

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Investigação Comparativa da Produção e Qualidade de Biocombustíveis (Diesel Verde) Provenientes do Craqueamento Térmico-Catalítico de Óleo de Palma e uma Mistura Residual

AUTORES:

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

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

INVESTIGAÇÃO COMPARATIVA DA PRODUÇÃO E QUALIDADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS (DIESEL VERDE) PROVENIENTES DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DE ÓLEO DE PALMA E UMA MISTURA RESIDUAL

Abstract

The energy demand on a global scale is always a challenge to meet. The use of biomass as energy source is seen as a contribution option for a sustainable development, be it from vegetable oils or residual organic materials. The liquid organic products (PLOs), obtained from the cracking of biomass is one of the most studied alternatives in the world. This work aimed to investigate the fractional distillation process of PLOs obtained 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 experimental apparatus were used a distillation column the Vigreux type and thermocouples coupled to a computer system responsible for controlling temperature profile. To obtain biofuels (petroleum-derived diesel), the temperature control system was fixed in the range of 235 to 305°C at the top of the column. The results showed an incredible similarities regardless of the type of raw material, so, crude palm oil or residual material (mix of oil, soap and biodiesel), presenting parameters such as 48,4 and 48,5 mg KOH/g of sample for both acidity of green diesel produced from crude palm oil, as for green diesel produced from the residual mixture. In addition to these results, both biofuels (biodiesel) had a density of 0,89 g/ml. These values differ from the initial values of the PLOs source, where it is observed that there is an increased acidity of 38 and 39 mg KOH/g of sample, referring to residual material and palm oil, respectively, for the values mentioned above. It may be noted also as the observation of a small decrease of origin densities, 0,93 and 0,98 g/ml of material residual PLOs and palm, respectively. This is due to the reduction of carbonic chains present in the range established for study.

Introdução

Em cenário mundial e nacional, o petróleo é a principal matéria-prima para a matriz energética. A busca por soluções alternativas para o consumo do petróleo desde sua crise na década de 1970 até hoje, devido a preocupação com a poluição ambiental, a emissão de gases de efeito estufa e a necessidade de diminuir a dependência do petróleo por razões de suprimento, reforçam cada vez mais a importância da produção comercial dos biocombustíveis como fonte de energia alternativa aos combustíveis de origem fóssil. Os biocombustíveis têm um grande potencial para o uso como alternativa 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 (LHAMAS et al.; 2011). A grande desvantagem é o alto índice de acidez dos produtos obtidos devido à formação de compostos oxigenados. De acordo com os resultados, observou-se que o combustível produzido com o craqueamento puramente térmico apresentou uma acidez elevada, abrandando essa característica quando adicionado catalisador na reação, o qual proporcionou um elevado rendimento, bem como, favoreceu o processo de craqueamento secundário evidenciando a ação desoxigenante do catalisador, diminuindo consideravelmente a acidez final do produto líquido (LHAMAS et al.; 2011). Todavia, essa tecnologia é mais vantajosa com relação a transesterificação, uma vez que inclui um processo de baixo custo, compatibilidade com motores padrões e flexibilidade de matérias-primas.

Desde 1920 o Brasil vem se destacando na utilização de biomassas, quando começou a utilizar o álcool como combustível. Desde então, vem ganhando destaque no que diz respeito à utilização de biomassa, como: bagaço da cana-de-açúcar, madeira de reflorestamento, resíduos florestais e dejetos de animais. Atualmente, várias espécies de oleaginosas, tais como, soja, girassol, babaçu, pinhão, dendê (palma) e gorduras residuais, dentre outras, possuem grande destaque na produção de biocombustíveis.

O dendê (palma) - *Elaeis guineensis* - é uma das oleaginosas com relativa importância. É uma cultura permanente com produção contínua ao longo do ano, sem interferências com relação à sazonalidade. O tempo de vida útil, do ponto de vista econômico, é de 25 anos. Dentre as oleaginosas cultivadas, o dendê é a que apresenta maior produtividade em todo o mundo, com rendimento entre 4 a 6 toneladas de óleo por hectare (SANTOS, 2015). A grande vantagem de se ter o óleo de dendê como matéria-prima é que, além de ser produzido em larga escala, possui baixo custo de extração e alto rendimento de óleo bruto.

No que tange a materiais residuais, seja de origem orgânica ou inorgânica, industrial ou não, vários estudos estão sendo desenvolvidos com foco na reutilização dos mesmos. Uma das indústrias que mais vem gerando resíduos ao longo do processo de produção, é a própria indústria do biodiesel, cuja mistura residual é constituída por sais de sódio, de ácidos graxos e outras substâncias como água, triacilgliceróis, fosfolípidios, matéria insaponificável, produtos de degradação e outros materiais não oleosos incorporados ao sabão (PARK et al., 2008; SANTOS, 2012). A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Os sabões de sódio são formados durante o primeiro refino do óleo bruto através da reação de neutralização para extração de ácidos graxos livres com hidróxido de sódio (SANTOS, 2015).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a comparação da produção e qualidade de biocombustíveis (diesel verde) provenientes do craqueamento térmico catalítico do óleo de palma e de uma mistura residual oriunda do processo de produção do biodiesel sob rota etílica, além de investigar 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 1) 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 em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0.1 kg, em seguida o material a ser craqueado foi introduzido em um tanque denominado (TQ01) constituído de polietileno, com formato cilíndrico e uma seção cônica na parte inferior, com capacidade de 200L. Após o acondicionamento da matéria-prima no sistema de alimentação, o procedimento operacional foi direcionado para 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. Para a introdução do catalisador no sistema reacional, procedeu-se inicialmente a realização da abertura do reator, o qual possui na parte inferior (seção cônica) um acesso através de uma abertura selada com uma tampa de aço, contendo seis (06) orifícios utilizados para acoplar a tampa ao reator. Além disso, a tampa possui uma entrada, a qual é introduzida um sensor de temperatura, responsável por enviar sinais para o sistema de controle, no painel de controle, informando a real temperatura dentro do reator, denominada temperatura de fundo. 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.

Após ter sido concluído todo o sistema operacional, acionou-se a chave do sistema de pré-aquecimento, dando início ao bombeamento do material a ser craqueado através da bomba dosadora B01 em direção ao pré-aquecedor, onde neste a matéria-prima foi aquecida até uma determinada temperatura pré-estabelecida, e subsequentemente direcionada ao reator craqueador, onde a matéria-prima foi submetida a um processo de craqueamento, ou seja, quebra das moléculas devido a uma elevação de temperatura e influência de um catalisador. Após a constatação da introdução de forma integral do material a ser craqueado no reator de craqueamento R01, desligou-se a chave de acionamento do pré-aquecedor, sendo consecutivamente ligada a chave do queimador também localizada no painel de controle, dando início a elevação de temperatura necessária para a realização do processo de craqueamento. Em seguida ligou-se o sistema de agitação, o qual havia sido pré-ajustado anteriormente, com a função de homogeneizar o meio reacional (matéria prima mais catalisador) e distribuir de forma uniforme a energia fornecida pelo sistema de queima ou combustão.

Ao verificar a formação de produto craqueado dentro do sistema operacional, o produto craqueado ou 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).

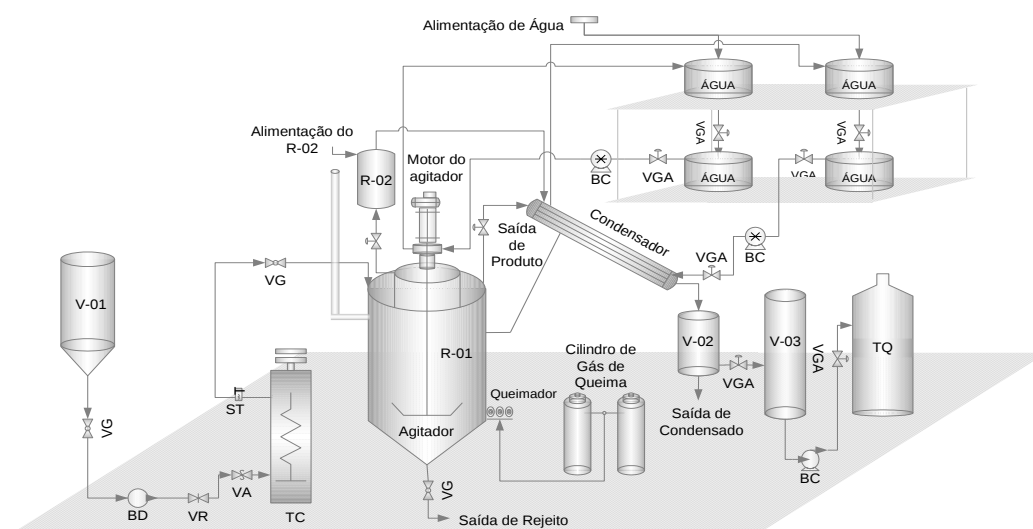


Figura 01: Ilustração da unidade de craqueamento piloto. (MOTA, 2013).

Quanto a metodologia aplicada para a obtenção das frações de biocombustíveis, dentre elas a fração de diesel verde, consistiu inicialmente na montagem do equipamento a ser utilizado. Posicionou-se uma manta aquecedora da marca QUIMIS para fornecer energia (calor) necessária para a destilação. Dentro da manta, colocou-se um balão de fundo chato de borossilicato com

capacidade de 1 litro. Posteriormente foi acoplado ao balão uma coluna de destilação do tipo Vigreux com doze (12) reentrâncias, sendo nesta conectado um condensador do tipo casco e tudo. Em seguida foi inserido dentro da coluna de destilação pela parte superior, dois termopares, cujos sensores foram posicionados em diferentes lugares. Um sensor foi percolado pela parte interna da coluna até chegar no volume interno do balão, ficando o mesmo próximo a superfície do mesmo, o segundo sensor foi posicionado na parte superior da coluna, próximo a entrada de gás no condensador, conforme mostrado na Figura 2. Visando manter um controle do perfil de temperatura, os termopares foram conectados a 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.

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 (235 a 400 °C), mantendo-se esta, até cessar o gotejamento da fração de diesel verde, o qual foi coletado no funil de decantação.

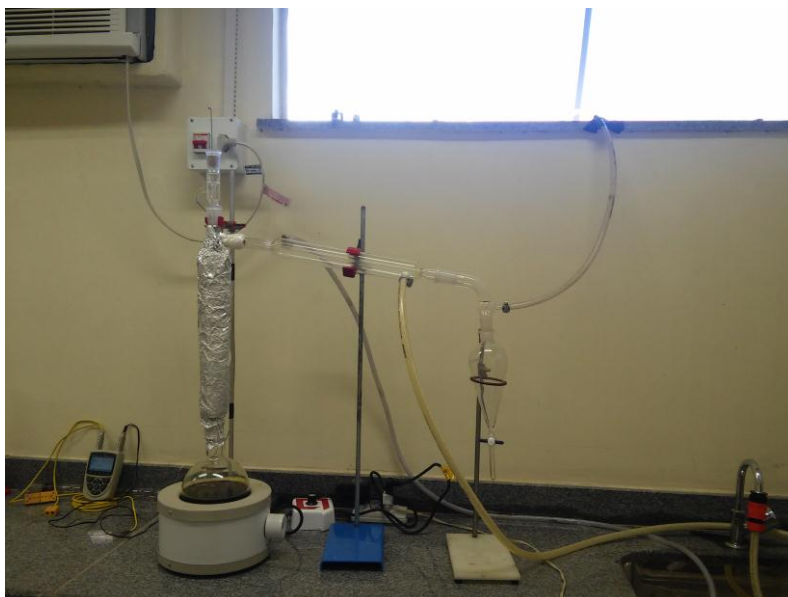


Figura 02: Aparato utilizado na etapa de destilação.

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

A seguir, serão mostradas análises físico-químicas, discussões e gráficos acerca dos experimentos realizados no processo para a obtenção do biodiesel.

Ao analisar os dados dos produtos líquidos orgânicos obtidos a partir do craqueamento do óleo de palma e da mistura residual oriunda da produção de biodiesel, observa-se diferentes características físico-químicas. Esse fator pode ser explicado pelo fato de que a mistura residual consiste basicamente de 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 diesel verde.

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

Neste contexto, como a qualidade e composição na rota tecnológica de craqueamento dependem das condições de refino, tal como o tamanho da cadeia carbônica, o número de insaturações, concentração de agentes interferentes na composição do óleo, acidez, dentre outros fatores (FRÉ, 2009; MOTA, 2013), pode-se ressaltar que em função das propriedades, densidade e viscosidade, os produtos orgânicos obtidos (hidrocarbonetos) após a quebra das moléculas, correspondem a um material de cadeia curta. Observa-se, com isso, que o parâmetro analítico 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.

Tabela 02: Caracterização físico-química das frações de diesel verde oriundo obtidos no presente trabalho.

Propriedades	Diesel Verde PLO (Óleo de Palma)	Diesel Verde PLO (Mistura Residual)
Densidade (g/cm ³)	0,88	0,89
Índice de Acidez (mg KOH/g)	48,4	48,49
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	11,31	4,24
Índice de Éster (mg KOH/g)	37,09	44,25
Teor de AGL (%)	24,34	24,39

Com base nos resultados da Tabela 02, observa-se grande similaridade de parâmetros físico-químicos entre as frações de diesel obtidas dos produtos líquidos orgânicos utilizados no presente estudo, exceto por uma diferença entre o índice de saponificação e o índice de éster dos mesmos. Quanto ao índice de acidez de ambas as frações, estes mostraram-se muito elevados, mesmo em comparação com os PLOs de origem. Fato este, o qual indica que houve uma concentração dos ácidos que estavam presentes nos PLOs, exclusivamente na faixa do diesel (fração em estudo 235 a 400 °C). Observa-se também que o diesel oriundo do PLO gerado com óleo de palma, ainda apresenta uma quantidade significativa de ácidos carboxílicos ligados, uma vez que apresenta um elevado índice de

saponificação. Verificou-se também que de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP, o parâmetro acidez encontra-se fora das especificações e que o valor da densidade reflete uma elevação na concentração de hidrocarbonetos mais pesados.

Conclusão

Neste trabalho, realizou-se uma investigação comparativa do processo de craqueamento termocatalítico de duas matérias-primas, óleo de palma (*Elaeis guineensis* Jaqc) e uma mistura residual para obtenção do diesel verde.

Com base nos resultados de análises obtidos no decorrer do mesmo, pode-se inferir que o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma e mistura residual demonstrou que constituem-se como uma fonte alternativa promissora para a produção de biocombustíveis. Além de apresentarem produtos similares (diesel verde), com poucas diferenças entre as propriedades físico-químicas.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, nosso criador e de todas as coisas, que sempre está comigo e me guia e conduz aonde quer que eu vá, o que quer que eu faça.

Aos meus familiares por sempre terem estado presentes e terem me mostrado os exemplos corretos a seguir, principalmente meus pais por terem me dado a vida e minha vó, que me criou e sempre cuidou de mim, e que me ensinou o caminho que deveria andar. A eles por terem me ensinado a aproveitar todas as oportunidades a mim oferecidas.

Aos meus orientadores e amigos, Prof.^a Dr.^a Dyenny Ellen Lima Lhamas e Prof. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota, e que me possibilitaram esta oportunidade, vocês têm meu eterno agradecimento por todo o ensinamento que me proporcionaram.

Aos meus colegas de laboratório e amigos de graduação, Odilon Leite Barbosa da Costa, Felipe de Sousa Castro, Torben Ulisses da Silva Carvalho, por terem compartilhado da experiência de trabalhar em conjunto no desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente, agradeço de forma geral a todos os colaboradores deste trabalho. Obrigada por terem me proporcionado e me ajudado. Sem vocês, nada disso teria acontecido.

Referências Bibliográficas

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.

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.

OLIVEIRA, R. M.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A.; *Avaliação da temperatura inicial de craqueamento de óleos vegetais*. 2011.

CRUZ, D. P. V.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T.; LIMA, E. R. L.; *Estudo comparativo da produção de diesel vegetal em escala semi-piloto e piloto*. 2015.

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

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.

MANCIO, A. A.; CASTRO, D. A. R.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E.; FRANÇA, L. F.; *Estudo da eficiência do processo de produção do biodiesel em uma unidade piloto a partir do óleo de palma (Elaeis guineensis Jacq)*. 2011.

SILVA, W. A. *Investigação do processo de destilação do diesel vegetal de palma (Elaeis guineensis Jacq) em escala de bancada obtida na cinética reacional do processo de craqueamento*. TCC. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.