

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:

ESTUDO COMPARATIVO DE CATALISADORES Co/MCM-41 E KOH/Co/MCM-41 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA

AUTORES:

Carlos Eduardo Pereira¹, Ítalo Barros Meira Ramos¹, Mateus Andrade Santos da Silva¹, Josiele Souza Batista Santos¹, José Jailson Nicácio Alves¹, Bianca Viana de Sousa Barbosa¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista Capes, eduardopereira.eq@gmail.com, Universidade Federal de Campina Grande

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.

ESTUDO COMPARATIVO DE CATALISADORES Co/MCM-41 E KOH/Co/MCM-41 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA

Abstract

The world energy matrix is based mainly on fossil fuels and has warned of the environmental damage caused by its use. This has stimulated the search for renewable sources of energy and in this scenario biodiesel has stood out for having advantages, among them the reduction of levels of environmental pollution. The most commonly used chemical route for the industrial production of biodiesel consists of the reaction of transesterification of triglycerides in vegetable oils or animal fats with an alcohol of short molecular chain and a catalyst, forming methyl esters (biodiesel) and glycerol (by-product). The addition of potassium hydroxide to the heterogeneous catalyst generates methoxide ion from the reaction with methanol. This ion is strongly nucleophilic and attacks the molecules of triglycerides obtaining greater conversions of methyl esters. Heterogeneous catalysts have great potential to make biodiesel production via economic and environmental advantages. Therefore, the present work aims to evaluate the presence of cobalt and potassium hydroxide supported in the molecular sieve MCM-41 in the conversion of methyl esters through the transesterification reaction of soybean oil. The synthesis of the MCM-41 molecular sieve was performed from deionized water, cetyltrimethylammonium bromide, ammonium hydroxide, ethanol and tetraethyl orthosilicate. Cobalt and potassium hydroxide were incorporated into the MCM-41 molecular sieve by wet impregnation. The catalytic potential was evaluated in the transesterification reaction of soybean oil by methyl route. By means of X-ray diffractometry it was possible to observe the formation of the mesoporous structure of the molecular sieve MCM-41 and to identify the peaks related to the cobalt oxide and the oxide and potassium silicate dispersed in the catalyst in the MCM-41 structure. The oil obtained in the transesterification reaction with the cobalt supported catalyst showed density, viscosity and methyl esters content outside the standards established by the Resolution of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels N° 51 of 11/25/2015. The catalyst supported with cobalt and potassium hydroxide was characterized by gas chromatography, density and viscosity

Introdução

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, as preocupações com o esgotamento dos recursos petrolíferos e as questões ambientais ligadas à combustão dos seus produtos têm motivado a investigação de combustíveis alternativos e mais limpos a partir de fontes renováveis (SILVA *et al.* 2017a). Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE *et al.* 2006).

A obtenção do biodiesel dá-se mediante a utilização de vários procedimentos reacionais, onde, normalmente, se utiliza o processo de transesterificação, que consiste na reação de triglicerídeos com álcool, na presença de um catalisador (SANTOS *et al.* 2016).

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 apresentam características relevantes para aplicações catalíticas e adsorptivas por apresentar elevada área superficial e diâmetro de poros permite o processamento de moléculas de variados tamanhos, aliada a alta estabilidade térmica, tornado um

suporte destinado a diversas aplicações industriais. Entretanto, esse suporte pode ser inativo cataliticamente ou apresentar sítios ácidos muito fracos, tomando-se necessário a introdução de fases ativas.

A incorporação de heteroátomos e/ou óxidos metálicos proporciona melhoria nas propriedades ácida ou básica e a modificação das características textural do catalisado, mas também pode melhorar a estabilidade hidrotérmica da peneira molecular MCM-41, utilizada como suporte. Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas o que confere a este material uma grande potencialidade na catálise.

A incorporação dos sítios metálicos de cobalto proporciona espécies ativas no suporte. De acordo com Chen e Shen (2011) o carregamento de cobalto menor que 30% encontra-se mais dispersos nos suportes. No entanto, valores superiores afetam a interação entre o metal e o suporte que favorece a formação de compostos de silicatos de cobalto e difíceis de reduzir, resultando em catalisadores com baixa atividade.

O hidróxido de potássio é um composto utilizado na catalise homogênea básica para produção de biodiesel, devido a sua alta eficiência e baixo custo (SILVA, 2011b). No entanto, em decorrência das desvantagens da catálise homogênea, uma solução seria a impregnação desse hidróxido em suportes catalíticos que propicie suas características na catalise heterogênea. Nesse contexto, compostos de potássio depositados em diferentes suportes foram investigados para a produção de biodiesel na reação de transesterificação e apresentaram ótimas conversões (SOUZA, 2012; WIJAYAPALA *et al.* 2014).

Segundo o trabalho de Galvão *et al.* (2012) o iodeto de potássio foi suportado nas peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, e testadas na reação de transesterificação com razão metanol:óleo de girassol de 15:1, 60 °C, em 4, 6 e 8 horas, e percentagem de 1,31% de catalisador. A partir desse estudo realizado, obteve-se a conversão máxima de 66,52% com tempo reacional de 6 horas e catalisador com 2% de KI incorporado na SBA-15.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a presença do cobalto e do hidróxido de potássio suportado na peneira molecular MCM-41 na conversão de ésteres metílicos através da reação de transesterificação de óleo de soja.

Metodologia

Síntese da peneira molecular MCM-41

A preparação do gel de síntese foi baseada na metodologia de Grün *et al.*, (1999) inicialmente, a adicionou-se lentamente o direcionador estrutural (CTABr) em água destilada a 50 °C sob agitação por 30 min. Em seguida, deixou-se esfriar a solução por aproximadamente 25 °C e adicionar o agente mineralizante (NH₄OH), 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. O gel formado foi parte para autoclaves para tratamento térmico, por 24 horas a 30 °C, em seguida foi lavado, seco a 60 °C por 24 h e calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

Processo de impregnação úmida para o CoO

A deposição do metal com percentuais de 10 e 15% sobre o suporte a peneira molecular MCM-41 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto (Co(NO₃)₃.6H₂O). Realizando-se em seguida uma agitação contínua da mistura a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura foi seca em estufa, a 80 °C por 24 horas e calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético.

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 mol.L⁻¹ de hidróxido de potássio (KOH). Para isso, colocou-se o catalisador Co/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

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do método do pó, realizado em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 1 segundo ao longo de um intervalo de 1,5 a 80°. Os valores de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 1 e o parâmetro de rede do arranjo mesoporoso hexagonal (a_H).

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

Onde: Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å; d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl); hkl: índice de Miller.

Avaliação catalítica

Os catalisadores foram testados utilizando um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada, operando nas condições apresentadas na Tabela 1.

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

Após o tempo reacional, a mistura foi colocada em funil de decantação e deixada em repouso por 24 horas para que houvesse a completa separação das fases. Posteriormente, a fase mais densa, a glicerina, foi retirada, restando a penas o biodiesel. Em seguida, foi realizada a etapa de lavagem do biodiesel, inicialmente com ácido clorídrico e em seguida com água deionizada até atingir o pH 7.

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 à 20 °C. As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1×10⁻⁴ 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 mm².s⁻¹ e a densidade a 20 °C entre 850 – 900 Kg.m⁻³.

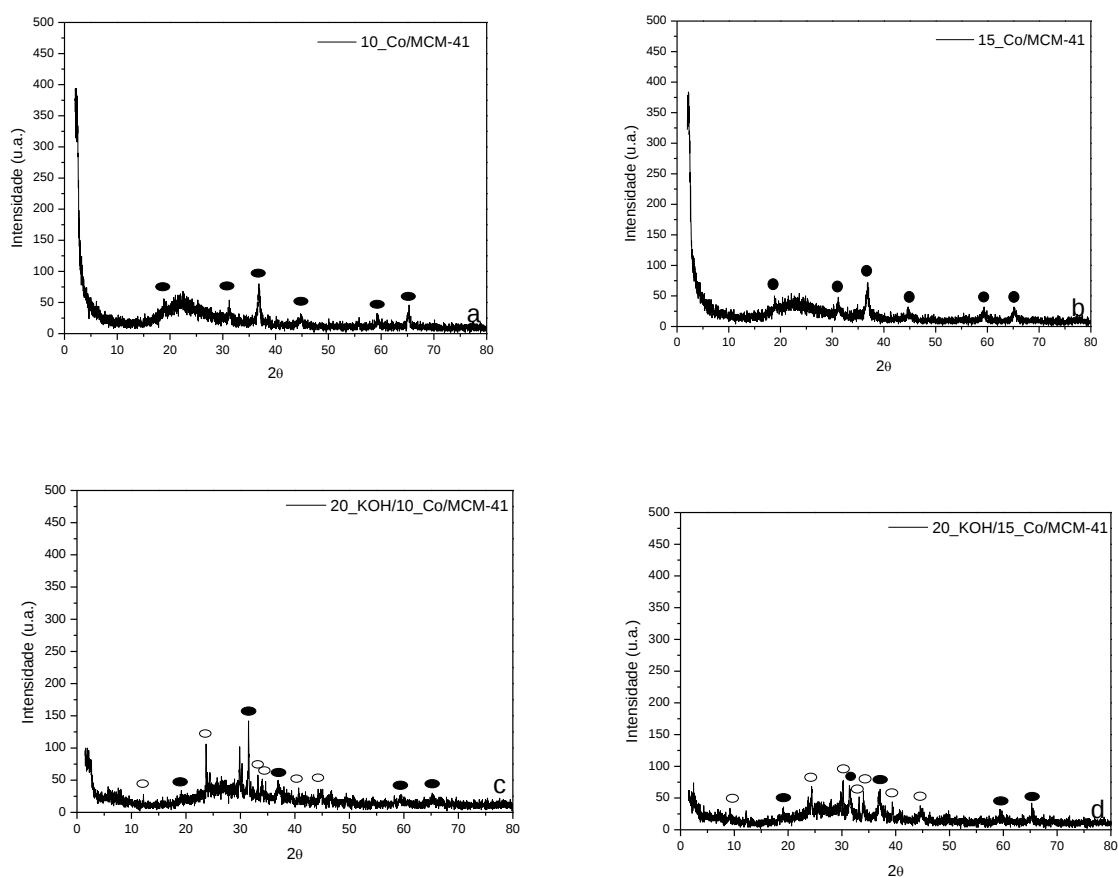
Cromatografia gasosa

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 30m x 0,32mm x 0,25µm (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 H₂ 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

Resultados e Discussão

3.1. Difratoograma de Raios X

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



Legenda: ● espécie de cobalto; ○ espécie de potássio

Através dos difratogramas de raios X foram identificadas às espécies de óxidos de cobalto cristalinos formados da decomposição do sal (nitrato de cobalto) suportado na peneira molecular MCM-41. Na Figura 1(a,b) pode-se observar à presença de picos que indicam a formação de espécies Co₃O₄. A presença desses picos indica que as espécies de cobalto após a calcinação foram principalmente na forma de espinela.

A partir da Figura (c, d), observou-se que o processo de dispersão do KOH no catalisador Co/MCM-41. Com o auxílio da biblioteca do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), onde

estão à disposição as cartas cristalográficas de vários materiais, foi possível identificar às espécies de óxidos e silicatos de potássio sobre o suporte poroso. Os picos identificados foram $K_2Si_2O_5$ ($2\theta = 11,87; 24,29; 30,37$), $K_2Si_2O_5$ ($2\theta = 33,26$); KOH ($2\theta = 33,98; 40,49$)

Visto que, houve modificação na estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41, ou seja, picos relativos a fase mesoporosa não foram mantidos após o processo de impregnação do hidróxido de potássio, significando que a estrutura mesoporosa não foi mantida.

Cromatografia gasosa

Os resultados da avaliação catalítica realizada a partir da cromatografia gasosa podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de viscosidade e densidade das amostras de óleo.

Amostras	Conversão (%)
Prova em branco	0,6
10_Co/MCM-41	0,7
15_Co/MCM-41	42,00
20_KOH/10_Co/MCM-41	90,20
20_KOH/15_Co/MCM-41	76,70

Os resultados obtidos mostra que o catalisador 10_Co/MCM-41 não foi ativo na metanólise de óleo de soja nas condições reacionais. Verifica-se que o catalisador incorporado com hidróxido de potássio favoreceu a conversão de ésteres metílicos, obtendo uma conversão de 90,2% para o catalisador 20_KOH/10_Co/MCM-41. Visto que, ao adicionar o hidróxido de potássio nos catalisadores 10_Co/MCM-41 e 15_Co/MCM-41, verificou-se, o aumento da conversão, devido à presença de uma quantidade maior de sítios básicos que possibilitam a formação de adutos de Lewis entre o catalisador e o metanol, dessa forma o ânion metóxido formado catalisa a reação de transesterificação (SHRIVER E ATKINS, 2003).

No entanto, para os valores obtidos de ésteres metílicos para todos os catalisadores, constata-se que os óleos obtidos não estão em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP (método NBR 14598).

Densidade e Viscosidade

Na Tabela 3, encontram-se os resultados de densidade e viscosidade dos óleos obtidos.

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

Amostras	Viscosidade (mm ² /s) 40 °C	Densidade (Kg/m ³) 20 °C
Prova em branco	52,68	919,5
10_Co/MCM-41	57,69	923,5
15_Co/MCM-41	54,68	922,9
20_KOH/10_Co/MCM-41	6,81	897,1
20_KOH/15_Co/MCM-41	6,78	897,5

Os valores representados na Tabela 3 referente a viscosidade, não possuem uma conformidade ao que se refere aos valores estabelecidos pelo órgão regulador no Brasil. Visto que, a incorporação do hidróxido de potássio nos catalisadores 10_Co/MCM-41 e 15_Co/MCM-41 reduz significativamente a viscosidade. Este fato é influenciado pelas propriedades do ácido graxo que promove as interações

intermoleculares como forças Van der Waals que se acentuam devido a molécula possuir uma grande massa molecular, contribuindo para o aumento do tempo de escoamento do biodiesel (ALLINGER *et al.* 1978).

Analisando-se os resultados da Tabela 3 e comparando-os com a norma ANP N° 14 (2015), cuja densidade deve estar entre 850-900 kg.m⁻³ à 20 °C, nota-se que os óleos obtidos se apresentam fora da norma para os catalisadores 10_Co/MCM-41 e 15_Co/MCM-41. A densidade do biodiesel está ligada com a estrutura molecular, quando maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a densidade, sendo assim esse valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula. Outro fato que pode influenciar é a presença de impurezas, como por exemplos, o álcool ou substancias adulterantes (LÔBO *et al.* 2009).

Conclusões

A partir do difratograma de raio X foi possível comprovar a presença de picos que indicam a formação de espécies de óxido de cobalto principalmente na forma de espinela de Co₃O₄. E após a impregnação do hidróxido de potássio foi possível identificar às espécies de óxidos e silicatos de potássio. O catalisador 20_KOH/10_Co/MCM-41 apresentou maior conversão de ésteres metílicos. Sendo assim, a conversão de ésteres metílicos e densidade não especificam o biodiesel de acordo com as normas Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Para os resultados de viscosidade apenas os catalisadores incorporados com hidróxido de potássio apresentaram 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

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L.; **Química Orgânica**, Ed. Guanabara: Rio de Janeiro, v.16 p. 964, 1978.

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.

CHEN, L.; SHEN, J., **Microcalorimetric adsorption studies of highly loaded Co–ZrO₂/SiO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis**, Journal of Catalysis, v. 279, p. 246–256, 2011.

GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J., **Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel**. Química Nova, v. 35, p. 41-44, 2012.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., **Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology**. Micropor Mesopor Mat., v. 27, p. 207-216, 1999.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C., **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, v. 32, 1596-1608, 2009.

SANTOS, J. S. B., PEREIRA, C. E., BATISTA, T. S., ALVES, J. J. N., SOUSA, B. V., **Obtenção de biodiesel a partir de óleo vegetal utilizando diferentes catalisadores heterogêneos**. Publicado nos anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Natal – RN, 2016.

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

SILVA, M. A. V.; FERREIRA, B. L. G.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V., **Comparative study of NO_x emissions of biodiesel-diesel blends from soybean, palm and waste frying oils using methyl and ethyl transesterification routes**, Fuel, v. 194, p. 144–156, 2017a.

SILVA, A. S., **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011. 140p. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2011.

SOUZA, J. K. D., **Síntese de catalisadores utilizando garrafa pet para a produção de biodiesel**. 2012. 120p. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB.

WIJAYAPALA. R.; YUB, F.; PITTMAN, C. U.; MLSNAA, T. E., **K-promoted Mo/Co- and Mo/Ni-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis of aromatic hydrocarbons with and without a Cu water gas shift catalyst**. Appl. Catal. A-Gen., v. 480, p. 93-99, 2014.