

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO FRACIONAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO OBTIDO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO EM LEITO FIXO DE RESÍDUOS DE CAIXA DE GORDURA COM PELLETS DE 5% DE LAMA VERMELHA COMO CATALISADOR

AUTORES:

Thaís do Nascimento Rafael; Ana Cláudia Fonseca Baia; Caio Campos Ferreira; Lucas Pinto Bernar; Nélío Teixeira Machado

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Pará – UFPA

**ESTUDO DO FRACIONAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO
ORGÂNICO OBTIDO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO EM LEITO FIXO DE RESÍDUOS DE CAIXA DE
GORDURA COM PELLETS DE 5% DE LAMA VERMELHA COMO
CATALISADOR**

Abstract

The objective of the present work is to investigate the bench scale fractionation of the bio-oil obtained through fixed bed catalytic thermal cracking using 5% (w / w) Red Mud pellets as catalyst. The experimental procedure was developed to obtain fractions in the cutting ranges corresponding to green gasoline (40 - 190 ° C), green kerosene (190 - 235 ° C) and green diesel (235 - 330 ° C), similar to fuels. oil derivatives. The distilled fractions obtained were subjected to physicochemical characterization by determining properties such as acidity index, density, refractive index and viscosity. In addition, the fractions were analyzed by gas chromatography and mass spectroscopy (GC-MS). When analyzing the results of the physicochemical analysis, it was noted that the fraction that presented the highest yield was the green diesel. The experimental point that presented the highest percentage of hydrocarbons formed was the kinetics of point 4, with a yield of 78.43% (w / w). Regarding the distilled fractions, it was found that some of the parameters do not fit the specifications of the ANP, but showed agreement with the products found by other authors. The refractive index and density values were the closest to those found in the literature. The average density values were 0.8 g / cm³ for green gasoline, 0.834 g / cm³ for green kerosene and 0.847 g / cm³ for green diesel. Regarding viscosity, it was found to have a standard behavior, since its value increases with increasing hydrocarbon size. Chromatography analysis showed that biokerosene is approximately 50% paraffinic compounds, also having olefinic, naphthenic and aromatic compounds. The use of residual fat from domestic and industrial fat boxes has potential for biofuel production, producing biofuels with good characteristics.

Introdução

Os combustíveis fósseis ainda são a principal matriz energética mundial. O uso extensivo de tais combustíveis tem causado prejuízos ao meio ambiente, devido à emissão na atmosfera em altos níveis de concentração de gases tóxicos. Os biocombustíveis são considerados uma alternativa em relação ao uso de combustíveis fósseis, já que na produção de energia a partir da biomassa o processo de produção de CO₂ é neutro, e ambientalmente correto (KATIKANENI, 1998). Óleos vegetais e gorduras animais, em sua forma natural ou transformados, são matérias primas renováveis de elevado potencial energético e promissores para a produção de biocombustíveis. O aproveitamento desse passivo ambiental é uma opção sustentável e economicamente viável por reduzir custos de produção, utilizando matéria-prima menos dispendiosa, sendo promissor para suprir matriz energética brasileira (JUNQUEIRA, 2014).

O Craqueamento Termocatalítico, é uma rota tecnológica de produção de biocombustíveis que consiste na decomposição térmica e/ou catalítica dos óleos e gorduras, produzindo misturas de hidrocarbonetos nas diferentes faixas de combustíveis, possuindo propriedades químicas e físicas semelhantes aos combustíveis à base de petróleo. (PRADO e FILHO, 2009). Dentre os processos de separação aplicados para fracionar, melhorar a qualidade e elevar o rendimento na produção de combustíveis, destaca-se a destilação, o processo de separação amplamente usado na indústria química e que consiste em uma operação térmica controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido-vapor,

utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes, através da adição de energia térmica.

Neste contexto, o presente trabalho visa estudar a produção de biocombustíveis como o bio-óleo (Produto Líquido Orgânico), através do processo de Craqueamento Térmico Catalítico em leito fixo de resíduos provenientes da gordura residual das Caixas Retentoras de gordura do Restaurante Universitário da UFPA, utilizando pellets de Lama Vermelha como catalisador, seguida da Destilação Fracionada do Bio-Óleo em escala de bancada, e caracterização físico-química dos produtos obtidos.

Metodologia

O Bio-Óleo utilizado nos processos de Destilação Fracionada foi obtido a partir da realização do Craqueamento Térmico Catalítico em leito fixo da gordura residual proveniente das caixas retentoras de gordura do Restaurante Universitário da UFPA, utilizando pellets de Lama Vermelha 5% como catalisador do processo. O bio-óleo foi fracionado em uma coluna de destilação, em escala de bancada, com o objetivo de obter frações destiladas na faixa de temperatura dos derivados do petróleo (gasolina, querosene e diesel), sendo separado de acordo com as faixas de fracionamento dos derivados de petróleo. De acordo com Farah (2012) estas faixas de destilação são estabelecidas como: Gasolina verde (45 - 190°C); Querosene verde (190 - 235°C); Diesel verde (235°C - 330°C).

O procedimento experimental do processo de destilação dos bio-óleos em escala de bancada consistiu na pesagem e inserção da amostra em um balão de alimentação, posto na manta térmica e acoplado à coluna de destilação. Cada amostra submetida ao fracionamento corresponde ao bio-óleo coletado a partir de um tempo pré-determinado durante o decorrer do processo de craqueamento termo-catalítico, que representam pontos cinéticos do processo (ponto 1 ao 9, entre os tempos 40 a 120 min). Após o término da montagem do aparato experimental, ligou-se o aquecimento da manta térmica e anotou-se a temperatura e o tempo no qual se iniciou a destilação. No decorrer do processo, foram realizadas leituras de temperaturas com intervalos de 10 minutos até o término da destilação. O aquecimento foi controlado para que as frações destiladas fossem obtidas nas faixas de temperatura pré-estabelecidas. A figura a seguir mostra o aparato experimental utilizado para a realização do processo de destilação.



Figura 1 – Aparato experimental de destilação em escala de bancada

Os produtos líquidos que saíram da coluna de fracionamento nas faixas de temperaturas pré-estabelecidas apresentaram a formação de duas fases, uma fase orgânica e uma fase aquosa, como pode ser observado na figura 2. A fase orgânica possui cor amarelada, enquanto a fase aquosa é

transparente. As fases passaram por um processo de separação, sendo a fase orgânica o produto de interesse e denominada como fração destilada na referida faixa de temperatura de ebulição.

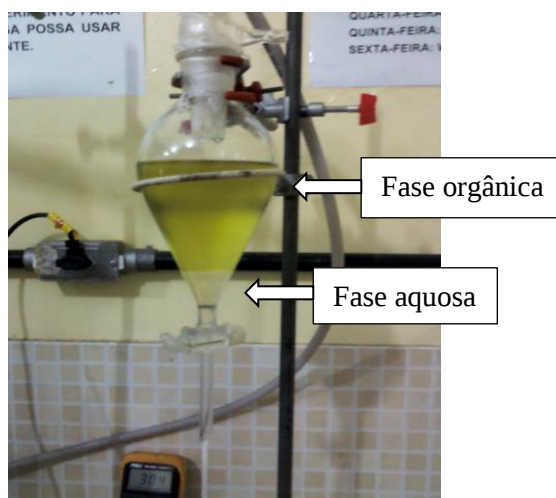


Figura 2 - Fração destilada de PLO

Os produtos fracionados foram submetidos a análises físico-químicas, como densidade, viscosidade, e índice de refração, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O rendimento (η) das frações destiladas foi determinado pela equação 1 abaixo.

$$\eta = \frac{m_f}{m_i} \times 100\% \quad (1)$$

Onde:

m_i = massa inicial do bio-óleo antes de ser fracionada (g);

m_f = massa coletada como fração destilada (g).

Caracterização Físico-Química do Bio-óleo

O bio-óleo foi submetido às análises físico-químicas no Laboratório de Análises Físico-Químicas do TERMTEK-LEQ-UFGA, em termos do Índice de Acidez (ASTM D 974), Índice de Refração através de acordo com o Método AOCS Cc 7-25, Densidade, de acordo com o Método do Picnômetro (ASTM D854 a 25 °C), e Viscosidade, de acordo com o Método ASTM D 446.

Análise de Cromatografia Gasosa e Espectro de Massa (GC-MS)

A composição química dos bio-óleos foi determinada através de um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massa (aparelho Shimadzu GC-MS-2010 com interface QP2010 e impacto de elétrons), realizados no laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ-RJ-Brasil).

Resultados e Discussão

As destilações foram realizadas em todas as amostras de bio-óleos obtidos do processo de craqueamento termo-catalítico com 5% de catalisador, menos na amostra P7 que representa o bio-óleo coletado após 100 minutos do início do processo de craqueamento, na qual não foi possível a realização da destilação fracionada. Todos os experimentos produziram frações na faixa de corte da gasolina verde, querosene verde e diesel verde. A figura 3 a seguir apresenta os rendimentos das frações destiladas nas suas respectivas faixas de corte

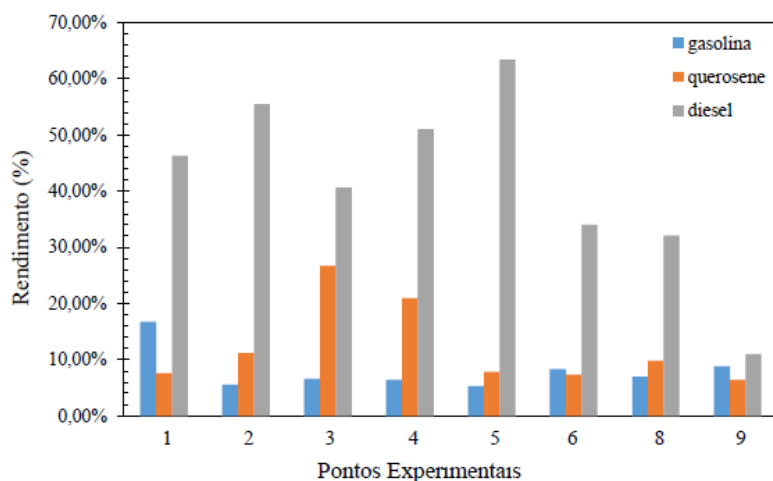


Figura 3 – Gráfico com rendimento das Frações Destiladas

A partir da análise da figura 3, percebe-se que o rendimento da fração correspondente ao Diesel verde foi o que se mostrou mais expressivo em comparação com os demais. A formação de grandes quantidades formadas nas faixas de temperaturas mais elevadas, mostra que os biocombustíveis produzidos possuem cadeias maiores, com valores de ponto de ebulição elevados, ou seja, o craqueamento termocatalítico da gordura residual com lama vermelha favorece a formação de hidrocarbonetos pesados.

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises físico-químicas da fração na faixa de corte correspondente à gasolina verde (40 - 190°C). Para a gasolina, a ANP não estabelece limites para as características descritas abaixo e apenas sugere que estes valores sejam anotados.

Tabela 2 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação da gasolina (40 – 190°C).

Análises	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P8	P9
Índice de Acidez (mgKOH/g de amostra)	64,88	69,74	90,9	123,23	90,11	73,04	37,36	21,86
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	1,3	1,27	1,8	1,37	1,57	1,53	1,52	1,54
Índice de Refração	1,344	1,425	1,34	1,427	1,436	1,446	1,334	1,449
Densidade (g/cm ³)	0,796	0,7806	0,778	0,8184	0,8209	0,8106	0,8134	0,8148

Os valores obtidos das propriedades físico químicas referentes à fração destilada na faixa da gasolina são no geral condizentes com os valores encontrados na literatura. Almeida (2015) encontrou valores de densidade igual a 0.826 g/cm³ e índice de refração igual a 1,493, muito parecidos com os resultados obtidos neste trabalho, utilizando Na₂CO₃ como catalisador no processo de craqueamento da gordura residual.

Os resultados do índice de acidez, entretanto, se mostraram altos em comparação com os valores encontrados por outros autores para a mesma faixa de temperatura. Ferreira (2016) encontrou um valor de IA para a gasolina verde igual a 1,9 mgKOH/g, enquanto Almeida (2015) encontrou um valor de IA de 3,886 mgKOH/g. Observa-se na tabela 2 que o índice de acidez aumenta progressivamente até o ponto P4, e seu valor mínimo é observado no ponto P9.

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

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises físico-químicas da fração destilada na faixa de corte correspondente ao querosene verde (190 - 235°C). Os resultados serão comparados com a literatura e confrontados com as especificações dispostas na resolução da ANP N° 63 de 05/12/2014.

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do querosene (190 - 235°C).

Análises	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P8	P9	ANP n°63
Índice de Acidez (mgKOH/g de amostra)	70,7	77,48	108,4	138,26	106,29	86,56	69,21	48,1	Máx. 0,015
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	2,22	1,88	2,04	2,92	2,64	3,87	2,8	2,5	Anotar
Índice de Refração	1,424	1,427	1,423	1,442	1,444	1,448	1,442	1,449	Anotar
Densidade (g/cm ³)	0,832	0,8279	0,804	0,8328	0,836	0,8588	0,847	0,838	0,73 a 0,77

Analisando a tabela 3, observa-se que os valores encontrados para o Índice de Acidez e Densidade não estão de acordo com as especificações determinadas pela ANP, estando acima dos valores pré-estabelecidos, principalmente o IA, que apresentou valores muito altos. Quando comparados com valores dispostos na literatura, também não se percebe uma concordância, visto que, valores encontrados por Almeida (2015) para a fração de bioquerosene é igual a 23,11 mgKOH/g. O índice de refração e densidade foram os parâmetros que também foram constatados por Almeida (2015) para a faixa de corte de bioquerosene, (IR = 1.48, d = 0.808g/cm³), mas que podem através de um blend com combustível derivado do petróleo estabelecer valores dentro do limite da norma.

Os resultados da caracterização físico-química do diesel verde (235°C - 330°C) produzido a partir da destilação fracionada em escala de bancada do produto líquido orgânico estão dispostos na tabela 4. Os mesmos serão comparados com a literatura e confrontados com as especificações dispostas na resolução da ANP N° 50 de 23/12/2013.

Tabela 4 – Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel (235 - 330°C)

Análises	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P8	P9	ANP n°50
Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra)	70,9	89,81	112,1	140,2	113,5	90,44	69,19	58,26	0,82 a 0,85
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	3,13	3,57	2,46	3,81	4,4	4,68	3,12	3,12	2,0 a 4,5
Índice de Refração	1,442	1,443	1,44	1,446	1,447	1,449	1,443	1,449	Anotar
Densidade (g/cm ³)	0,856	0,8479	0,8267	0,8463	0,8415	0,8683	0,852	0,841	Anotar

De acordo com os resultados apresentados acima, verificou-se que os valores para a viscosidade se encontram dentro dos limites estabelecidos pela ANP, regidos pela resolução n° 50. Os valores referentes a esse parâmetro foram inferiores aos encontrados por Almeida (2015), que obteve valores de 10.96 mm²/s para o diesel verde obtida a partir do CTC da gordura residual com 5% de lama vermelha como catalisador. No que diz respeito ao Índice de acidez, percebe-se que este parâmetro não se enquadra nos limites estabelecidos pela ANP, entretanto apresenta concordância com o trabalho de Almeida (2015), que encontrou um valor médio igual a 84,656 mgKOH/g.

Os valores encontrados para a densidade e índice de refração são considerados satisfatórios e condizentes com os valores encontrado na literatura. Almeida (2015) encontrou valores iguais à 0,862

g/cm³ e 1,45 para tais parâmetros, respectivamente. Corrêa (2015), obteve valores próximos para as análises Índice de refração (1,46), densidade (0,8119g/cm³) e viscosidade (3,52mm²/s).

A figura 4 apresenta o cromatograma do querosene verde (do Ponto 9), que representa o bio-óleo coletado após 120 minutos do início do processo de craqueamento. Nota-se a presença de 34 picos com tempos de retenção variando entre 2 e 30 minutos.

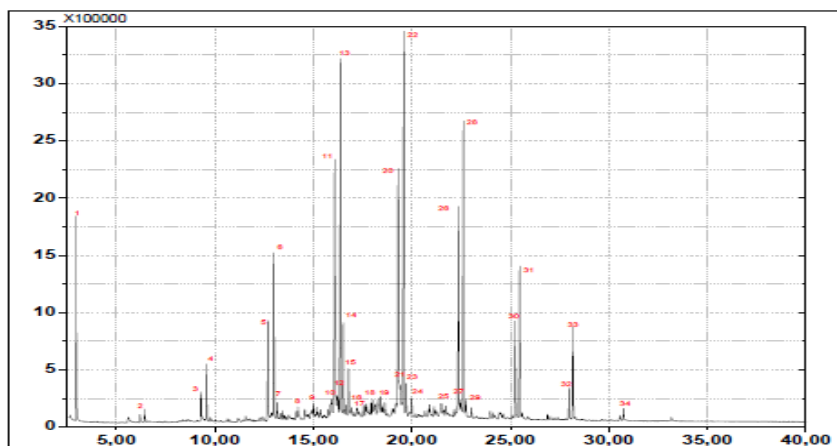


Figura 4 - Cromatograma do querosene verde do ponto 9.

A tabela 5 abaixo apresenta a composição do querosene verde (ponto 9) em hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos, aromáticos e outros.

Tabela 5 - Composição do querosene verde do ponto 9.

Composto	Composição (%)
Parafínicos	47,88
Olefínicos	43,87
Naftênicos	1,27
Aromáticos	1,8
Total de hidrocarbonetos	94,82
Outros	5,18

Percebe-se através da Tabela 5 que o bioquerosene possui porcentagem elevada em hidrocarbonetos, totalizando 94,82%, no qual: 47,88% são parafínicos, 43, 87% olefínicos, 1,27% naftênicos e 1,8% são aromáticos. Estes resultados foram similares aos apresentados por Mota (2013), onde o autor realizou o estudo do craqueamento catalítico em diversas escalas, de óleos vegetais e sebo de origem animal, aplicando diversos catalisadores, dentre eles a lama vermelha desidratada; o autor obteve para o craqueamento catalítico do óleo de palma com carbonato de sódio um percentual elevado de hidrocarbonetos na faixa do querosene (175°C-235°C) igual a 86,37%, sendo: 19,48% de parafínicos, 40,22% de olefínicos, 19,63% de naftênicos, 7,04% de aromáticos e 13,63% de compostos oxigenados.

Conclusões

Com os experimentos de destilação fracionada em escala de bancada do bio-óleo, obteve-se três frações destiladas nas faixas de corte da gasolina verde, querosene verde e diesel verde, para todos os pontos analisados. Os rendimentos foram satisfatórios e considerados altos, com um valor médio de 62%. Os resultados indicam que o craqueamento termocatalítico da gordura residual com 5% de lama vermelha favorece a formação de hidrocarbonetos pesados, com formação de rendimentos maiores nas

faixas de cortes do diesel verde. No que se refere às análises físico químicas das frações destiladas, apesar de nenhuma fração obter parâmetros que estão dentro dos limites da ANP para aqueles que a norma estabelece seu padrão, pode-se fazer um blend com combustível derivado do petróleo para estabelecer valores dentro do limite da norma. Entretanto, o óleo diesel apresentou viscosidade condizente com o estabelecido na norma. Os parâmetros encontrados como densidade, viscosidade, índice de refração e índice de acidez obtiveram concordância com os valores de referência encontrados na literatura para todas as frações produzidas. Analisando de forma geral as frações destiladas do bio-óleo, é possível identificar que a viscosidade aumenta diretamente proporcional ao tamanho do hidrocarboneto. A análise de cromatografia do bioquerosene mostrou que sua composição é constituída aproximadamente por 50% de compostos parafínicos. A gordura residual das caixas de gordura é uma opção promissora para a utilização em processos de produção de biocombustíveis, visto que, além de ser um passivo ambiental sem valor agregado, possui boas características físico-químicas e um bom rendimento.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, Hélio da Silva. **Produção de Biocombustíveis via Craqueamento Térmico-Catalítico de Resíduos Sólidos de Caixas de Gordura com Carbonato de Sódio e Lama Vermelha ativada termicamente.** 2015. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

CORRÊA, Onésimo Amorim. **Produção de Biocombustíveis em Diferentes escalas via Craqueamento Térmico Catalítico de Resíduos de Caixa de Gordura com catalisador Na₂CO₃.** 2015. 182 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

EID, Janaina Guedes. **Estudo da aplicação da Lama Vermelha como catalisador na reação de Craqueamento Térmico Catalítico de resíduos de caixas de gordura.** 2015. 172 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados. Petrobrás, Editora LTC, 1ª ed. 282 p., Rio de Janeiro 2012.

FERREIRA, Caio Campos. **Estudo sistemático do processo para obtenção e desacidificação das frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde via destilação fracionada.** 2016. 193 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

JUNQUEIRA, W.B.C. **Desempenho de caixa de gordura empregada no tratamento preliminar dos efluentes de restaurante universitário.** 2014. 219 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

KATIKANENI, S. P. R; ADJAYE, R. J. D.; O. IDEM; BAKHSHI, N. *Performance studies of various cracking catalysts in the conversion of canola oil to fuels and chemicals in a fluidized-bed reactor.* Journal of the American Oil Chemists Society, 1998, Vol. 75, Issue 3, 381–391.

MOTA, S.A.P. **Estudo da obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento em diferentes escalas de produção.** 2013. 331 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 338–347, 2009.