

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



TÍTULO DO TRABALHO:

PROCESSO DE SEPARAÇÃO, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO.

AUTORES:

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

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Pará

TÍTULO DO TRABALHO: PROCESSO DE SEPARAÇÃO, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO.

Abstract

The production of bio-oil from the fat-retaining box was carried out by the fixed bed catalytic thermal cracking process using as catalyst red mud pellets chemically activated with a 1M HCl solution and thermally at 500 ° C, the catalyst used was 5% (w / w). The experiment was performed at 450 ° C, 1.0 atm., using a 24L fixed steel bed reactor. For bio-oil production, the decantation and filtration separation processes had to be applied to separate water and catalyst residues or unprocessed fat respectively. The obtained bio-oil was subjected to physicochemical analyzes, such as density, acidity index, refractive index and viscosity, besides infrared spectroscopy (FT-IR). The yield for PLO production was 25.37% on wet basis and 63.8% on dry basis. The acidity index ranged from 140.01 to 24.57 [mgKOH / g] indicating a high conversion in terms of hydrocarbons, the density of the obtained product is close to that found in the literature which is 0.862 g / cm³, and the viscosity occurred. the decrease of its value during the cracking process. Characterization results by infrared spectroscopy indicate the presence of long and straight chain hydrocarbons, such as alkanes, olefinic hydrocarbons and oxygenated compounds (alcohols and ketones). Experimental results showed that there is the possibility of producing bio-oil through two environmental liabilities (fat and red mud).

Introdução

A demanda por energia está aumentando a cada dia, devido ao rápido crescimento populacional, da urbanização e da industrialização, desta forma à medida que as principais fontes fósseis de energia como o petróleo, carvão e gás natural estão gradualmente se esgotando, assuntos sobre a conscientização mundial no que condiz à correta destinação dos resíduos sólidos também estão sendo debatidos (CORRÊA, 2015). Com este cenário a biomassa sólida e/ou líquida está emergindo como uma promissora matéria prima para a obtenção de biocombustíveis (DEMIRBAS, 2007).

A gordura proveniente de caixas de gorduras apresentam um alto potencial energético, podendo ser convertida, por exemplo, em biocombustível por meio de técnicas como a transesterificação ou craqueamento (CORRÊA, 2015). O craqueamento é um processo que consiste na quebra de moléculas de triglicerídeos, componente majoritário constituinte de óleos e gorduras, a qual ocorre através do aumento da temperatura, com ou sem a ação de catalisadores, resultando em uma mistura de compostos constituído, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares (SANTOS et al., 2009).

O Craqueamento Térmico Catalítico caracteriza-se pelo uso de catalisadores durante a reação, com o intuito de proporcionar o favorecimento de determinadas rotas reacionais Existem diversos tipos de catalisadores, entre eles têm-se a Lama vermelha, sendo está um rejeito produzido pela Hydro Alunorte durante o processo Bayer (MOTA, 2013). Neste sentido, o presente trabalho analisou o bio-óleo produzido em termos de sua densidade, índice de refração, índice de acidez, viscosidade e caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho

Metodologia

O material foi coletado da caixa retentora de gordura do restaurante universitário e transportado até o Laboratório de Biocombustíveis e Processos de Separações Térmicas (THERMTEK) da UFPA. A gordura foi submetida a processos para a sua limpeza e remoção de materiais não desejáveis. O catalisador utilizado foi produzido a partir de uma solução de HCl a 1M e lama vermelha tratada. Para o tratamento da lama vermelha as etapas foram: secagem, moagem, peneiramento, tratamento

químico, produção dos Pellets e tratamento térmico. A ativação química foi feita com uma solução de HCl a 1M, em uma proporção mássica de 2:3. Depois de moldados, os pellets foram submetidos a uma ativação térmica numa mufla a 500°C durante um período de 4 horas.

Para o experimento realizado na unidade de craqueamento em escala piloto foram pesados 20kg de gordura residual tratada liquefeita, foi utilizado uma massa referente a 1kg de pellets, 5% em massa do peso total da gordura utilizada para o processo, a temperatura de operação utilizada foi 500°C. Após o acondicionamento da matéria prima no sistema de alimentação e o catalisador no reator de leito fixo foi acionado o queimador juntamente com a válvula do fluxo de gás GLP (fonte de energia térmica). A medida em ocorria a formação dos produtos na forma de vapores durante a reação de craqueamento, eles eram condensados no condensador acoplado na saída superior do reator. O Bio-óleo condensado foi coletado em intervalos de 10 minutos até o final do experimento a partir do momento no qual se iniciou o processo de craqueamento, isso se deu após 40 min de experimento. Foram feitas um total de 9 coletas, a coleta de número 1 foi feita no tempo de 40min, a de número 2 no tempo de 50min e assim sucessivamente até a coleta de número 9 no tempo de 120min. O produto coletado foi pesado, separado e armazenado para posteriores análises.

A fim de se calcular o rendimento do processo, em termos de produtos gasosos não condensáveis (como metano, dióxido de carbono, etc.) que foram queimados na saída da linha da tubulação dos gases, um balanço mássico foi realizado considerando um processo com 100% de eficiência. O resíduo produzido durante a reação de craqueamento (coque), também foi pesado. O rendimento do processo, para o bio-óleo, foi calculado em termos da sua massa em relação à massa inicial da gordura residual utilizada no craqueamento. Também foi realizado um balanço de massa para o catalisador considerando a massa de entrada no reator.

O fluxograma do processo de produção do bio-óleo é representado na figura 1. Os bio-óleos (Ver Figura 2) após passarem por processos de separação de decantação e filtração foram submetidos às análises físico-químicas e de composição seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), seguindo os padrões estabelecidos por Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM. As propriedades avaliadas foram: Densidade a 20°C, Viscosidade Cinemática a 40°C, Índice de Acidez e Índice de Refração e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

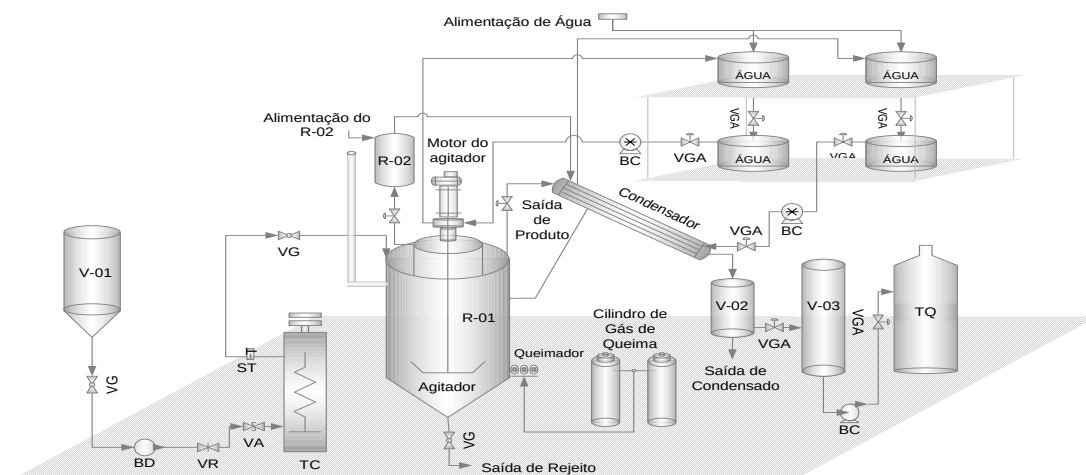


Figura 1- Unidade piloto de craqueamento.

Fonte: Mota, 2013.



Figura 2 – Bio-óleos após o processo de separação.

Resultados e Discussão

Os parâmetros operacionais do processo de craqueamento térmico catalítico em leito fixo e craqueamento térmico estão dispostos na tabela 1:

Tabela 1: parâmetros operacionais do processo de craqueamento térmico catalítico em leito fixo.

Parâmetros Gerais Do Processo	Valores
Temperatura de operação (°C)	500
Massa inicial de amostra (kg)	20
Massa inicial de catalisador (kg)	1
Altura do leito catalítico (cm)	3
Tempo total de processo (min)	140
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	120
Tempo inicial de craqueamento (min)	52
Massa de combustível líquido (kg)	5,07
Rendimento (%) de combustível líquido	25,37
Massa de Rejeito sólido(kg)	1,9
Rendimento (%) de Rejeito sólido	9,5
Massa de gás gerado (kg)	0,972
Rendimento (%)de gás gerado	4,86
Massa de Água gerada (kg)	12,05
Rendimento (%) de Água gerada	60,27

O rendimento para a produção do Bio-óleo foi calculado de duas formas, na primeira todos os produtos gerados foram considerados, denominado de rendimento em base úmida, e apresentou um valor de 25,37%. Na segunda forma a quantidade de água gerada foi desconsiderada, denominado de rendimento em base seca, e apresentou um valor de 63,8%. O rendimento em base seca ratifica a influência que o processo de evaporação de umidade da matéria prima tem no rendimento do processo de produção de biocombustíveis. O alto percentual de água gerada está ligado a condição da matéria prima utilizada, uma vez que a mesma se apresentava com uma elevada taxa de umidade. Almeida (2015) utilizando a lama vermelha ativada termicamente e com um teor de 5% em massa, craqueou resíduos da caixa retentora de gordura e obteve o rendimento de 63,62%, em base úmida, para a produção do Bio-óleo e de 73,65% quando calculado em base seca.

A produção de gás para o presente estudo representou apenas 4,86% dos produtos gerados, enquanto que nos estudos de Almeida (2015), que estudou o craqueamento com catalisador de lama vermelha a 1000 °C, a produção dos gases representou 18,43% do total de produtos gerados, ou seja, a

produção do Bio-óleo obtido via craqueamento térmico catalítico gerou uma quantidade de moléculas pequenas e voláteis inferior ao do processo realizado por Almeida (2015). O catalisador utilizado foi removido após o craqueamento e um balanço de massa mostra uma recuperação de 91,1% do total utilizado no início do processo. As coletas do bio-óleo foram realizadas em intervalos de dez minutos após o início do processo de craqueamento, que se deu no tempo de 40 min do procedimento experimental, cada amostra foi analisada em termos de sua densidade, acidez, índice de refração, viscosidade e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

Os valores encontrados para o índice de acidez estão dispostos na figura 3:

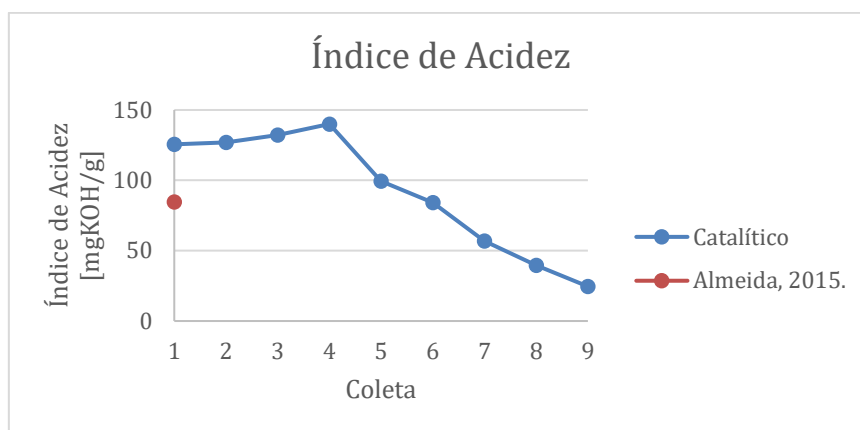


Figura 3: Índice de acidez para o processo catalítico e valor encontrado por Almeida (2015).

O índice de acidez para o processo catalítico foi aumentando até a coleta de número quatro, realizada no tempo de 70 minutos, esse aumento indica uma alta produção de ácidos graxos, ácidos carboxílicos, compostos oxigenados e outros compostos que aumenta a acidez, sinalizando a etapa de craqueamento primário, a partir da coleta de número cinco, que ocorreu no tempo de 80 minutos, o índice de acidez reduziu significativamente indicando a eficiência do catalisador, pois os compostos ácidos produzidos no processo de craqueamento primário foram convertidos em moléculas de hidrocarbonetos de cadeias lineares, caracterizando o craqueamento secundário. O valor fornecido por Almeida (2015) é calculado para todo o Bio-óleo produzido, foi de 84,656 mg KOH/g, um valor que está próximo ao da coleta de número seis, 84,16 mg KOH/g. As coletas 7, 8 e 9 apresentaram um valor bem abaixo da encontrada na literatura, mostrando que a conversão dos produtos ácidos formados na primeira etapa do processo foi alta.

A viscosidade encontrada para os pontos coletados está disposta na figura 4:

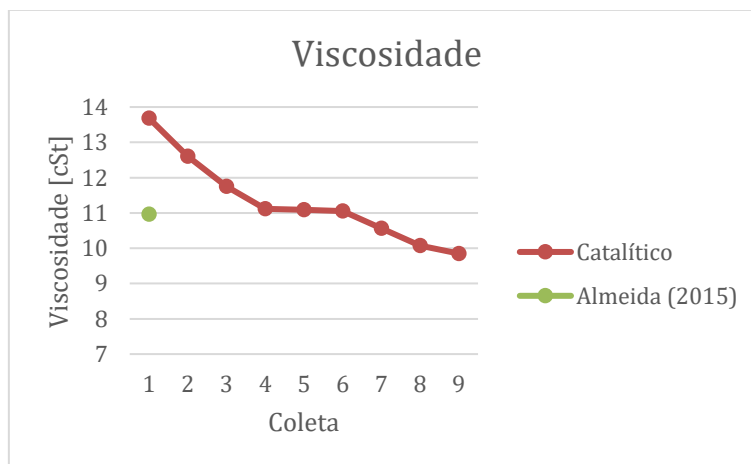


Figura 4: Viscosidade para o processo térmico catalítico e encontrada em Almeida (2015).

A viscosidade obtida para o bio-óleo produzido via craqueamento térmico catalítico apresentou, de uma forma geral, um decrescimento. Os pontos 4, 5 e 6, que foram coletados nos tempos de 70min, 80min e 90min após o início do experimento respectivamente, apresentaram valores praticamente constantes, esses pontos de coleta também são os que apresentam os valores mais próximos aos encontrados nos estudos de Almeida, 2015.

O índice de refração cresceu do ponto 1 ao 2 e depois decresceu de uma forma quase linear. Essa queda no índice de refração pode significar graus de insaturações menores ao decorrer da reação. O valor encontrado por Almeida (2015) foi de 1,45, o que apresentou índice maior do que todos os pontos presentes neste trabalho, como mostrado na, Figura 5 abaixo.

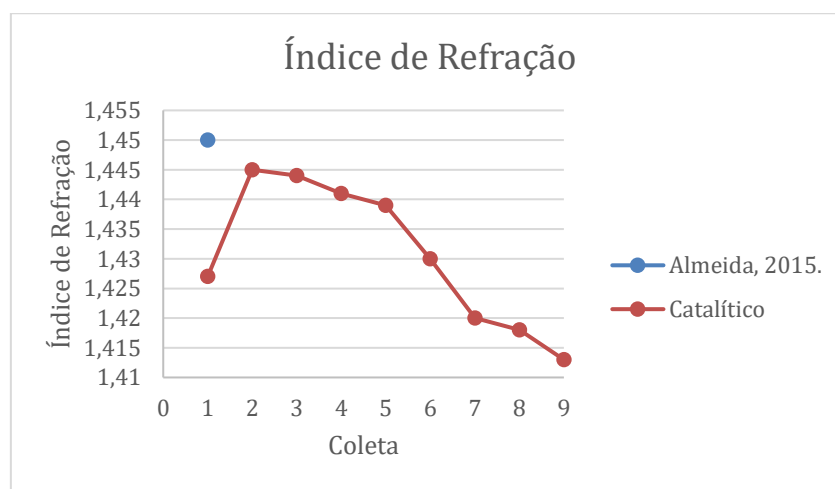


Figura 5: Índice de refração para o processo térmico catalítico e valor encontrado por Almeida (2015).

O processo catalítico gerou um produto no qual as densidades variaram entre 0,85 e 0,889 g/cm³. As densidades obtidas estão próximas ao estabelecido pela NBR 7148 que é de 0,82 a 0,85 g/cm³ para o diesel do petróleo, o que um blend entre os dois combustíveis pode ocasionar valores entre os limites da norma. Em relação ao valor encontrado por Almeida (2015), de 0,847 g/cm³, os valores obtidos via craqueamento térmico foram próximos. A figura 6 mostra os valores para cada ponto coletado e o valor encontrado por Almeida, 2015.

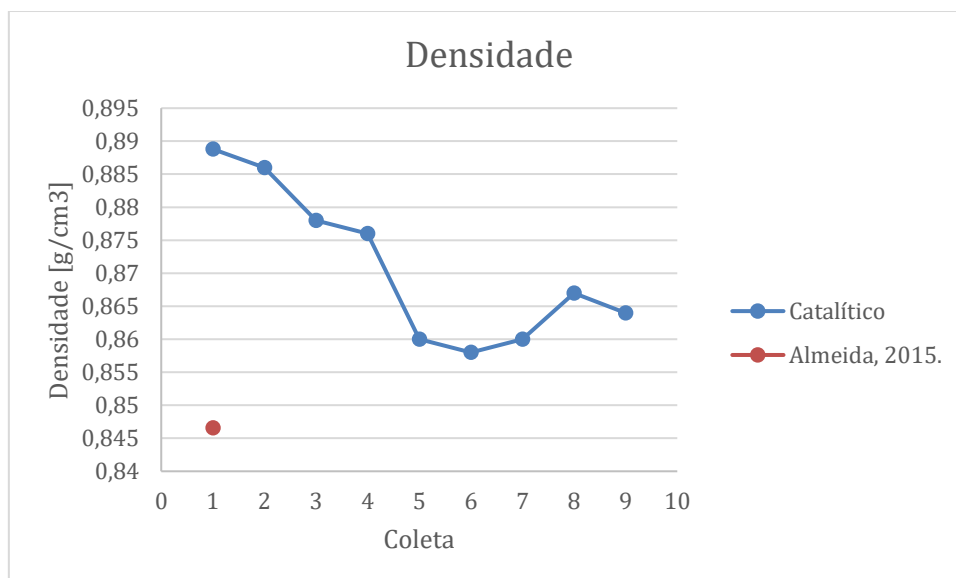
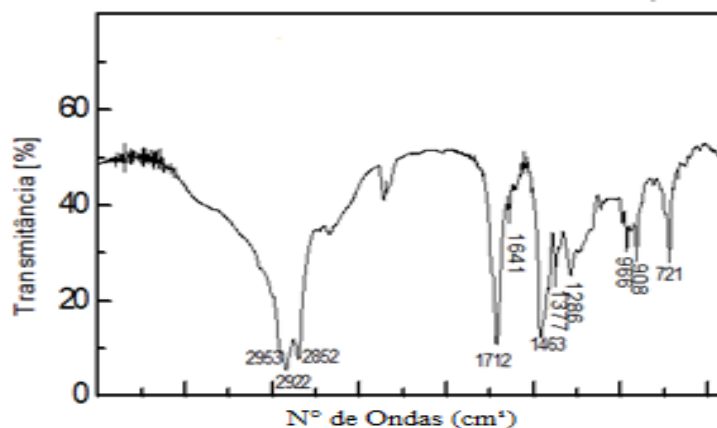


Figura 6: Densidade para o processo térmico catalítico e encontrada em Almeida (2015).

No espectro de infravermelho, ver Figura 7, apresentado abaixo do ponto 9, correspondente a 120 min da cinética reacional, ver Figura 7, foi identificado a presença de bandas de deformação axial de C-H faixas de picos: 2954 – 2852 cm^{-1} , assim como, as bandas entre 1300 – 1000 cm^{-1} correspondentes às ligações C-O. Os picos 1747-1745 cm^{-1} representam a carbonila do éster. Notou-se também cetona alifática saturada referente ao pico de 1712 cm^{-1} no bio-óleo com 5% de carbonato de sódio, assim como o modo de deformação angular de CH_3 e CH_2 possibilitou a identificação de bandas na faixa de 1465 - 1377 cm^{-1} correspondendo aos alcanos, o que corrobora os picos de 1159 a 810 cm^{-1} . Os picos identificados em 721 cm^{-1} e 908 cm^{-1} caracterizam-se como sendo alquenos de deformação angular fora do plano de C-H.



Conclusões

De acordo com os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, fica evidente que:

As análises físico-químicas mostraram que o catalisador funcionou, pois, o alto índice de acidez no início do processo indica uma alta geração de compostos como os ácidos graxos e ácidos carboxílicos, e a diminuição desse teor de acidez significa que os compostos ácidos foram convertidos hidrocarbonetos de cadeia linear. A acidez variou de 140, 01 a 24,57 [mg KOH/g]. As densidades

obtidas para os produtos foram próximas ao estabelecido pela norma para o diesel, tendo uma amostra apresentado a densidade de 0,85 g/cm³ que está dentro do estabelecido pela NBR 7148. A viscosidade obtida via craqueamento térmico catalítico foi maior do que a estabelecida pela NBR e maior do que a calculada por Almeida (2015). Os índices de refração das amostras estão dentro do encontrado por Almeida (2015) para esse tipo de material. A espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) indica que o bio-óleo produzido tem característica de ser com cadeia longa, principalmente em ser parafínicos e olefínicos.

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 Engenharia de Recursos Naturais., Universidade Federal do Para, Belém, 2015.

CORREA, Onésimo Amorim. **PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS EM DIFERENTES ESCALAS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE RESÍDUOS DE CAIXA DE GORDURA COM CATALISADOR Na₂CO₃.** 2015. 183 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, PPGITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

DEMIRBAS, A. "Introduction to Biofuels". *Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, chapter 2, p. 39. Turkey, 2007.

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.

SANTOS, C.D.; BOFIM, L.M.; MOTTA, J.A.S.; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO, A.R.; ARAUJO, A.S. PEDROSA, A.M.G.; SOUZA, M.J.B., 2009. Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas. *Scientia Plena*. Vol 5, n. 11, 2009.