

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo Comparativo da Produção e Qualidade de Bioquerosenes oriundos do Craqueamento Térmico-Catalítico do Óleo de Palma e uma Mistura Residual

AUTORES:

Odilon Leite Barbosa da Costa, Elsiane Nathália Barros Rodrigues, Felipe de Sousa Castro, Torben Ulisses da Silva Carvalho, Dyenny Ellen Lima Lhamas, Silvio Alex Pereira da Mota

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

ESTUDO COMPARATIVO DA PRODUÇÃO E QUALIDADE DE BIOQUEROSENES ORIUNDOS DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA E UMA MISTURA RESIDUAL

Abstract

This work aimed to study the fractional distillation process in laboratory scale using a column Vigreux type, whose materials used as inputs were organic liquid products (PLOs) generated from the catalytic thermal cracking in pilot scale of the crude palm oil and residual sludge, the latter being obtained during the production of biodiesel (ethyl route). Among the specific objectives, the main corresponded to conduct a comparative analysis of the quality of biofuels obtained from kerosene range (175 to 235°C), with respect to income, acidity and density. The obtained biofuels (biokerosenes) were compared with each other and with the PLOs origin as well as with petroleum-based kerosene. The results show that regardless of the type of raw material, ie, crude palm oil or residual sludge (mixture of oil, soap and biodiesel), the formed PLOs have a uniformity in hydrocarbon chain length. A fact corroborated by the results of acid value analysis and density, which acidity of 39.34 mg KOH/g and density of 0.878 g/ml for biokerosene generated with crude palm oil and acidity of 39.83 mg KOH/g and density of 0.873 g/ml for biokerosene generated from the residual mixture. It can also be noted that, besides the uniformity during the break of organic material in the cracking, distillation apparatus itself contributed for a certain efficiency with the profile control temperature from the auxiliary computer system. By comparing the biokerosenes study with PLOs origin, there is as acidity and density that the first parameter increased, but in a negligible way (39 and 38 mg KOH/g for the palm biokerosene PLO and residual mixture, respectively) to the values mentioned above. The density, it is observed that for both PLOs density undergoes reduction, this is due to the decrease in size of the hydrocarbon chains reach 0,93 and 0,98 g/ml (PLO/residual mixture and PLO/palm) to also the values mentioned above.

Introdução

Dois cenários problemáticos encaminham a humanidade ao questionamento e a procura de novas fontes geradoras de energia. O desaparecimento das reservas de petróleo e os problemas ambientais causados pelo uso intensivo dos combustíveis fósseis. Diante dessa crise que a humanidade enfrenta, somos impulsionados a procurar alternativas viáveis e ecologicamente sustentáveis de energia, dentre as soluções para esse problema temos os biocombustíveis, estudados massivamente nos últimos anos, que são umas das principais esperanças da humanidade para um futuro previsível sem o petróleo.

As reservas de petróleo já foram exploradas em um terço de sua capacidade. Especialistas internacionais respeitados afirmam que o petróleo está em franca decadência e extinção. Por não ser uma fonte renovável, o seu esgotamento é inevitável. A escassez deste produto resulta, por sua vez, no aumento do preço do barril, que em 2002 custava U\$24,00 e em 2006 alcançou o preço de U\$ 70,00. A previsão é que para os próximos anos o barril chegue a custar U\$ 100,00. (UCZAI, 2007, p.23)

Além da escassez do petróleo, outro fator que motiva a procura por outras fontes de energia é a poluição. Segundo o novo relatório da Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC), o número de movimentos da aviação civil brasileira cresceu 75% em nove anos, o crescimento de emissões de gases passou de cinco mil toneladas em 2005 para cerca de 6,6 mil em 2013, com um crescimento de 32%. Com o novo relatório é possível quantificar as emissões desagregadas por aeroporto no Brasil, os cinco maiores aeroportos do país que são, logicamente, os mais emissores de CO (ANAC, 2014).

Visando a evolução da demanda por energia e combustíveis, atrelados às necessidades de redução da emissão de poluentes, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para a aplicação e utilização das energias renováveis (BETIOLO et al., 2009).

Diante desse aumento de poluição a TAM realizou em setembro de 2010 o primeiro voo na América Latina com bioquerosene de aviação, produto obtido a partir de óleo de pinhão manso em mistura de 50% com querosene de aviação. A aeronave utilizada foi um Airbus A320, em um voo sem passageiros, com 40 minutos de duração, que decolou e pousou no aeroporto do Galeão (RJ). Esse exemplo é importantíssimo pois destaca a utilização de biomassas, a usada foi o pinhão, porém atualmente, várias espécies de oleaginosas, tais como, soja, girassol, babaçu, dendê (palma) e gorduras residuais, dentre outras, possuem grande destaque na produção de biocombustíveis (CAMARGO, 2012).

Segundo Santos (2015), o dendê (palma) - *Elaeis guineensis* - é uma das oleaginosas com relativa importância, com cultura que permanece durante o ano inteiros. Do ponto de vista econômico, seu tempo de vida útil é de 25 anos. Ademais, o dendê é a oleaginosa que apresenta maior produtividade em todo o mundo, com rendimento entre 4 a 6 toneladas de óleo por hectare. A partir desse produto natural podem ser produzidos os biocombustíveis, que têm um grande potencial para o uso, uma vez que são uma viável opção de abastecimento obtidos de fontes renováveis (biomassa). Dentre as rotas mais promissoras estão a transesterificação e craqueamento.

No processo de craqueamento térmico-catalítico de óleos vegetais, triacilgliceróis (tri-ésteres de glicerol) são transformados em moléculas simples, constituídas de carbono e hidrogênio, semelhante aos hidrocarbonetos e olefinas, produzindo diesel, gasolina e querosene vegetal, através da adição intensa de energia térmica, sob a ação de catalisadores. A grande desvantagem é o alto índice de acidez dos produtos obtidos devido à formação de compostos oxigenados (LHAMAS et al.; 2011). A borra utilizada é um resíduo gerado na etapa de neutralização (refino químico) do óleo de palma bruto para a produção do biodiesel. É uma emulsão aquosa alcalina de lipídeos que contém cerca de 50% de água, com ácidos graxos livres, fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos não polares. A borra de refino é gerada a uma taxa aproximada de 6% do volume de refino do óleo cru (SANTOS, 2015).

Considerando o que foi dito anteriormente, o objetivo deste trabalho foi analisar a comparação da produção e os atributos de bioquerosenes originadas do craqueamento térmico-catalítico do óleo de palma e de uma mistura residual e, também, averiguar o comportamento da destilação dos referidos PLOs.

Metodologia

As matérias-primas utilizadas no procedimento experimental foram o óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) e a borra residual oriunda da produção de biodiesel (mistura de biodiesel, sabão residual e óleo de palma) com I.A = 9,11 mg KOH/g e I.A = 6,64 mg KOH/g, respectivamente, sendo a primeira fornecidos pela ENGEFAR LTDA (Ananindeua-Pará) e a segunda gerada na Usina de Produção de Biodiesel localizada na Universidade Federal do Pará.

Diversos reagentes foram utilizados dentre eles, o hidróxido de sódio (NaOH) PA, Vetec; Ciclohexano PA, Vetec; Álcool Isopropílico PA, Vetec; Tolueno PA, Vetec; Ácido Clorídrico PA Vetec; Ácido hidroalcoólico 0,5N padronizado; KOH alcoólico; Ácido Fosfórico (85%) PA, Merck; Solução indicadora de fenolftaleína – 1,0% em álcool isopropílico e solução indicadora de fenolftaleína 1% em álcool etílico 95.

A descrição do processo de craqueamento em escala piloto (Figura 01) será apresentada de acordo com Mota (2013). A metodologia aplicada nos experimentos realizados na unidade de craqueamento em escala piloto, consistiu inicialmente na pesagem do material a ser craqueado que, em seguida foi introduzido em um tanque denominado (TQ01) constituído de polietileno, com capacidade de 200L. Após isso, foi realizado o preparo e acondicionamento do catalisador no sistema reacional, sendo este formado por um reator de leito agitado denominado (R01), constituído de aço inox e capacidade de operação de 128L. Foi aberto o reator pela parte inferior, onde possui uma tampa de aço

com furos, responsável também pela introdução de um sensor de temperatura, o qual indica a temperatura de fundo no interior do reator. O reator R01 possui também uma saída na parte inferior pela qual é coletado amostras de produto líquido orgânico produzido durante o processo de craqueamento.

Concluído o sistema operacional, foi acionado pré-aquecimento, iniciando assim, o bombeamento da matéria-prima ao pré-aquecedor. Chegada a temperatura pré-estabelecida, o material foi direcionado ao reator craqueador. Com o material neste recipiente, foi iniciada a elevação da temperatura necessária para a realização do craqueamento. A fim de homogeneizar o meio reacional, ligou-se o sistema de agitação, distribuindo assim de forma uniforme, a energia fornecida pelo sistema de combustão. Ao verificar a formação de produto craqueado dentro do sistema operacional, o produto líquido orgânico foi coletado em um vaso de coleta constituído de aço inox, com capacidade de 30L. Em seguida, uma amostra dos produtos líquidos orgânicos obtidos foi submetida a análises físico-químicas e de composição seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A Figura 01 exibe o esquema da planta de craqueamento.

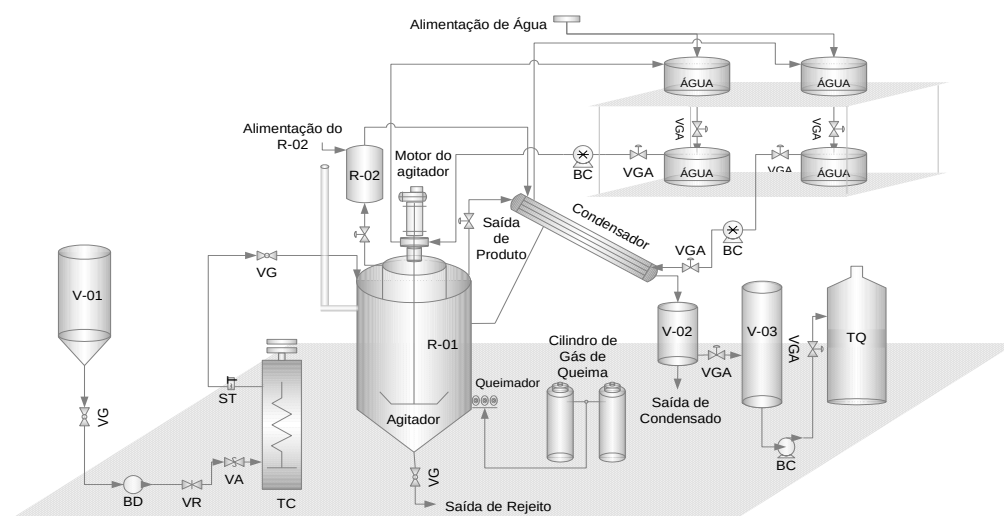


Figura 01: Ilustração da unidade de craqueamento piloto. (MOTA, 2013).

Foram coletadas amostras desses PLOs para a Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, onde foi realizada a destilação fracionada em escala de bancada no Laboratório de Polímeros e Transformação de Materiais (LABPTM/FEMAT/UNIFESSPA). Para a aquisição das frações de combustível, dentre elas a fração de bioquerosene, foi montado o aparato de destilação. Esse sistema é composto de uma manta aquecedora responsável por fornecer o calor necessário para a destilação; um balão de fundo chato de borossilicato com capacidade de 1 litro, colocado sobre a manta; uma coluna de destilação do tipo Vigreux com doze reentrâncias acoplada ao balão, sendo nesta conectado um condensador do tipo casco e tubo. Para analisar as temperaturas do PLO no balão e do gás na entrada do condensador, foram inseridos termopares que transmitem os dados para um sistema computacional (Data Control). Na extremidade do condensador foi encaixado um funil de decantação com capacidade de 250 ml com função de acondicionar o biocombustível produzido (Figura 02).

Após o preparo do aparato experimental, foi inserido no balão uma massa do PLO em estudo. Em seguida aqueceu-se o produto líquido orgânico até a temperatura de estudo (175 a 235°C), mantendo-se esta, até cessar o gotejamento da fração de diesel verde, o qual foi coletado no funil de decantação.



Figura 02: Aparato utilizado na etapa de destilação em escala de bancada.

A fim de realizar a caracterização físico-química dos PLOs utilizados e das frações destiladas de diesel obtidas, realizaram-se análises no Laboratório de Polímeros e Transformação de Materiais (LABPTM/FEMAT/UNIFESSPA). Seguindo os métodos estabelecidos pelas especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), foram obtidos: o índice de acidez, índice de saponificação, índice de éster, teor de ácidos graxos livres e densidade.

Resultados e Discussão

Sabendo que os PLOs são de matérias-primas diferentes (óleo de palma e mistura residual), foram analisadas suas propriedades físico-químicas e constatadas suas diferenças (Tabela 01). A mistura residual tem em sua composição majoritária, água, sais de sódio de ácidos graxos (sabão) e uma fração de óleo neutro (triacilglicerol), o que possibilitou uma quebra das moléculas com menos gasto de energia, principalmente no que tange aos sais, diferentemente do ocorrido com o óleo de palma, o qual necessita de uma quantidade maior de energia para possibilitar a quebra das ligações saturadas constituintes majoritários do referido óleo.

Tabela 01: Caracterização físico-química dos produtos líquidos orgânicos utilizados no fracionamento para obtenção do bioquerosene.

Propriedades	PLO (Óleo de Palma)	PLO (Mistura Residual)
Densidade (g/cm ³)	0,83	0,81
Viscosidade Cinemática (cSt)	5,66	5,66
Índice de Acidez (mg KOH/g)	22,59	3,85
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	70,91	46,97
Índice de Éster (mg KOH/g)	48,32	43,12
Índice de Refração	1,44	1,44
Teor de AGL (%)	11,36	1,94

Foi verificado que em função das propriedades, densidade e viscosidade, os produtos líquidos orgânicos obtidos no craqueamento possuem uma cadeia curta de hidrocarbonetos, visto que a qualidade e composição nesses processos dependem das condições de refino como número de insaturações, acidez, tamanho de cadeia carbônica, entre outros (FRÉ, 2009; MOTA, 2013). Observa-se com isso que o parâmetro densidade dos PLOs provenientes do óleo de palma e da mistura reacional encontra-se dentro e próximo respectivamente do valor estabelecido pela resolução ANP N° 65, de 9.12.2011 - DOU 12.12.2011 para o diesel derivado do petróleo, uma vez que a mesma estabelece que a densidade deve possuir valor no que tange a classificação S10 entre 0,82 - 0,85 g/cm³ (MOTA, 2013).

Quanto aos demais parâmetros importantes como, o índice de saponificação e o índice de éster, estes indicam a possibilidade de uma ineficiência na quebra de todos os triglicerídeos. Isso principalmente pelo elevado índice de éster. Todavia ao analisar estes parâmetros com a propriedade acidez e o teor de ácidos graxos livres, observa-se que, o óleo de palma foi mais eficiente na quebra das moléculas do que na desacidificação, uma vez que o carbonato de sódio, material utilizado como catalisador na etapa de craqueamento de ambas matérias-primas, interagiu melhor com o material residual. No entanto o óleo presente no material residual ainda permaneceu.

Em relação às frações adquiridas na destilação em escala de bancada, foram realizadas cinco bateladas utilizando o PLO resultante do craqueamento do óleo de palma e uma batelada do PLO oriundo do craqueamento do material residual. A Tabela 02 exhibe alguns parâmetros destes processos realizados.

Tabela 02: Resultado dos parâmetros de processo da etapa de destilação dos produtos líquidos orgânicos oriundos do óleo de palma e da mistura residual proveniente da produção de biodiesel.

Parâmetros	Bioquerosene (Palma)	Bioquerosene (Material Residual)
Massa inicial da amostra (g)	2004,337	416,598
Massa destilado ($175 < T < 235^{\circ}\text{C}$) (g)	227,879	32,724
Massa Produto de fundo (g)	406,596	78,338
Rendimento (%)	20,28	18,8

Foram encontrados rendimentos semelhantes, sendo o do PLO do material residual o menor. Em relação às massas de bioquerosene adquiridas, a destilação do PLO do óleo de palma gerou 11,37% relacionada com a massa inicial, contra 7,85% gerados na destilação do material residual. Em relação aos perfis térmicos das bateladas, alguns são mostrados na Figura 03.

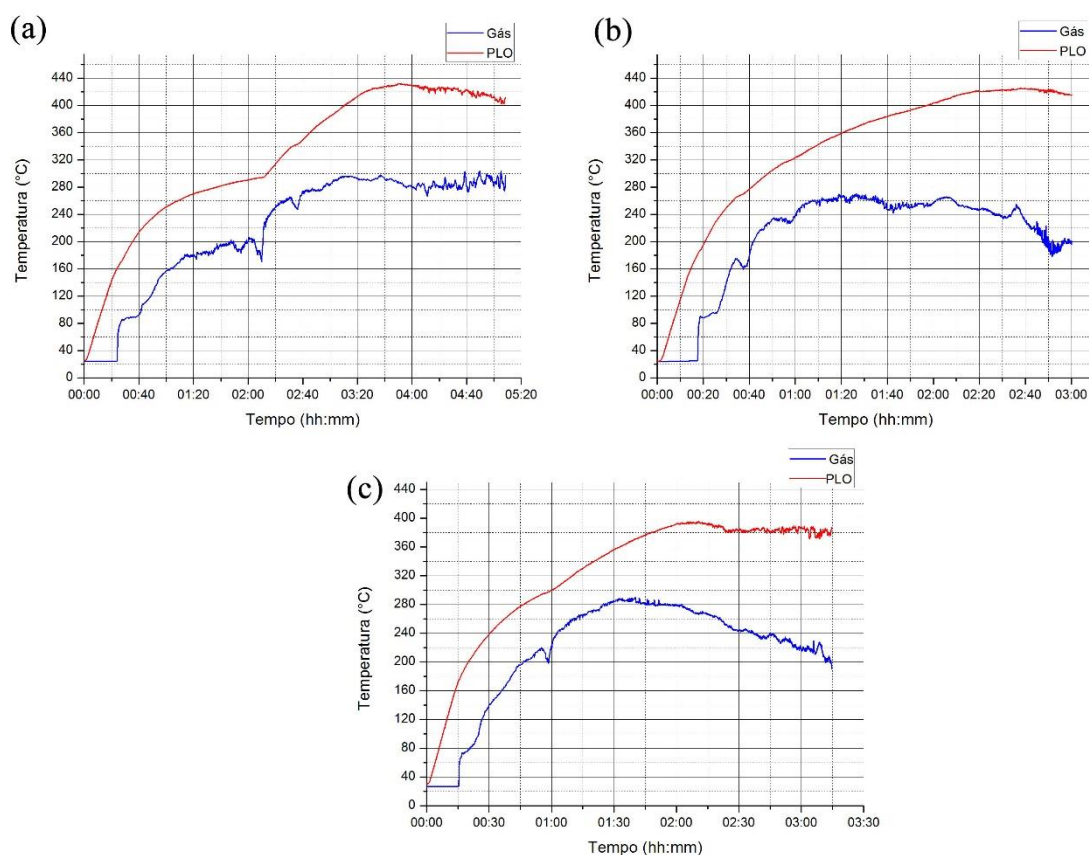


Figura 03: Perfis térmicos das bateladas 2 e 5 do PLO do óleo de palma (a) e (b) e da batelada do PLO do material residual (c).

A linha azul é referente à temperatura do gás na entrada do destilador, enquanto que a linha vermelha corresponde à temperatura do PLO no balão. A batelada 2 do PLO de óleo de palma foi a que alcançou as maiores temperaturas, tanto no gás (304,1°C) quanto no PLO (431,9°C). A batelada do PLO de material residual alcançou 290,2°C no gás e 395,9°C no PLO. As massas de bioquerosene originadas nessas bateladas foram caracterizadas e seus resultados são vistos na Tabela 03.

Tabela 03: Caracterização físico-química das frações de bioquerosene oriundo obtidos no presente trabalho.

Propriedades	Bioquerosene PLO (Óleo de Palma)	Bioquerosene PLO (Mistura Residual)
Densidade (g/cm ³)	0,88	0,87
Índice de Acidez (mg KOH/g)	39,35	39,83
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	51,77	46,39
Índice de Éster (mg KOH/g)	12,42	6,56
Teor de AGL (%)	19,79	20,03

Pode ser notado através dos dados adquiridos, uma semelhança nas características físico-químicas do bioquerosene oriundo dos dois produtos líquidos orgânicos, porém ocorrem algumas diferenças significativas. Os valores de densidade refletem um aumento na concentração de hidrocarbonetos mais pesados. Em relação ao índice de acidez, foi notado um valor bastante elevado em relação aos PLOs de origem, tal fato pode ser um indício de que houve uma concentração de ácidos que estavam nos PLOs na faixa do querosene (entre 175°C e 235°C). O bioquerosene originado do PLO do óleo de palma obteve um índice de saponificação maior em relação ao de material residual, apontando que apresenta ainda uma quantidade significativa de ácidos carboxílicos ligados. Segundo as normas estabelecidas pela ANP, o bioquerosene produzido não se encaixa nas especificações devido à acidez elevada, parâmetro que reflete uma elevação na concentração de hidrocarbonetos mais pesados.

Conclusão

Foi possível realizar um estudo comparativo das propriedades dos produtos líquidos orgânicos oriundos do craqueamento térmico-catalítico de duas matérias-primas, óleo de palma e borra residual, evidenciando menores índices de acidez e saponificação do PLO da mistura residual devido à sua composição. A partir da destilação desses PLOs em escala de bancada, pôde ser visto que o índice de saponificação do bioquerosene gerado da borra apresentou menor valor em relação ao oriundo do óleo de palma, porém os biocombustíveis das duas matérias-primas possuem elevada acidez de acordo com as normas da ANP.

Tendo esses dados, é possível inferir que o processo de craqueamento térmico-catalítico é possível de ser utilizado como alternativa para a produção de biocombustíveis, contanto que seja feita uma desacidificação do bioquerosene. Tanto as amostras originadas do óleo de palma, quanto as amostras do material residual, mostraram-se promissoras, pois os atributos físico-químicos analisados são bastante similares.

Agradecimentos

A Deus, meus familiares, aos meus orientadores e amigos que colaboraram direta ou indiretamente para a produção deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ANAC. **ANAC lança Inventário de Emissão de Gases na Aviação Civil**. Agência Nacional de Aviação Civil, 2014. Disponível em: < http://www.anac.gov.br/Noticia.aspx?ttCD_CHAVE=1586>. Acesso em: 30 jul. 2015.

BETIOLO, C. R.; ROCHA, G. C.; MACHADO, P. R. C. **Iniciativas da aviação para redução das emissões de CO₂**. VIII Sintraer/III Ridita, São Paulo, n. 1, p.1-9, 3-6 nov. 2009.

CAMARGO, S. **Companhias aéreas fazem voos usando biocombustível durante a Rio+20**. Planeta Sustentável, 2012. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/blog/riomais20/2012/06/21/companhias-aereas-fazem-voos-usando-biocombustivel-durante-a-rio20/>>. Acesso em: 30 jul. 2015.

LHAMAS, D. E. L.; SILVA, M. S.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T.; BORGES, L. E. P.; GONZALES, W. A.; **Craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq) bruto em escala semi-piloto utilizando o catalisador de carbonato de cálcio**. 2011.

MOTA, S. A. P. **Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

SANTOS, M. C. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para a produção de biocombustível**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará. Belém, 2015.

UCZAI, P. **Biocombustíveis**: Energia Renovável e Alimento Saudável. 1.ed. Florianópolis: 2007. 23 p