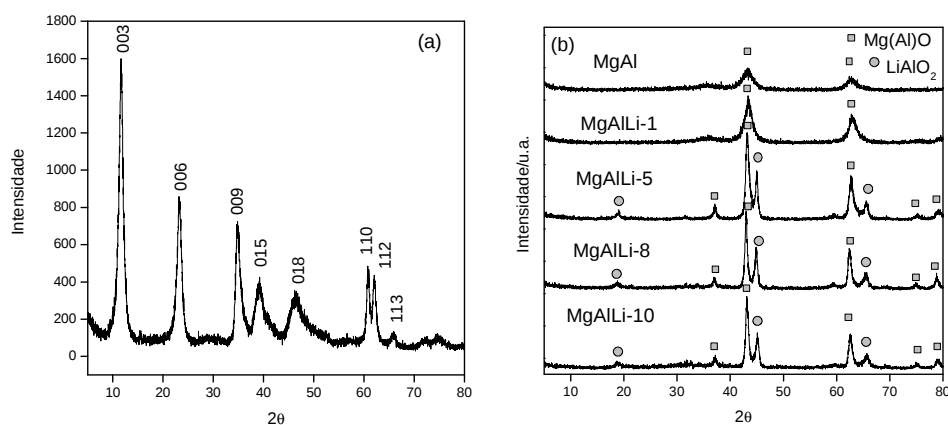


Figura 3. DRX da hidrotalcita de Mg-Al (a) e dos óxidos mistos de MgAlLi (b).

Ademais, a adição de Li aumenta a cristalinidade dos óxidos mistos, observando-se difrações mais intensas e picos mais estreitos nas amostras de MgAlLi quando comparadas MgAl (Fig. 3-b). O tamanho de cristal dos óxidos foi calculado pela equação de Scherrer [14] usando a reflexão principal em $2\theta = 43,0^\circ$ referente ao plano (200) do MgO. A adição de Li aumentou o tamanho de cristal dos óxidos mistos (Tabela 1). Por exemplo, o tamanho de cristal do MgAl é de 2,6 nm, que passa a 25,5 nm na amostra com o maior teor de Li, MgAlLi-10. Sabe-se que a adição de metais alcalinos a óxidos sob aquecimento causa distorção na estrutura e sinterização [15-16], resultando na redução da área específica destes óxidos (Tabela 1).

Tabela 1. Tamanho de cristal e área específica dos catalisadores.

Catalisadores	L_{200} (nm)	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
MgAl	2,6	201
MgAlLi-1	9,4	147
MgAlLi-5	19,4	38
MgAlLi-8	22,0	8
MgAlLi-10	25,5	5

A técnica de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2) foi usada na caracterização da basicidade dos catalisadores. A quantidade de CO_2 adsorvida nos catalisadores é proporcional à quantidade total de sítios básicos na superfície do sólido e a temperatura de dessorção do CO_2 é função da força do sítio básico. Quanto maior a temperatura de dessorção de CO_2 , mais forte é o sítio. Os perfis de TPD- CO_2 para MgAl, MgAlLi- 5 e MgAlLi- 10 são apresentados na Figura 4.

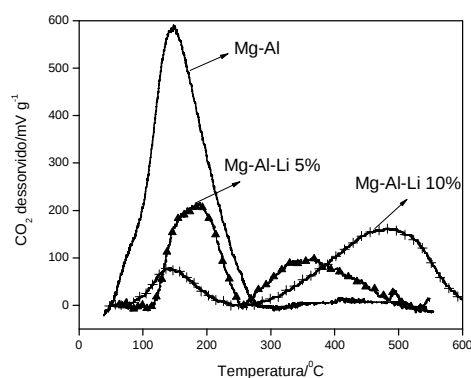


Figura 4. Dessorção a temperatura programada de CO₂ para os óxidos MgAl, MgAlLi-5 e MgAlLi-10.

Bandas largas de desorção de CO₂ em cerca de 150°C são observadas em todas as amostras. Essas bandas estão relacionadas com a interação de CO₂ com sítios de fraca e média força básica associados a grupos superficiais OH e a pares metal-oxigênio (Mg²⁺O²⁻, Al³⁺O²⁻ ou Li⁺O²⁻) [3]. No MgAl esta é a única banda observada, mostrando que esta amostra só contém sítios de fraca e média força. Entretanto, a adição de Li nos catalisadores cria sítios básicos mais fortes, observados com o aparecimento de novas bandas de desorção de CO₂ em, aproximadamente, 350°C para o MgAlLi-5 e 480°C para o MgAlLi-10. Essas diferenças nas propriedades básicas dos catalisadores influenciam fortemente na atividade catalítica que será discutida na próxima seção.

Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através da reação de transesterificação de acetato de metila e etanol, usados como moléculas modelo (Fig. 5).

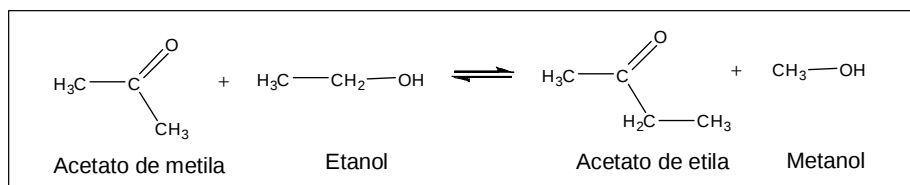


Figura 5. Reação modelo de transesterificação estudada.

A Figura 6 apresenta a atividade dos catalisadores contendo diferentes teores de lítio. Verifica-se uma atividade catalítica desprezível na presença do MgAl (Fig. 6).

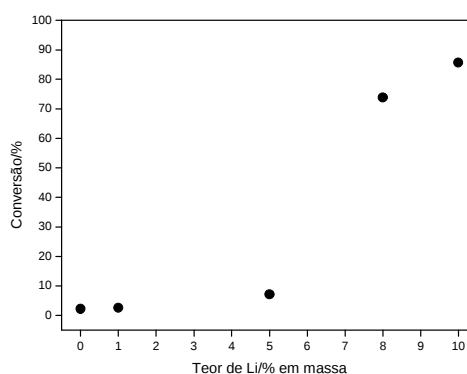


Figura 6. Efeito do teor de Li na atividade dos catalisadores.

Entretanto, a incorporação de Li resulta em um grande aumento na atividade, mostrando que este é indispensável na criação dos sítios ativos para a reação estudada. A maior conversão é obtida com o maior teor de Li (10% em massa). Esse resultado está de acordo com as análises de TPD-CO₂ que revelaram a maior força básica da amostra com maior teor de Li. Dessa maneira, podemos inferir que, sob as condições amenas usadas nesse trabalho, somente os sítios básicos mais fortes estão envolvidos na reação de transesterificação.

Estabilidade dos catalisadores

Testes de reuso dos catalisadores foram realizados utilizando 500 mg da amostra MgAlLi-10. Após cada reação, o sólido foi recuperado por filtração, seco em estufa e uma nova mistura reacional foi colocada em contato com o catalisador recuperado, na mesma proporção. Observou-se uma significativa desativação após o terceiro ciclo de reação (Fig. 7). A desativação do catalisador está provavelmente relacionada com a perda de Li por lixiviação para o meio reacional. Análise química do sobrenadante da reação por absorção atômica revelou a presença de aproximadamente 490 mg L⁻¹ de Li em solução.

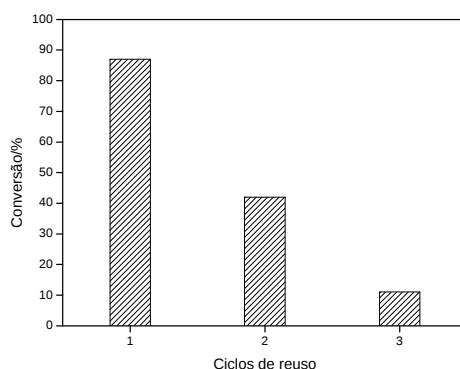


Figura 7. Reuso da amostra MgAlLi-10.

Conclusões

A hidrotalcita de Mg-Al foi sintetizada por co-precipitação e usada como suporte para impregnação de Li. Após calcinação, o óxido misto de MgAl apresentou atividade catalítica desprezível na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Entretanto, os óxidos mistos de MgAlLi mostraram-se bastante ativos. A maior conversão foi obtida com a amostra com o maior teor de Li, apesar de sua baixa área específica. A atividade catalítica mostrou-se diretamente relacionada com a força dos sítios básicos determinada por TPD-CO₂. Ensaio de reuso da amostra MgAlLi-10 mostraram uma significativa desativação do catalisador após terceiro uso. Essa desativação está provavelmente relacionada à lixiviação de Li para a solução.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-ANP) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.
- [2] XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 24-32, 2006.
- [3] SERIO, M. D.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009-3014, 2006.
- [4] CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 183-190, 2005.
- [5] ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; LI, Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v. 87, p. 3071-3076, 2008.
- [6] SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 205-210, 2010.
- [7] WATKINS, R. S.; LEE, A. F.; WILSON, K. Li–CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. **Green Chemistry**, v. 6, p. 335-340, 2004.
- [8] CORMA, A.; HAMID, S. B. A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides **Journal of Catalysis**, v. 234, p. 340-347, 2005.
- [9] DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. **Journal of Catalysis** v. 240, p. 235-244, 2006.
- [10] SHUMAKER, J. L.; CROFCHECK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; CROCKER, M. Biodiesel production from soybean oil using calcined Li–Al layered double hydroxide catalysts. **Catalysis Letters**, v. 115, p. 56- , 2007.
- [11] ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 548-554, 2008.
- [12] ABELLÓ, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; RODRÍGUEZ, X.; SUEIRAS, J. E.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 191-198.
- [13] GREENWELL, H. C.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, W.; VELASCO, B. V. Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 114, p. 397-402, 2006.
- [14] CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Addison-Wesley, 1967, 514 p.
- [15] OKAMOTO, M.; KODAMA, H.; SHINOZAKI, K. Effect of alkali metal oxide addition on the sinterability of MgO–B₂O₃–Al₂O₃ glass–Al₂O₃ filler composites. **Journal of American Ceramical Society**, v. 91, p. 1110-1114, 2008.
- [16] BERGER, T.; SCHUH, J.; STERRER, M.; DIWALD, O.; KNÖZINGER, E. Lithium ion induced surface reactivity changes on MgO nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 61-67, 2007.