

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de biocombustível a partir do óleo de Girassol através do craqueamento termocatalítico utilizando o Al-MCM-41.

AUTORES:

Aruzza Mabel de Moraes Araújo, Camila Graciele Rolim Alves, Juraci Diniz, Luiz Di Souza, Antonio Souza de Araújo.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

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.

TÍTULO DO TRABALHO

Produção de biocombustível a partir do óleo de Girassol através do craqueamento termocatalítico utilizando o Al-MCM-41.

Abstract

With the increasing concern on the environment, especially global warming, the quest for improvement of biofuels is increasingly present in the current research. The use of catalysts to the process of pyrolysis of vegetable oil is what drives this research. Al-MCM-41 proved a catalyst for relevant differences, as well as control of their catalytic properties as the acid. For such improvement, the incorporation of aluminum metal is necessary for the control of such property. In the data presented, we have the presence of the catalyst Al-MCM-41 had a deoxygenating function, which is observed in reducing the level of acidity in fraction F2. The highest percentage of weight loss observed (34.82 %) according to the TGA is present in the corresponding temperature range from 127.41 to 349.69 °C, and occurs due to the removal of ions drivers (CTMA+). Once again the importance of controlling the acidity of the catalyst is present by analyzing the initial temperatures of mass losses in the pyrolysis of sunflower oil which dropped due to the addition of Al-MCM-41.

Introdução

O uso do combustível a base de petróleo resulta na emissão de gases prejudiciais aos seres humanos, como dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio e componentes sulfurados. Estes gases causam principalmente a poluição do ar e o efeito estufa. Com isso, pode-se perceber que combustíveis petroquímicos contribuem para o aquecimento global.

Atualmente o biocombustível pode ser produzido a partir de três métodos; transesterificação/esterificação, craqueamento e hidrocraqueamento.

A pirólise de óleos e gorduras consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados, tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. A reação de craqueamento termocatalítico pode ser interessante por não necessitar de outras matérias-primas, exceto óleo ou gordura, o catalisador e um forno, para que se realize o aquecimento.

Desde a descoberta do MCM-41, com mesoporos bem estruturados durante a década de 90, as propriedades catalíticas têm sido intensamente estudadas. No entanto, a falta de acidez do MCM-41 tem restringido sua aplicação em condições de exploração comercial relevante. Extensos esforços têm sido direcionados para melhorar sua acidez. Existem vários caminhos relacionados à melhoria, tais como ajuste de pH e incorporação de metais, como o alumínio.

O presente trabalho relata a síntese e caracterização do Al-MCM-41 aplicado na obtenção de Diesel Verde via craqueamento termocatalítico

Metodologia

SÍNTESE DO AL-MCM-41 RAZÃO Si/Al =50.

A peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotérmico partindo-se de procedimentos experimentais adaptados de diversos trabalhos (ARAUJO E JARONIEC, 2000; SAYARI, 1996; BECK ET AL., 1992), seguindo a composição molecular abaixo:



CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO CATALISADOR

A amostra de Al-MCM-41 foi caracterizada por Difração de Raios-X (DRX); Espectroscopia na Região do Infravermelho; Adsorção do Nitrogênio e Análise Termogravimétrica segundo metodologia encontrada em MELO (2010).

CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL

Para a reação de craqueamento foi utilizado um forno elétrico da marca Flyever, FT-1200. Onde foi criado rampas de aquecimento variadas, aumentando a 11 °C/min, com 5 min de permanência em cada rampa. As rampas foram predestinadas a 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C e 470 °C.

A massa de óleo utilizada foi de 12 g para o craqueamento, onde foi adicionado cerca de 0,12 g (1% óleo/catalisador em massa) do catalisador utilizado.

CARACTERIZAÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL OBTIDO

- Espectroscopia de Infravermelho

As amostras do produto obtido foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bomen, modelo MB100. Seguindo o procedimento encontrado em MELO (2010).

- Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi medido segundo o método de Arantes (2008).

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CATALISADOR

- Difração de Raios-X

A análise de Difração de Raios-X foi feita para o material calcinado com o intuito de constatar as propriedades estruturais do MCM-41 com impregnação de Al na estrutura durante a síntese. Através dessa análise observa-se para o Al-MCM-41 calcinado, de acordo com a Figura 1.1, a presença de três picos de difração característicos, referentes aos planos, cujos índices são: (100), (110) e (200), tais observações são concernentes a uma estrutura hexagonal pertencendo à família mesoporosa do tipo MCM-41 de acordo com a literatura.

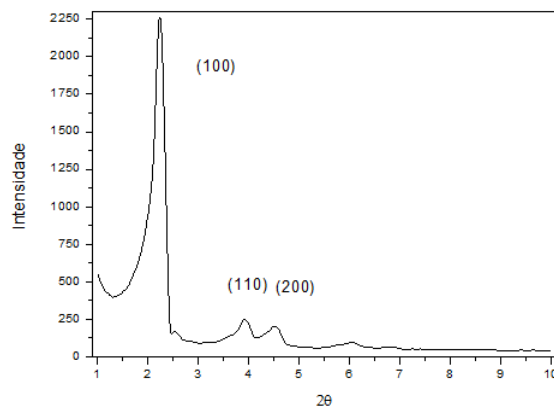


Figura 1.1 Difratoograma de Raios-X do material Al-MCM-41 calcinado.

- Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 1.2 apresenta os espectros na Região do Infravermelho para o Al-MCM-41 não-calcinado, calcinado e seu direcionador. Observou-se nos espectros do direcionador orgânico e dos materiais não calcinados, a ocorrência de bandas de transmitância referentes à presença do direcionador orgânico CTMA⁺ na faixa de 3000-2850 cm⁻¹ devido estiramentos entre a ligação C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do CTMA⁺; de 15120-1451 cm⁻¹ referente às deformações do íon CTMA⁺ e em 965-955 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico da ligação CH₃-N⁺ do agrupamento polar d CTMA⁺. Na amostra calcinada foi observada a presença de uma banda larga na faixa de 3750-3250 cm⁻¹ referente aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. Foram observadas também bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O na faixa de 1260-1240 cm⁻¹ e de 950-700 cm⁻¹ devidas a estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al), muito comuns em silicatos e aluminossilicatos. A banda de absorção na faixa de 1750-1550 cm⁻¹ é atribuída à água interagindo com a superfície do suporte (HO E CHO).

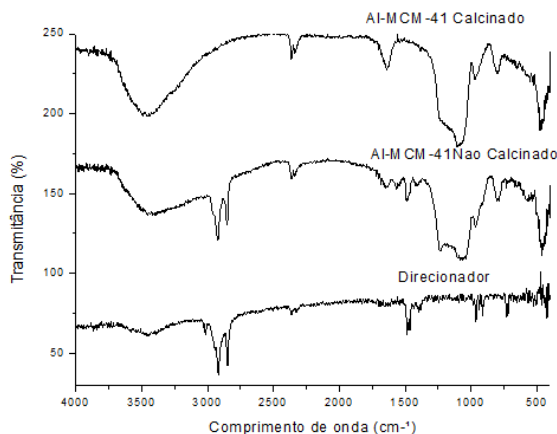


Figura 1.2 Espectros de Infravermelho do direcionador CTMA⁺, do Al-MCM-41 nas formas não-calcinado e calcinado.

- Adsorção de Nitrogênio

De maneira geral, as isotermas do sólido sintetizado foram classificadas segundo as normas da IUPAC, como isotermas do tipo IV, sendo peculiar aos materiais mesoporosos.

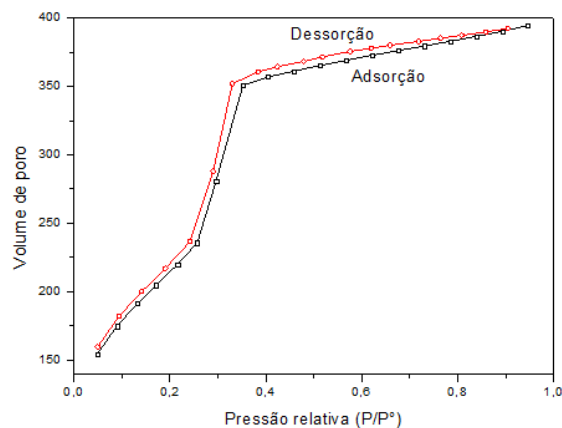


Figura 1.3 Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K da amostra Al-MCM-41 calcinada.

A área superficial do material mesoporoso que será utilizado no processo de pirólise catalítica do óleo de girassol foi de 853,7 m²/g. As propriedades texturais obtidas a partir dos resultados de adsorção do material utilizado são mostradas na Tabela .

Tabela 1. Propriedades texturais do catalisador Al-MCM-41 sintetizado

<i>Amostra</i>	<i>A₀ (nm)</i>	<i>D_p (nm)</i>	<i>W_t (nm)</i>	<i>V_p (cm³/g)</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>
AlMCM-41	4,79	1,540	3,25	0,11	853,70

A₀ = Parâmetro de rede; D_p = Diâmetro do poro; W_t = Espessura da parede de sílica; V_p = Volume de poros; S_{BET} = área superficial através do método de BET.

- Análise Termogravimétrica

Neste trabalho a análise termogravimétrica (TG/DTG) foi utilizada visando determinar as melhores temperaturas de calcinação para eliminar o direcionador CTMA+ dos poros do catalisador mesoporoso (Al-MCM-41).

Observam-se dos resultados de TG/DTG três eventos de perda de massa para os materiais, que podem ser atribuídos a:

- Na faixa de 50,18 – 127,41 °C referente à dessorção de água fisiossorvida (fisicamente adsorvida) nos poros do material;
- Na faixa de 127,41 – 349,69 °C atribuído a remoção dos íons direcionadores (CTMA+);
- Na faixa de 349,69 - 409,13 °C devido à remoção residual do CTMA+ e liberação de água que é proveniente da condensação secundária dos grupos silanóis.

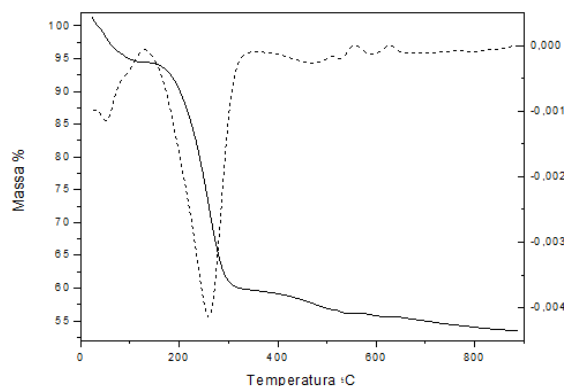


Figura 1.4 Curvas TG e DTG para o Al-MCM-41 não-calcinado a 10⁰ C/ min⁻¹.

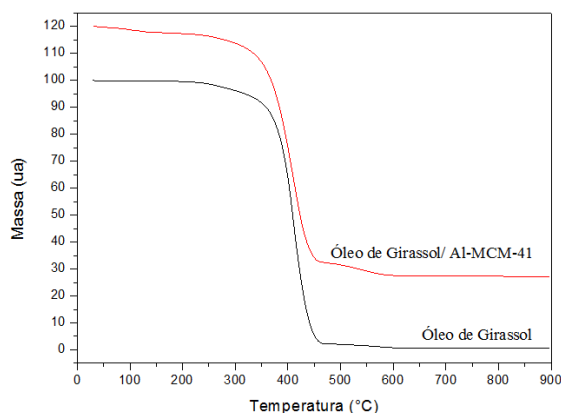
Tabela 2. Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa para o Al-MCM-41 não-calcinado.

Amostra	Faixas de Temperatura °C	Perdas de Massas (%)
Al-MCM-41	50,18 - 127,41	3,93
	127,41 - 349,69	34,82
	349,69 - 409,13	2,92

De acordo com os dados da Tabela 2, observa-se diferença na faixa de temperatura na qual ocorreu remoção de moléculas de água, bem como a decomposição do surfactante. A diferença do percentual de perda de massa entre os materiais, relativa ao primeiro evento, pode ser atribuída à umidade inevitável à qual cada amostra foi exposta antes da análise termogravimétrica, já que se trata de água fisicamente adsorvida e materiais mesoporosos à base de sílica, os quais são extremamente susceptíveis à umidade (BARROS, 2005). Com relação ao segundo evento de perda de massa, observa-se que houve um aumento na quantidade do material orgânico removido da amostra Al-MCM-41, isso pode ser explicado em função da forte interação entre o composto orgânico e a estrutura mesoporosa, atribuída a geração de carga negativa que o alumínio proporciona.

Com relação aos outros pequenos eventos, não serão discutidos, pois apresentam perdas de massa desprezíveis.

A perda de massa, comum as três curvas TG, ocorreu na faixa de 300-496 °C, atribuída à pirólise do óleo de girassol. No entanto observou-se na Tabela 3 que a temperatura inicial das perdas de massa diminuiu ao ser adicionado o catalisador Al-MCM-41, sugerindo assim, a atividade catalítica deste sólido mesoporoso na pirólise de girassol. Esse comportamento pode ser explicado pela acidez gerada pela incorporação do alumínio.

**Figura 1.5** Curvas de TG do óleo de girassol e óleo/Al-MCM-41.**Tabela 3** Faixas de temperatura da pirólise do óleo de girassol e óleo/Al-MCM-41 de acordo com as curvas TG.

Amostras	Faixas de Temperatura (°C)
Óleo de Girassol	340-496
Óleo/Al-MCM-41	300-466

CARACTERIZAÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL OBTIDO

Após a reação de craqueamento, duas frações líquidas foram coletadas, com diferença visual de coloração, no caso uma coloração amarelada (F1), e uma coloração marrom (F2). Além disso, a

primeira fração apresentou um aspecto mais fluido que a segunda, possivelmente por ter sido coletada em uma temperatura menor (abaixo de 375°C) e, consequentemente, apresentar compostos com forças intermoleculares mais fracas que aqueles presentes na segunda fração. Supõe-se que a primeira fração seja formada por hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do querosene, além de uma considerável quantidade de compostos oxigenados leves como alcoóis e ácidos carboxílicos, visto que o índice de acidez do líquido orgânico desta fração foi de 19 mg KOH/mg.

Tabela 3. Resultados quantitativos (% em massa) do craqueamento termocatalítico do óleo de girassol sobre diversos catalisadores a 470 °C

FLO Total	FLO 1ª Fração	FLO 2ª Fração
66,4	23,4	43

- Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para melhor interpretação dos resultados obtidos, é importante fazer uma comparação entre os espectros de FTIR do óleo de girassol e das frações do craqueamento termocatalítico, a fim de estimar a sua degradação ou a presença de grupos funcionais remanescente após a reação. Como foram mostrados, os óleos vegetais possuem estruturas predominantes em sua composição e assim caracterizam-se pelas propriedades químicas dessas substâncias. É importante verificar a elevação da linha de base do espectro, mostrando a banda larga da deformação axial de OH na região de aproximação 2500-3350 cm⁻¹ nos espectros das frações F1 e F2. Isto ocorre devido à dimerização entre moléculas de ácidos graxos pela ligação hidrogênio que se formam entre os grupos carboxílicos dos mesmos apresentando absorbância ao longo dessa faixa e em outras regiões do espectro, como por exemplo, 1150-1330 cm⁻¹, indicado pela deformação axial C-O. Além da identificação de ácidos, pode-se também verificar a presença de modos vibracionais de C-H na região 2860-2920 cm⁻¹, nos espectros frações F1 e F2. Nota-se que os espectros das amostras catalíticas o pico característico em 1709 cm⁻¹, referente à deformação axial de C=O dos ácidos carboxílicos.

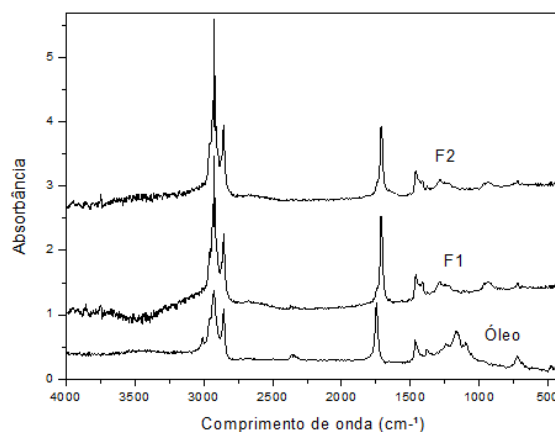


Figura 1.6 Espectros de absorbância na região do infravermelho do óleo de girassol e das frações orgânicas do craqueamento termocatalítico.

- Índice de Acidez

A Tabela 4 apresenta os resultados de índice de acidez e reflete os resultados da análise por infravermelho das amostras obtidas no craqueamento termocatalítico, apresentados e discutidos anteriormente. Os dados indicam que a amostra da F2 obteve uma redução no índice de acidez comparado com a F1; este fato reflete a atuação desoxigenante no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de girassol, já indicados pelos resultados do infravermelho.

Tabela 4. Índices de acidez das frações líquidas orgânicas provenientes do craqueamento termocatalítico do óleo de girassol sobre o catalisador mesoporoso.

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/g FLO)
F1	19.0
F2	18.3

Conclusões

O uso do catalisador Al-MCM-41 mostrou relevante aplicação ao processo de pirólise do óleo de girassol, devido à redução no índice de acidez, fazendo com que ocorra diminuição na temperatura inicial das perdas de massa. A diferença nos percentuais de perda de massa entre os materiais, em se tratando de remoção de moléculas de água, atribui-se à extrema suscetibilidade que os materiais mesoporos têm a umidade. E a decomposição do surfactante, que também gerou uma diferença de perda de massa, é observada pelo fato da geração de carga negativa que o metal alumínio proporcionou.

Agradecimentos

PRH-14/UFRN, PPGCEP, LCP, UFRN e ANP pela bolsa de mestrado

Referências Bibliográficas

- ADJAYE, J. D.; BAKHSHI N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 45, n 3, p. 161-183, 1995.
- ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, **Thermochim. Acta**, v. 363, n. 1-2, p.175-180, 2000.
- ARANTES, A. C. C et al. Avaliação do índice de acidez e do índice de saponificação de óleos residuais durante o armazenamento. **5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Lavras, 2008.
- BARROS, J. M. F. **Síntese e caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)- Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós- Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- 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. **American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catalysis, Science and Engineering**, v. 40, p. 329-407, 1998.
- CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous materials**, v. 27, p. 131- 149, 1999.
- GONZALEZ W.A.; NUNES P.P.; FERREIRA M.S.; MARTINS E.P.; REGUERA F.M.; PASTURA N.M.R. Biodiesel a partir de óleos vegetais. **Encontro de Energia no Meio Rural**, v.3, 2003.
- MELO, A. C. R.; **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de Girassol (*Helianthus annus L.*) sobre materiais micro e mesoporosos**. 2010.155f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.
- SAYARI, A., Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 102, p. 1-46, 1996.