

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



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA NA DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIO-ÓLEO OBTIDO NO CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA

AUTORES:

ELIANY DOS SANTOS CARDOSO, RAFAEL LIMA MARTINS, CAIO CAMPOS FERREIRA, NÉLIO TEIXEIRA MACHADO

INSTITUIÇÃO:

¹FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, INSTITUTO DE TECNOLOGIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ; ²PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA, INSTITUTO DE TECNOLOGIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ; ³PROFESSOR DA FACULDADE DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, INSTITUTO DE TECNOLOGIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ.

INFLUÊNCIA NA DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIO-ÓLEO OBTIDO NO CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA

Abstract

In the presente paper, the fractional destilation was investigated in laboratory scale of the obtaining bio-oil by the process of thermocatalytic pyrolysis from palm oil (*Elaeis guineenses*, Jacq) with 15% (w/w) of Na_2CO_3 in the pilot scale. The experimental procedure was developed with the purpose of obtaining the three destilated fractions: green gasoline, green kerosene and green diesel; 1 atm, by the variation of the destilation column height in 10, 30 and 50 cm. The obtained fractions were submitted to the physico-chemical analysis, FT-IR and MNR. analisating the results from the physical-chemical analysis was noticed that the density and the viscosity were in the standards of the ANP, as 0,815 g/cm³ for the green kerosene and 30 cm column. The results for the specifiction by infrared spectroscopy and magnetic resonance nuclear (NMR) show the presence of long chain and linear hidrocarbonets, as alkanes. The experimental results shows a good subdivision , which certifies the refination by the destilation process contributes successfully and satisfactory in the subdivision and purification of the bio-oil

Introdução

A crescente demanda da sociedade globalizada por energia, associada a legislações rigorosas de preservação ambiental no ocidente, tem motivado o desenvolvimento de pesquisas com foco na produção de combustíveis provenientes de fontes renováveis, em substituição aos combustíveis de origem fóssil, os quais contribuem para o aquecimento global (RAMYA et al., 2002). Vários pesquisadores vêm se concentrando na busca por novas fontes alternativas de energia, que sejam mais baratas renováveis e menos poluentes que os combustíveis de origem fóssil. Uma das fontes extremamente visadas são os biocombustíveis, em razão da sua contribuição ao meio ambiente com redução dos níveis de poluição ambiental, além de ser uma alternativa renovável viável para substituir ou amenizar o comércio de produtos petrolíferos no futuro (LHAMAS et al. 2016). Segundo PRADO e FILHO (2009), dentre as diversas rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis, destaca-se o craqueamento termocatalítico de óleos e gorduras de origem vegetal e animal. O craqueamento consiste na decomposição térmica e/ou catalítica dos óleos e gorduras, produzindo-se misturas de hidrocarbonetos nas diferentes faixas de combustíveis, ácidos graxos, água e outros compostos orgânicos. Para fracionar/separar os componentes constituintes dessa mistura complexa, é necessário submeter à mistura líquida ao processo de destilação fracionada (FERREIRA et al., 2017). Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal investigar a destilação fracionada em escala de bancada e com refluxo do bio-óleo obtido através do craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) com 15% (w/w) de Na_2CO_3 e via escala piloto, variando-se a altura da coluna do tipo Vigreux em dez (10), trinta (30) e cinquenta (50) centímetros.

Materiais e Metodologias

Materiais

O bio-óleo, utilizado como material de alimentação no Processo de Destilação Fracionada foi produzido via Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineenses*, Jacq) a 450 °C, utilizando-se 15% (w/w) de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) como catalisador.

Caracterização Físico-Química do Bio-Óleo e Frações de Biocombustíveis (Gasolina Verde, Querosene Verde, Diesel Verde)

O bio-óleo, assim como as frações de biocombustíveis foram submetidas às análises físico-químicas no Laboratório de Análises Físico-Químicas do TERMTEK-LEQ-UFPA, em termos do Índice de Acidez

(ASTM D 974), Índice de Saponificação (AOCS Cd 3-25), Índice de Refração (AOCS Cc 7-25), Corrosividade em Lâmina de Cobre (ASTM D130), Densidade (ASTM D854 a 25 °C) e Viscosidade (ASTM D 446).

UEspectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros foram obtidos em espectrômetro FT-IR (Shimadzu, modelo Prestige 21), pertencente ao laboratório de Infravermelho do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ), com a faixa de varredura entre 500 a 4000 cm^{-1} . Já os espectros de RMN (^1H e ^{13}C) foram obtidos em um espectrômetro VARIAN, modelo UNITY 300 com frequência de ressonância de 300 MHz.

Aparato e Procedimento Experimental

O bio-óleo foi submetido à destilação fracionada em escala de bancada, de acordo com (THOMAS et al., 2001), nas seguintes faixas de temperatura: 40 a 175°C, 175 a 235°C e 235 a 305°C, correspondentes à gasolina verde, querosene verde e diesel verde, respectivamente. As amostras foram pesadas e inseridas em um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL, o qual foi introduzido em uma manta térmica (modelo Fisatom 202E – classe 300 e potência de 480 W) com a finalidade de aquecer o material a ser destilado. O balão foi acoplado a uma coluna de destilação do tipo Vigreux sem empacotamento. Em seguida, acoplou-se a coluna de destilação a um condensador (ver Figura 1.a), o qual foi acoplado a um balão de fundo redondo com capacidade de 250 mL para coleta do material destilado (ver Figura 1.b). O balão e a coluna Vigreux foram revestidos com uma camada de lã de vidro e papel de alumínio com objetivo de reduzir a perda de calor com o meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo. A fim de controlar a taxa de refluxo e a melhor pureza do destilado, abriu-se a válvula para o gotejo de duas gotas/segundo, com o objetivo de controlar a velocidade da destilação. O procedimento descrito anteriormente foi adotado para três variações de alturas das colunas Vigreux, as quais foram de dez (10), trinta (30) e cinquenta (50) centímetros.

Figura 1.a: Aparato experimental



Figura 1.b: Fração destilada



Resultados e Discussão

Em relação à produção do bio-óleo, observou-se que as propriedades físico-químicas da Viscosidade e Densidade apresentam valores de 2,02 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ e 0,79 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$, respectivamente, as quais se apresentam nos limites estabelecidos pela norma da ANP N° 50. Os baixos valores do Índice de Acidez e Índice de Saponificação, 1,02 $\text{mg KOH}.\text{g}^{-1}$ e 14,35 $\text{mg KOH}.\text{g}^{-1}$ de amostra, respectivamente, indicam que o craqueamento termocatalítico do óleo de palma foi eficiente em relação à conversão dos triglicerídeos em hidrocarbonetos.

A Tabela 1 apresenta os resultados referentes à caracterização físico-química das frações destiladas com refluxo provenientes do bio-óleo produzido com 15% de Na_2CO_3 realizadas em escala de bancada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK /UFPA).

Tabela 1: Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas

Análises	Unidades	Tamanho da coluna Vigriux			Limites (ANP)**
		10 cm	30 cm	50 cm	
Gasolina verde (40 - 175 °C)					
Densidade	g.cm ⁻³	0,749	0,750	0,750	-
Viscosidade	mm ² .s ⁻¹	1,373	1,259	1,251	-
Índ. de acidez	mg KOH. g ⁻¹	2,960	2,570	2,080	-
Índ. Saponificação	mg KOH. g ⁻¹	5,290	5,290	5,730	-
Índ. Refração	-	1,421	1,423	1,425	-
Corrosividade	-	1 ^a	1A	1A	-
Querosene verde (175 - 235 °C)					
Densidade	g.cm ⁻³	0,782	0,787	0,788	0,771-0,837
Viscosidade	mm ² .s ⁻¹	1,845	1,778	1,733	-
Índ. de acidez	mg KOH. g ⁻¹	2,944	2,750	1,650	≤ 0,015
Índ. Saponificação	mg KOH. g ⁻¹	9,270	5,282	5,221	-
Índ. Refração	-	1,439	1,440	1,423	-
Corrosividade	-	1 ^a	1A	1A	-
Diesel verde (235 - 305 °C)					
Densidade	g.cm ⁻³	0,823	0,824	0,827	0,82-0,85
Viscosidade	mm ² .s ⁻¹	3,610	3,528	3,245	2 - 4,5
Índ. de acidez	mg KOH. g ⁻¹	4,680	3,901	3,393	-
Índ. Saponificação	mg KOH. g ⁻¹	38,204	43,602	48,630	-
Índ. Refração	-	1,451	1,451	1,453	-
Corrosividade	-	1 ^a	1A	1A	1A

Especificações da ANP N° 63 de 05.12.2014 e N° 50 de 23.12.2013 para o querosene e diesel, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados acima, verifica-se que o parâmetro da Densidade para o Querosene e Diesel verdes encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP para os derivados de petróleo, enquanto que o Índice de Acidez encontra-se acima do padrão para o Querosene verde. Observa-se também que a densidade aumenta gradativamente com o aumento das faixas de temperatura de destilação, isto pode ser explicado pelo aumento no número de carbonos em cada faixa de temperatura de destilação, pois quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos, maior será sua densidade. Ao analisar o efeito da altura na coluna Vigreux sobre as frações destiladas, verifica-se que a viscosidade cinemática e o índice de acidez diminuem de forma linear com o aumento da altura da coluna, de modo que o aumento da altura da coluna provoca um enriquecimento e/ ou concentração de compostos mais voláteis na fase de vapor.

Os resultados de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e Ressonância Magnética nuclear (RMN) indicam a presença de hidrocarbonetos de cadeia linear e longa, como alcanos e alcenos, também visualiza-se a presença de compostos oxigenados, como a carbonila. De um modo geral, pode-se inferir que os compostos obtidos na unidade de destilação com refluxo constatarem uma relativa produtibilidade em hidrocarbonetos.

Conclusões

Os resultados mostram que os parâmetros de Densidade para as faixas querosene verde e diesel verde apresentaram valores dentro dos limites de suas respectivas normas da ANP. Em relação aos índices de viscosidade e acidez, percebe-se o aumento gradativo à medida que a faixa de temperatura de corte aumenta e a diminuição da mesma com o aumento da altura da coluna. As análises dos espectros

realizadas sobre as frações destilada evidenciaram a presença de hidrocarbonetos parafínicos (alcanos) e hidrocarbonetos olefínicos (alquenos). Os resultados ratificam que o refino através da operação de destilação contribui satisfatoriamente na separação e pureza do bio-óleo.

Referências Bibliográficas

FERREIRA, CC; et al. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 127, pag 468-489, 2017.

LHAMAS, DEL; et al. Produção de diesel verde obtido da destilação do produto do craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto XXI congresso brasileiro de engenharia química; 2016 Set 25-29; Fortaleza, CE.

PRADO CMR; FILHO NRA. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 86, pag 338–347, 2009.

RAMYA, G. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. Applied Catalysis A: General, 433–434, pag 170–178, 2012.

THOMAS, JE. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. p.