

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



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE BIOGASOLINA OBTIDA DO CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA E DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

AUTORES:

Felipe de Sousa Castro¹, Elsiane Nathália Barros Rodrigues¹, Odilon Leite Barbosa da Costa¹; Torben Ulisses da Silva Carvalho²; Dyenny Ellen Lima Lhamas¹; Silvio Alex Pereira da Mota²; Marcelo Costa Santos³

INSTITUIÇÃO:

Graduando FEMMA, dyenny@unifesspa.edu.br, ¹Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, ²Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, ³Universidade Federal do Pará

PRODUÇÃO DE BIOGASOLINA OBTIDA DO CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA E DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

Abstract- In this work we investigated the production of biogasoline obtained from thermal catalytic cracking of the crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) and of the residue of the neutralization process of palm oil. The organic liquid product (OLP) was obtained in a reactor with volumetric capacity of 143 L, operating at temperatures 440 °C and 450 °C, using sodium carbonate (Na_2CO_3) in the proportion 10% (w/w) as catalyst. The product obtained after the end of cracking reaction called Organic Liquid Product (OLP) was submitted the distillation in a laboratory scale column to obtain biogasoline. Aiming to determine the physico-chemical characteristics of OLPs and of the biogasoline were performed the analysis of Acid Value and Density, as well the determination of the yield. The biogasoline obtained from different raw materials were compared with each other and with their OLP source. Biogasoline obtained from residue of the neutralization of palm oil showed values of acid value and density of 26.76 mgKOH /g and 0.82 g / cm³, respectively, which had lower results than those obtained with biogasoline obtained from crude palm oil, with values of 65.54 mg KOH / g and 0.84 g / cm³, however, the fraction from biogasoline of crude palm oil showed higher yields than biogasoline obtained from residue of the neutralization of palm oil. The results show that there was a reduction in the acid value with distillation to biogasoline obtained from residue of the neutralization of palm oil, however, for biogasoline from palm oil was an increase in the acid value as compared with the source OLP, However, biogasoline of palm oil showed an increase in acid value, compared to the source of OLP. Thus, the distillation of the products obtained from thermal catalytic cracking presented efficient separation of constituents of the organic liquid product corresponding to the biogasoline range, yielding similar products to petroleum derived gasoline.

Introdução

A promissora produção de combustíveis a partir de fontes renováveis, como a biomassa vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, primeiro a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (MA, F.; HANNA, M. A, 1999).

Dentre as fontes de energia derivadas de biomassa que têm atraído muita atenção estão os óleos vegetais, a gordura animal e os resíduos graxos. Por se tratarem de fontes renováveis de energia, vários estudos têm sido desenvolvidos na tentativa de utilizar os óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e seus derivados, como alternativas tanto para os óleos combustíveis como para lubrificantes.

Na produção de biocombustíveis, o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) tem atraído a atenção de pesquisadores por desenvolver um combustível ambientalmente correto e de alta qualidade. A grande vantagem de se ter o óleo de dendê como matéria prima básica, é que além de ser produzido em larga escala, possui baixo custo extração e alto rendimento de óleo bruto in natura por hectare, em média cerca de 4000 quilogramas/hectare (VILLELA, 2009). Pode-se enfatizar que o Estado do Pará destaca-

se como maior produtor nacional, concentrando quase 90% das áreas plantadas no Brasil (67.453 hectares).

É importante ressaltar a utilização da borra de neutralização obtida na etapa de refino dos óleos vegetais (SWERN, 1982), como matéria-prima para produção de biocombustíveis. 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 dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio. Esses sabões e a maioria dos materiais não oleosos são separados do óleo por centrifugação e denominados de borra alcalina (DOWD, 1998).

Um dos processos para a obtenção de biocombustíveis é o processo de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais que consiste na transformação do óleo em moléculas de estrutura molecular simples, constituídas de carbono e hidrogênio, semelhantes as dos hidrocarbonetos e olefinas, através da degradação térmica ou catalítica dos triacilglicerídeos que constituem o óleo vegetal. Os produtos finais são similares na composição ao diesel de petróleo (JUNMING *et al.*, 2010). Essa rota apresenta ainda a vantagem de permitir o uso de insumos residuais de baixa pureza e baixo custo (SUAREZ *et al.*, 2009).

A mistura de hidrocarbonetos obtida do craqueamento termocatalítico é denominada por alguns pesquisadores de produto líquido orgânico (PLO), a qual necessita de uma separação dos componentes constituintes desta mistura, sendo aplicadas para este fim operações unitárias como a destilação. A destilação pode ser um método adequado para purificá-las, basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si (GEANKOPLIS, 1998).

O presente trabalho visa estudar a produção de biogasolina obtida da destilação do produto líquido orgânico do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto e da borra de neutralização do óleo de palma (subproduto do processo de produção do biodiesel). Todos os produtos obtidos foram submetidos às caracterizações físico-químicas.

Metodologia

No processo de craqueamento Termocatalítico foi utilizado como matéria-prima o óleo de palma bruto fornecido pela empresa ENGEFAR LTDA (Ananindeua - PA) e a borra de neutralização fornecida pela usina piloto de produção de Biodiesel ELETROBRAS/UFPA/IME, subproduto gerado na etapa de neutralização (refino químico) do óleo de palma bruto para a produção do biodiesel.

O procedimento experimental de craqueamento termocatalítico em escala piloto para a produção do produto líquido orgânico do óleo de palma e da borra de neutralização do óleo de palma teve como base a descrição dos experimentos realizados por Lhamas (2013), Mota (2013) e Santos (2015). Inicialmente foi realizada a pesagem do material a ser craqueado em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg, em seguida o material a ser craqueado foi introduzido em um tanque constituído de polietileno, com formato cilíndrico e uma seção cônica na

parte inferior, com capacidade de 143 L. Após o acondicionamento da matéria prima no sistema de alimentação, o procedimento operacional foi direcionado para o preparo e acondicionamento do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3), o qual passou por um processo de secagem em estufa na temperatura de 150 °C por 3 horas. Após este período foi pesado 5 kg do carbonato de sódio correspondendo a 10% em massa do óleo de palma bruto e da borra de neutralização.

Os experimentos de craqueamento termocatalítico foram realizados em regime de batelada no Reator de tanque agitado sob agitação mecânica de 150 rpm até a temperatura de operação de 440 e 450 °C programada no painel de controle de processo. Os produtos obtidos nos experimentos de Craqueamento Termocatalítico foram submetidos inicialmente ao pré-tratamento por meio das operações de decantação e filtração dos mesmos, visando remover a água resultante da reação de craqueamento, assim como eliminar a presença de material particulado (catalisador) no produto líquido, resultante do processo de arraste do catalisador juntamente com vapor formado pelo sistema de condensação. O produto Líquido orgânico (PLO) foi armazenado em recipientes de polietileno; posteriormente amostras do PLO foram coletadas para serem submetidas às análises físico-químicas, de acordo com a Agência (ANP) N° 65.

Após a reação de craqueamento termocatalítico, parte dos produtos líquidos orgânicos obtidos com as diferentes matérias-primas foram submetidos à destilação em bancada, visando à obtenção da biogasolina, as quais seguiram a faixa de destilação para a gasolina obtida do petróleo, correspondente a faixa de corte de 40-175 °C, controlando o perfil de temperatura a partir de um sistema computacional auxiliar. Aproximadamente, 700 g do produto craqueado (hidrocarbonetos na fase líquida), foi inserida em um balão de fundo redondo com capacidade de 1L, posteriormente introduzida em uma manta térmica (modelo Quimis Q321A25, número 515 e potência de 315W), objetivando-se o aquecimento do material a ser destilado. Em seguida o balão com o produto craqueado foi acoplado a uma coluna de destilação constituída de três estágios de fracionamento, posteriormente acoplou-se a coluna de destilação a um condensador multitubular constituído de borosilicato e comprimento de 70 cm, o qual foi acoplado a um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL com o objetivo de acondicionamento da fração destilada.

Após a montagem do aparato experimental de destilação em escala de bancada, de acordo com a Figura 1, iniciou-se o procedimento experimental que consistiu inicialmente em ligar o aquecimento da manta térmica, estabilizando-se a temperatura na faixa correspondente a fração da gasolina, e coletando a respectiva fração. A faixa de temperatura foi baseada segundo Thomas et al.; (2001) e (SZKLO e ULLER, 2008).



Figura 1- Aparato experimental utilizado na destilação.

Caracterização físico-química dos produtos do craqueamento e da fração gasolina

As análises físico-químicas dos produtos líquidos orgânicos e das frações correspondentes à faixa da gasolina foram analisadas de acordo com as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) N° 65 para o diesel de petróleo. A densidade relativa dos produtos craqueados e das frações da gasolina foram determinada utilizando-se um picnômetro de volume 10 mL. O Índice de saponificação foi determinado segundo método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 1997). A análise do Índice de Acidez foi determinada segundo o método oficial da AOCS Cd3 d-63.

Os rendimentos da reação de craqueamento termocatalítico e das frações destiladas correspondentes a biogolina foram calculados pela fórmula representada abaixo:

$$\text{Rendimento } (\eta) = \frac{m_{EE}}{m_{OD}} \times 100$$

Onde: m_{OD} é a massa de entrada no sistema, ou seja, a massa da matéria-prima usada no craqueamento e m_{EE} é a massa de saída que expressa a massa do produto craqueado.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados dos parâmetros operacionais referentes aos experimentos com óleo de palma bruto e da borra de neutralização em escala piloto. Observa-se que o aumento da temperatura de operação de craqueamento proporcionou um maior rendimento em produto líquido orgânico, bem como a utilização do óleo de palma bruto como matéria prima, assim como, menores quantidades percentuais de resíduo sólido. Segundo Santos, (2015) os rendimentos dos produtos líquidos craqueados de sabão são mais baixos comparados a outras fontes de matérias primas graxas, normalmente entre 50 e 70% em massa, em consequência de uma maior formação de resíduo sólido e gases nos experimentos com materiais saponificados.

Tabela 1- Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto e da borra de neutralização em escala piloto.

Parâmetros de Processo	PLO de Palma Bruto	PLO da Borra de Neutralização
Temperatura de craqueamento (°C)	450	440
Massa inicial de amostra (kg)	50	56
Massa de água retirada até 100 °C (kg)	-	14,5
Massa de borra isenta de água (kg)	-	41,5
Teor de Na ₂ CO ₃ (%)	10	10
Tempo de craqueamento (min)	155	164
Rejeito sólido(%)	3,7	23,85
gás gerado (%)	37,28	12,85
Água de Processo (%)	-	4,52
PLO (%)	59,00	53,13

Na Tabela 2 estão os resultados das análises físico-químicas do produto líquido orgânico (PLO) obtido no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto, da borra de neutralização e das frações obtidas do fracionamento destes produtos. De acordo com os resultados das caracterizações físico-químicas a biogasolina obtida da borra de neutralização do óleo de palma (Figura 1) apresentou valores correspondentes de índice de acidez e densidade de 26,76 mgKOH/g e 0,82 g/cm³, respectivamente, os quais apresentaram resultados menores que os obtidos com a biogasolina obtida do óleo de palma bruto, cujos valores foram de 65,54 mgKOH/g e 0,84 g/cm³. O baixo índice de acidez para a biogasolina da borra de neutralização pode ser justificado pela presença de ácidos graxos livres em menores quantidades nessa fração. Com relação ao rendimento a fração de biogasolina do óleo de palma apresentou rendimentos superiores ao da gasolina da borra de neutralização do óleo de palma.

Ao comparar as biogasolinas em estudo com os seus respectivos PLO's observou-se que houve uma redução do parâmetro de índice de acidez com a destilação para a biogasolina obtida da borra de neutralização do óleo de palma, no entanto, para a biogasolina do óleo de palma ocorreu um aumento do índice de acidez quando comparado com o PLO de origem. Desta forma, a destilação dos produtos obtidos do craqueamento termocatalítico, apresentou eficiência na separação dos constituintes do produto líquido orgânico correspondente à faixa da biogasolina, originando produtos similares à gasolina derivada do petróleo.

Tabela 2- Resultados das características físico-químicas dos PLO's e das frações destiladas.

Características	PLO do óleo de Palma	PLO da Borra de Neutralização	Gasolina do Óleo de Palma	Gasolina da borra de Neutralização
Índice de Acidez (mgKOH/g)	39,00	38,07	65,54	26,76
Índice de saponificação (mg _{KOH} /g)	89,46	53,6	44,07	46,98
Densidade (g/cm ³)	0,93	0,98	0,84	0,82
Rendimentos (%)	59,00	53,13	9,72	5,50



Figura 2- Biogasolina (40-175 °C) do óleo de palma e da borra de neutralização

Conclusões

De um modo geral pode-se verificar que a fração da biogasolina obtida do produto líquido orgânico da borra de neutralização apresentou uma redução de compostos oxigenados, obtendo uma excelente eficiência, no que tange a reação de desoxigenação, pois a quantidade de compostos oxigenados foi reduzida de forma significativa, ratificado pelo parâmetro índice de acidez. Com relação ao rendimento da fração de biogasolina do óleo de palma apresentou rendimentos superiores ao da gasolina da borra de neutralização do óleo de palma.

Assim os resultados obtidos neste trabalho estimulam a utilização de fontes alternativas para produção de combustíveis renováveis, uma vez que os produtos líquidos obtidos, bem como a destilação dos produtos apresentou eficiência na separação dos constituintes do produto líquido orgânico correspondente à faixa de biogasolina, originando produtos similares à gasolina derivada do petróleo.

Referências Bibliográficas

DOWD, M. K. Gas chromatographic characterization of soapstock from vegetable oil refining. *Journal of chromatography*, v. 816, pp. 185-193, 1998.

GEANKOPLIS, C.J. **Processos de Transporte y Operaciones Unitárias**. 3ª ed. Mexico. Companhia Editorial Continental, S.A. C.V., 2008.

JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJUAN, S.; JIE.; C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresource Technology*. 101 (2010) 9803–9806.

LHAMAS, D. E. L. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para produção de biocombustível.** 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production A review. *Bioresource Tecnology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MOTA, S. A. P. **Craqueamento Termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção.** 2013. 332 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

SWERN, D. *Bailey' Industrial Oil and Fat products*. v. 2. 4eth. New York: John Wiley and Sons, 1982.

THOMAS et al. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 267 p.

VILLELA, A. A. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da Amazônia.** 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ. 2009.

SANTOS, M. C. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível.** 2015. 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A. *Biocombustíveis* a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química nova*, v. 32, n. 3, pp. 768, 2009.

SZKLO, A.; ULLER, V. C. *Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia*. 2º Edição revisada. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.