

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS CATALISADORES Mo/MCM-41 E KOH/Mo/MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

AUTORES:

Mateus Andrade Santos da Silva¹, Carlos Eduardo Pereira¹, Ítalo Barros Meira Ramos¹, Josiele Souza Batista Santos¹, José Jailson Nicácio Alves¹, Bianca Viana de Sousa¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista Capes, eduardopereira.eq@gmail.com Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, campus Campina Grande – PB.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS CATALISADORES Mo/MCM-41 E KOH/Mo/MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Abstract

Biodiesel is considered an alternative biofuel, biodegradable and derived from renewable sources, making it a solution to the problems encountered in our fossil fuels. It is obtained through several processes, among them the transesterification reaction is the most common, in which triglycerides react with alcohols of short chain, in the medium to a catalyst. Due to its strong acidic character, molybdenum has been frequently used as a potential catalyst for transesterification reactions. However, to ease its instability caused by its leaching, molybdenum must be impregnated with a silica-based support, such as the MCM-41 mesoporous molecular sieve, which has a uniform hexagonal arrangement, thermal and hydrothermal stability, high surface area and capacity of adsorption. This work aims to synthesize and analyze the catalytic potential of MoO₃-MCM-41 and KOH / MoO₃-MCM-41 catalysts in the reaction of soybean oil transesterification for biodiesel production. The MCM-41 molecular sieve was prepared by the conventional hydrothermal process using deionized water, cetyltrimethylammonium bromide, ammonium hydroxide, ethanol and tetraethyl orthosilicate. After removal of the structural driver, molybdenum and potassium hydroxide were incorporated into the MCM-41 molecular sieve using the wet impregnation method. By X-ray diffractometry we can verify the hexagonal formation of the sieve structure, molybdenum oxide and potassium. The oils obtained were characterized according to the standard of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Fuels through the techniques of gas chromatography, density, viscosity and acidity index. A greater conversion to the 20KOH / 15MoO₃-MCM-41 of 60.3% was obtained.

Introdução

Parte da poluição atmosférica é causada pela queima de combustíveis fósseis, o que geram a emissão de monóxido e dióxido de carbono, material particulado, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e gases reativos, estes combustíveis fósseis são substâncias de origem mineral formadas pelos compostos de carbono, como por exemplo, o petróleo, uma fonte limitada, finita e não renovável (DRUMM, 2014).

Porém com o aumento em massa da população no país, tem-se uma demanda cada vez maior por esse combustível, o que vem causando o aumento desenfreado da poluição atmosférica. Em contra partida o biodiesel surge com uma fonte alternativa.

O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral podendo ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em diferentes proporções (PARENTE, 2003). Segundo a Comissão de Regulação Europeia (2002) esse biocombustível tem uma emissão de poluentes menor, em média, 48% menos monóxido de carbono; 47% menos de material particulado (absorvida pelo pulmão) e 67% menos de hidrocarboneto, além de ser biodegradável, tem maior ponto de fulgor e maior lubricidade.

O biodiesel é constituído de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos que pode ser obtido a partir do processo de transesterificação de matérias primas contendo triglicerídeos, tais como óleos vegetais, gordura animal e resíduos, combinados com álcool, geralmente etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2011).

A peneira molecular mesoporosa MCM-41, é tida como um catalisador em potencial para a reação de transesterificação, pois apresenta um arranjo hexagonal uniforme, estabilidade térmica e hidrotérmica,

elevada capacidade de adsorção, área superficial maior que $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro maior que 2 nm (TURAGA e SONG, 2003). O que o torna um excelente suporte para íons e óxidos metálicos, além de permitir o acesso dos substratos reacionais aos sítios ativos do catalisador (SILVA, 2011).

Por apresentar distribuição de mesoporos altamente ordenados, a MCM-41 oferece a possibilidade de incorporação de metais em sua estrutura. A introdução destes metais melhora a estabilidade hidrotérmica e produz sítios ácidos ou básicos ativos, que por sua vez ampliam o campo de aplicação deste material. Para este propósito, a fase ativa, neste caso o metal, deve estar em uma forma suficientemente dispersa, que resulte em uma alta área superficial específica e consequentemente em uma máxima atividade específica (SILVA, 2011).

O KOH e NaOH, aplicados nos catalisadores homogêneos, são mais empregados devido o seu baixo custo. No qual os seus sítios básicos possibilitam a formação de adutos de Lewis entre o catalisador e o álcool de cadeia curta, como o metanol, formando assim o ânion metóxido que é responsável por catalisar a reação de transesterificação (SHRIVER e ATKINS, 2003).

Assim como os catalisadores, a base de óxidos de molibdênio, apresentam uma boa atividade catalítica na reação de transesterificação, pois apresentam tanto ácidos de Lewis quanto de Brønsted. No entanto, a lixiviação do molibdênio traz uma limitação na utilização desse óxido, porém pode ser solucionado a partir da utilização de suportes a base de sílica, como a MCM-41, que irá atuar na coordenação dos complexos de molibdênio (BAIL, 2012).

Este trabalho tem como objetivo analisar o potencial catalítico dos catalisadores heterogêneos na presença de molibdênio e hidróxido de potássio suportados na peneira molecular MCM-41 na reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel.

Metodologia

Síntese da peneira molecular $\text{CTA}^+/\text{MCM-41}$

Para a formação da peneira molecular MCM-41, inicialmente adicionou o direcionador estrutural (CTABr) em água deionizada a 50°C sob agitação, mantendo-se esta condição por 30 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente a 25°C e adicionou o agente mineralizante (NH_4OH), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. No qual obteve-se uma composição molar de gel de: $1\text{TEOS}:0,3\text{CTABr}:11\text{NH}_4\text{OH}:28\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:144\text{H}_2\text{O}$. Formou-se o gel que seguiu para tratamento térmico em autoclaves na estufa, por 24 horas a 30°C . Com o objetivo de controlar o pH do material para 11, lavou-se com água deionizada. Em seguida, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60°C por 24 horas. A remoção do direcionador foi realizado sob fluxo de nitrogênio (T_{amb} até 200°C , permanecendo por 1h) e ar sintético ($T = 200$ a 550°C , permanecendo por 6h).

Processo de impregnação úmida para o MoO_3

Foi depositado percentuais do metal MoO_3 de 10 e 15% sobre o suporte MCM-41 através do meio de impregnação por via úmida, empregando-se uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de molibdato de amônio tetra hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}$). Para isso, utilizou-se o rotoevaporador a 80°C por 1 hora. Após o tempo estabelecido, a mistura seguiu para secagem a 60°C por 24 horas. A amostra foi ativada sob fluxo contínuo de ar sintético com vazão de $150 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}$, da temperatura ambiente até 300°C com uma rampa de aquecimento de 3°C.min^{-1} permanecendo nesta condição por 180 minutos.

Processo de impregnação úmida para o hidróxido de potássio

A deposição do percentual de 20% de potássio sobre o catalisador foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de potássio (KOH). Para isso, colocou-se o catalisador Mo/MCM-41 em contato com uma solução de KOH e realizou agitação contínua a partir de um rotaevaporador por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse tempo, a mistura seguiu para secagem a 60°C por 24 horas.

Difratograma de raios X

Utilizou-se do método do pó, para obter os difratogramas de raios X que foram realizados em um difratômetro de raios X, modelo Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA, cujo tempo de passo era de 1segundo, operando em um intervalo de $1,5$ a 80° . Para os valores de espaçamentos interlineares (d_{hkl}) foi usado a Lei de Bragg descrita na Equação 1.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

Onde:

Comprimento de onda (λ) = $1,5418 \text{ \AA}$; d_{hkl} : distancia entre o índice de planos (hkl); hkl: índice de Miller.

Avaliação catalítica

Os catalizadores sintetizados e impregnados com 10 e 15% MoO_3 suportados na MCM-41 e com 20% hidróxido de potássio (KOH), foram testados na reação de transesterificação utilizando um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada, operando nas seguintes condições.

Tabela 1. Condições de operação da reação de transesterificação.

Variáveis	
Razão óleo:álcool	1:10
Porcentagem de catalisador	3%
Temperatura	150°C
Tempo	3 horas
Pressão (psia)	Autógena
Rotação (rpm)	400

Inicialmente colocou-se no reator óleo de soja, metanol e o catalisador nas proporções mostradas na Tabela 1. Após o tempo reacional deixou-se esfriar e depositou a solução a um funil de decantação, com o objetivo de separar as fases do biodiesel, mais leve, da fase mais pesada, glicerina. O processo de lavagem foi realizado com ácido clorídrico a 10% e em seguida com água deionizada, após se obter uma leitura de pH igual a 7 foi feita a secagem das amostras adicionando sulfato de magnésio e depois centrifugou o material.

Cromatografia gasosa

As análises por CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX $30\text{m} \times 0,32\text{mm} \times 0,25\mu\text{m}$ (Restek Corporation). As seguintes condições de operação: FID em 250°C , temperatura inicial da coluna em 210°C e final de 250°C , velocidade linear do H_2 em 50 cm.s^{-1} e injeção em modo split na razão de 1:50. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno

(heptadecanoato de metila 1 mg.mL^{-1} em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem.

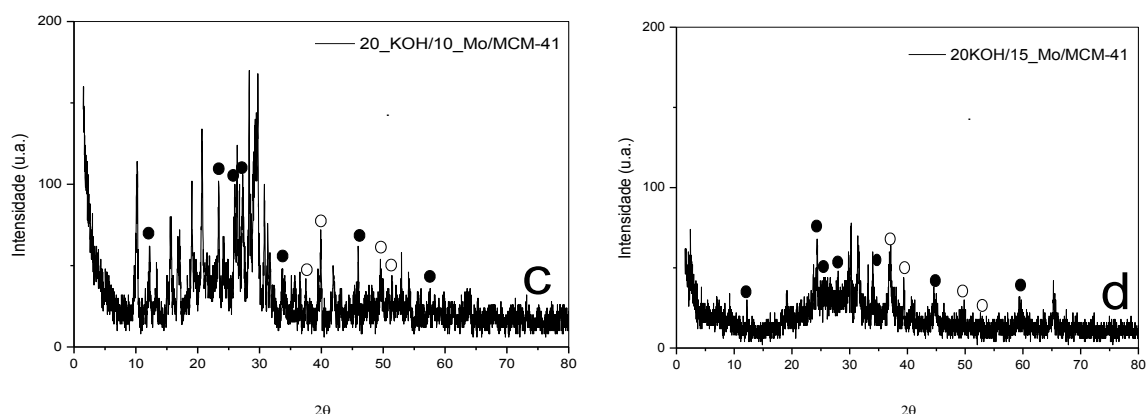
Densidade e Viscosidade

Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados no equipamento Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. A densidade tem faixa de temperatura a 20°C . As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mPa.s}$. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 mPa.s e a faixa de temperaturas de 40°C . Segundo as normas da Agência Nacional de Petróleo (ANP) N°14, tem-se que os valores de viscosidade a 40°C deve estar entre $3,0 - 6,0 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ e a densidade a 20°C entre $850 - 900 \text{ Kg.m}^{-3}$.

Resultados e Discussão

Difratograma de Raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores podem ser observados nas Figuras 1 a) 10_Mo/MCM-41, b) 15_Mo/MCM-41, c) 20_KOH/10_Mo/MCM-41 e d) 20_KOH/15_Mo/MCM-41.



Os difratogramas de raios X da Figura 1(a,b) foi possível observar que a estrutura da peneira molecular MCM-41 sofreu modificações na sua organização devido ao processo de impregnação do óxido de molibdênio e por causa das calcinações que leva a uma instabilidade estrutural e química do sistema poroso. Sendo assim, foi possível identificar as espécies de óxidos de molibdênio formados da decomposição do sal de molibdato de amônio sobre a peneira molecular. Os picos característicos do óxido de molibdênio foram identificados com auxílio da biblioteca do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), onde estão a disposição as cartas cristalográficas de vários materiais. Encontra-se a

presença de óxidos MoO_3 (Registro JCPDS: 47-1320). A partir da Figura1 (c, d), observou-se que o processo de dispersão do KOH no catalisador Mo/MCM-41. Visto que, foi possível identificar às espécies de óxidos e silicatos de potássio sobre o suporte poroso. Observou-se a presença dos compostos KO_2 (Registro JCPDS: 00-008-0351), $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Registro JCPDS: 00-026-1331) e $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (Registro JCPDS: 00-026-1463).

Cromatografia gasosa

O resultado na Tabela 2 mostra a conversão de ésteres metílicos na reação de transesterificação do óleo de soja para os catalisadores 10_Mo/MCM-41, 15_Mo/MCM-41, 20_KOH/10_Mo/MCM-41 e 20_KOH/15_Mo/MCM-41.

Tabela 2. Resultados do percentual de ésteres metílico.

Amostra	Conversão (%)
10_MoO ₃ /MCM-41	25,6
15_MoO ₃ /MCM-41	58,9
20_KOH/10_MoO ₃ /MCM-41	4,4
20_KOH/15_MoO ₃ /MCM-41	60,3

De acordo com a Tabela 2 pode-se observar que o aumento da porcentagem de óxido de molibdenio, tem-se um aumento da conversão de ésteres metílicos, onde o catalisador com 15_MoO₃/MCM-41apresentou maior conversão de 58,9%. De acordo com Bail (2012) a atividade catalítica é diretamente proporcional à disponibilidade de sítios ativos formados por átomos de molibdênio que apresenta acidez de Bronsted-Lowry, assim com o aumento da porcentagem aumentou também aumenta a acidez do catalisador. Após a impregnação no hidróxido de potássio verificou-se que o catalisador 20_KOH/10_MoO₃/MCM-41 apresentou menor conversão 4,4% de ésteres metílicos. Visto que, o catalisador 20_KOH/15_MoO₃/MCM-41 obteve uma conversão de 60,3%, mostrando que o hidróxido de potássio não influencia de forma significativa a reação de transesterificação. Para a amostra ser considerada biodiesel as especificações segundo a ANP, estabelecem que o teor de éster mínimo deve ser igual a 96,5%, no entanto, com os resultados obtidos de conversão, percebeu-se que esse valor não foi atingido.

Densidade e Viscosidade

A Tabela 3 expressa os resultados da caracterização de densidade e viscosidade das amostras.

Tabela 3. Resultados de viscosidade e densidade das amostras de óleo.

Catalisadores	Viscosidade (mm^2s^{-1})	Densidade (Kg.m^{-3})
	40 °C	20 °C
10_MoO ₃ /MCM-41	17,19	914,8
15_MoO ₃ /MCM-41	9,68	906,1
20_KOH/10_MoO ₃ /MCM-41	2,02	918,4
20_KOH/15_MoO ₃ /MCM-41	0,78	902,3

Tomando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel segundo a resolução da ANP, tem-se que a viscosidade deve estar entre 3,0 - 6,0 mm²/s e a densidade entre 850 – 900 kg/m³. Com isso, a partir dos resultados da Tabela 3, verifica-se que os catalisadores incorporados com 10 e 15% MoO₃ a peneira molecular MCM-41 apresentaram valores viscosidade e de densidade fora da conformidade

estabelecida pela norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Onde, pode-se observar que após a incorporação do hidróxido de potássio os valores obtidos de viscosidade apresentaram abaixo da norma. A viscosidade e densidade estão diretamente relacionadas com a pureza do biodiesel, reação incompleta possui a presença de mono, di e triglicerídeos ou a presença de glicerina, devido à purificação ineficiente, promovendo mudanças nas amostras. .

Conclusões

Os catalisadores 10% MoO₃-MCM-41 e 15% MoO₃-MCM-41 apresentaram os picos característicos do óxido de molibdênio. Após a incorporação do hidróxido de potássio foi possível observar a presença de picos referentes às espécies de óxidos e silicatos de potássio. Pode-se observar a influência da maior porcentagem de óxido de molibdênio impregnado, sendo assim o catalisador de 20_KOH/15_MoO₃/MCM-41 apresentou a maior atividade catalítica, mostrando que o hidróxido de potássio não influencia de forma significativa a reação de transesterificação. Para os resultados de ésteres metílicos, densidade e viscosidade apresentaram resultados não coerentes aos limites exigidos pela ANP.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte de: Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Programa de Educação Tutorial (PET), Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE) e ao Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustível (LACCBIO).

Referências Bibliográficas

BAIL, A., **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleo vegetais**. Tese de Doutorado. Curitiba, 2012. p. 128.

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). Resolução ANP No. 51, de 25 de novembro de 2015. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>>. Acessado em: 20 de julho de 2017.

COMISSÃO DE REGULAÇÃO EUROPEIA. Regulation (EC) no 1774/2002 of the European Parliament and of the Council. Available

DRUMM, F. C.; GERHARDT, A. E.; FERNANDES, G. D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M. S.; KEMERICH, P. D. C., **Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 18, p. 66-78, 2014.

GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍAGONZÁLEZ, J.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. **Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 108-109, p. 161-167, 2011.

PARENTE, E. J. S. **Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**, Unigráfica, Fortaleza, 2003.

SANTANA, G.C.S., **Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais**. 2008. 175p. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

SILVA, A.S, **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MVM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão** 2011. 2p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

U. T. Turaga, C. Song. **Catalysis Today** **86** (2003) 129-140.