

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS RICOS NA FRAÇÃO DIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL

AUTORES:

Wenderson Gomes dos Santos¹, Douglas Alberto Rocha de Castro², Haroldo Jorge da Silva Ribeiro³, Dyenny Ellen lima Lhamas⁴, Nélcio Teixeira Machado⁵, Luiz Eduardo Pizarro Borges⁶

INSTITUIÇÃO:

^{1,23,5}Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará,
⁴Departamento de Engenharia Química, Instituto de Geociências e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, ⁶Departamento de engenharia, Instituto Militar de Engenharia

PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS RICOS NA FRAÇÃO DIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL

Abstract

In this work the production of hydrocarbons rich in the diesel fraction was studied, using thermocatalytic cracking of the residual frying oil in pilot scale, with a catalyst percentage of 5 and 10% m / m and a temperature of 440 °C. The liquid product obtained from the cracking was distilled and the condensates were collected according to the distillation range of gasoline (40°C - 175°C), kerosene (175 °C - 235°C), light diesel (235°C - 305°C) and heavy diesel (305°C - 400°C). Both the physical chemical characterization and the composition (infrared and NMR) of the liquid products and their respective fractions were performed. The results showed that the percentage of Na₂CO₃ influences the properties of these biofuels. It was also verified that the thermo-catalytic cracking of the frying oil facilitates the formation of hydrocarbons rich in the diesel fraction (19.16% light diesel and 41.18% heavy diesel for the test with 10% Na₂CO₃ and 13, 53% light and 52.73% heavy diesel for the test with 5% Na₂CO₃.

Introdução

Com os crescentes aumentos dos preços do petróleo e derivados, principalmente gasolina e óleo diesel, juntamente com a preocupação com o meio ambiente, visto que os combustíveis de origem fóssil são as principais fontes de emissões de gases do efeito estufa, existe a necessidade de aumentar-se a participação de energias renováveis na matriz energética mundial. Dentre essas energias renováveis, destacam-se as bioenergias que são produzidas partir de materiais derivados de fontes biológicas, que englobam não só os biocombustíveis líquidos para os transportes, mas também a biomassa sólida e o biogás. Deve-se ressaltar ainda que a produção de biocombustíveis deverá ser feita a partir de uma visão ecológica, ou seja, com a produção encaixada no ambiente natural e social e, assim, trazer benefícios à sociedade e ao planeta (CASTELLANELLI, 2008).

Somado à produção de biocombustíveis a partir da plantação de oleaginosas, pode-se incluir neste cenário os resíduos urbanos, mais especificamente o óleo de fritura usado, disponível imediatamente e que pode ser transformado em biocombustíveis de alta qualidade (CASTELLANELLI, 2008). Esta abordagem permite também a redução do impacto ambiental causado pela má destinação desse resíduo. Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biocombustível: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem preço mais reduzido; e, a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas (CHRISTOFF, 2006).

Dentre as metodologias de síntese de biocombustíveis encontra-se o craqueamento ou pirólise de triacilglicerídeos que consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SUAREZ *et al*, 2007). Esse processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa chamada de craqueamento primário é caracterizada pela formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia. No craqueamento secundário ocorre a degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa.

Os produtos finais do craqueamento são influenciados por diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, sistema de aquecimento, tipo de catalisador, percentual de catalisador, pressão, tipo de reator, tamanho do reator, tempo de residência e vapor (UZUN *et al.*, 2006).

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o craqueamento termocatalítico de óleo de fritura residual, com o intuito de obter misturas de hidrocarbonetos ricos na fração diesel.

Metodologia

Materiais

A matéria prima utilizada neste trabalho foi óleo de fritura neutralizado, com índice de acidez de 1,15 mg KOH/g, fornecido pela Usina Piloto de Produção de Biodiesel (convênio ECV-218/2006 ELETROBRAS/UFPA/IME/FADESP). O catalisador utilizado no processo de craqueamento termocatalítico na escalas piloto foi o carbonato de sódio (Na_2CO_3) comercial, fornecido pela Vetec com pureza de 99,95%.

Tratamento da matéria prima

O óleo de fritura neutralizado utilizado nos testes foi submetido a um pré-tratamento realizado na Usina Piloto de Produção de Biodiesel ELETROBRAS/UFPA/IME/FADESP, localizada na Universidade Federal do Pará. O pré-tratamento consistiu numa desidratação em um reator de aço inoxidável encamisado com capacidade de 1250 litros, sob agitação de 75 rpm, temperatura de 70°C sob uma pressão de -450 mmHg durante 1 hora.

Desidratação do catalisador

Para realização dos testes de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual neutralizado em escala piloto, fez-se necessário a desidratação do catalisador carbonato de sódio na temperatura de 110°C em uma estufa da marca Nevoni 6874, durante 3 horas. Então, pesou-se o carbonato de sódio na porcentagem de 5 e 10% m/m em relação à massa da matéria prima a ser utilizada. Posteriormente, essas massas foram adicionadas no interior do reator de craqueamento.

Processo de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura neutralizado

O procedimento experimental do craqueamento termocatalítico do óleo de fritura neutralizado em escala piloto foi realizado na planta de craqueamento térmico e termocatalítico da Universidade Federal do Pará, representado na Figura 1.

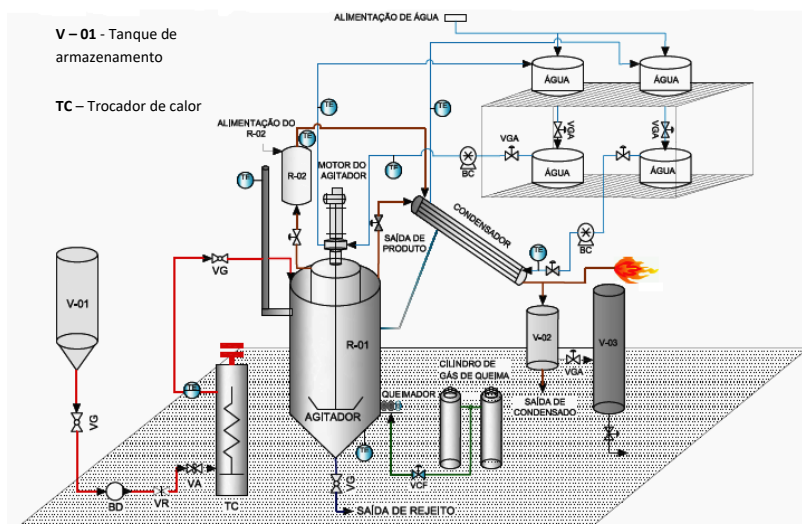


Figura 1 - Planta de craqueamento termocatalítico

Fonte: Mota (2012) adaptado

Inicialmente, mediu-se 50 Kg do óleo de fritura residual neutralizado, o qual foi acondicionado em um tanque (**V-01**). A matéria prima contida no tanque (V 01) foi bombeado para um trocador de calor, programado para operar na temperatura de 200 °C, sob pressão atmosférica. Após esse pré-aquecimento do óleo, o mesmo foi direcionado para o reator de craqueamento (**R 01**), sob agitação mecânica de 150 rpm e pressão de operação de 1atm,. Após o acondicionamento do óleo pré-aquecido no reator (R 01), ligou-se o sistema de aquecimento do mesmo fixando a temperatura de operação em **440 °C**. Após o início da quebra das moléculas dessa matéria prima, os gases formados (aldeído, cetona, hidrocarbonetos leves e pesados, acroleína entre outros), foram direcionados ao sistema de condensação, Condensador Double Piper. Os gases condensáveis, inicialmente, foram armazenados em um tanque de coleta de condensado (V-02) de aço inoxidável com capacidade de 30L.

Fracionamento do produto craqueado líquido

O produto craqueado líquido (PCL) obtido do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura neutralizado foi destilado e, separados em frações de acordo com a faixa de ebulição dos combustíveis derivados do petróleo (THOMAS et al. 2001). Para tanto, foi utilizado um sistema de destilação fracionada em escala de bancada. Esse sistema de destilação foi isolado termicamente com uma camada de lã de vidro coberta com papel alumínio, com o intuito de se evitar a perda de energia térmica entre o balão e a Coluna “*Vigreux*” e meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo

Uma vez montado o sistema de destilação, o banho termostático era acionado para que o sistema de condensação operasse na temperatura de 10 °C. Em seguida eram adicionados 600 g do PCL no balão, que estava equipado com o termopar em uma dessas vias, para aferição da temperatura do sistema. Posteriormente, ligava-se a manta aquecedora, estando à mesma ajustada para operar com 4/5 de potência máxima, com o objetivo de evitar a ebulição abrupta da amostra. Os condensados foram coletados em um funil de decantação de acordo a faixa de destilação da gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400 °C). Então, estas frações foram direcionadas para as análises.

Análises físico químicas e composição

Matéria prima: O óleo de fritura foi caracterizado quanto ao índice de acidez, índice de

saponificação, índice de refração (refratômetro Abbé); viscosidade cinemática, e massa específica, segundo a AOCS (American Oil Chemists' Society). Também foi realizada a análise de infra vermelho.

Produto craqueado líquido e frações: Esses compostos além de serem caracterizados pelo mesmos métodos e técnicas que a matéria prima foi submetida, também foram analisadas por corrosividade em lâmina de cobre e ponto de fulgor.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados das análises físico-químicas dos produtos craqueados líquidos do craqueamento termocatalítico em escala piloto com carbonato de sódio como catalisador, juntamente com o padrão para o óleo diesel.

Tabela 1- Características físico-químicas do produto líquido do craqueamento termocatalítico em escala piloto

Características	Óleo de Fritura	Produto Craqueado 5% Na ₂ CO ₃	Produto Craqueado 10% Na ₂ CO ₃	Diesel de petróleo (ANP Nº65)
Í. Acidez (mgKOH/g)	1,15	29,86	14,27	-
Í. Saponificação (mgNaOH/g)	196,49	64,369	31,184	-
Í. de Refração	1,470	1,464	1,464	-
Densidade a 20°C (g/ml)	0,929	0,847	0,843	0,820 a 0,880
Viscosidade cinemática(cst.)	47,55	5,44	3,64	2 a 5
Corrosividade em L. Cu	1	1	1	1
Ponto de Fulgor (°C)	-	32	28	38

Nota-se uma acentuada diminuição do índice de acidez dos produtos líquidos quando comparado com o produto obtido no craqueamento térmico (105,41 mgKOH/g) realizado por Santos (2013). Adicionalmente, o índice de acidez diminuiu com o aumento do percentual de catalisador, indicando que com este aumento ocorre uma maior desoxigenação dos produtos gerados na primeira etapa de craqueamento. Observou-se que as densidades dos produtos craqueados foram menores que a do óleo de fritura neutralizado, provavelmente devido ao produto craqueado apresentar moléculas menores em sua composição. A viscosidade cinemática foi outra característica influenciada pela variação do percentual de catalisador. Nota-se uma redução de 33,09% deste parâmetro quando o percentual de carbonato de sódio é elevado de 5% para 10%. Isto se deve provavelmente pela redução do teor de ácidos graxos livres (compostos de viscosidade mais elevada). O produto craqueado líquido com 10% de catalisador apresentou parâmetros físico-químicos consoantes com as especificações estabelecidas para o óleo diesel, com exceção do ponto de fulgor (P.F= de 28°C). Este problema certamente poderá ser corrigido realizando-se uma destilação para remoção dos compostos mais voláteis. Os espectros de infravermelhos das amostras dos produtos craqueados líquidos estão representados na figura 2.

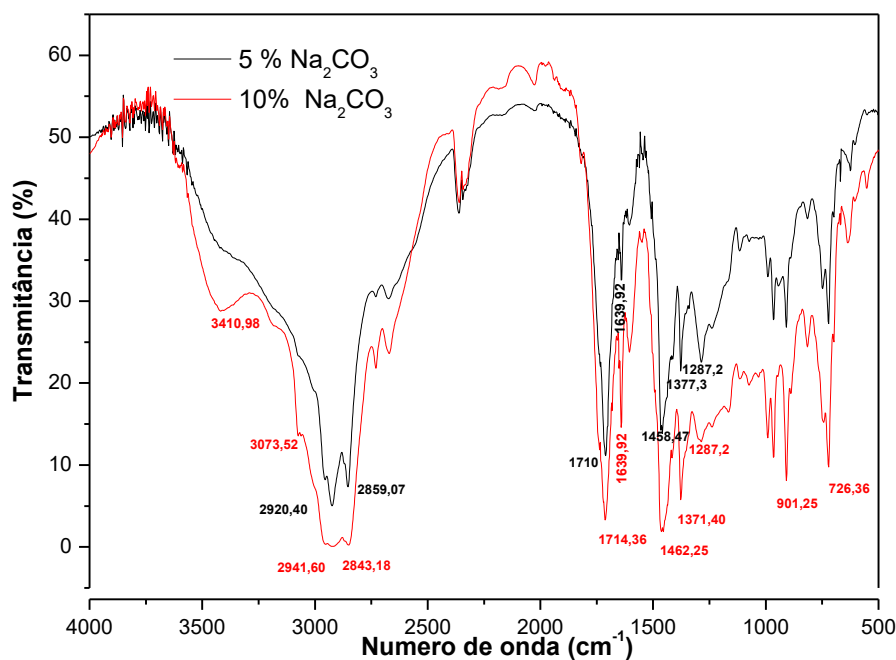


Figura 2 - Infra Vermelho dos produtos craqueados líquidos

Observa-se que as amostras apresentaram espectros muito semelhantes ao longo de toda a faixa de comprimentos de onda estudada, indicando a ocorrência de processos químicos semelhantes nos dois testes. Observa-se, ainda, bandas de estiramentos de 1710 e 1714 cm^{-1} referentes à carbonilas de ácido e cetona, respectivamente. No caso do teste com 5% de catalisador, a banda predominante é a de ácido (confirmando a maior acidez deste produto), enquanto que o produto obtido com 10% de catalisador apresenta uma banda mais pronunciada relativa à cetonas. Outro fator que corrobora para a maior acidez dos compostos produzidos com 5% Na_2CO_3 é o alargamento, na faixa de 2750 a 3250 cm^{-1} , maior que os espectros com 10% de carbonato de sódio. Os espectros apresentaram também bandas comuns em 1639,9 cm^{-1} , característica das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos. Nota-se, ainda, a presença da banda 1287,2 em ambos os espectros, indicando a presença de carbonilas de ácidos graxos associada à ligação C-O. O produto mais ácido, obtido com 5% de catalisador, apresenta uma banda mais pronunciada neste comprimento de onda. A banda em 1743 cm^{-1} , característica das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos, desapareceu nos espectros de infra-vermelho dos produtos craqueados líquidos, mostrando a transformação da matéria prima em um produto rico em hidrocarbonetos lineares. Isto confirma que a decomposição termocatalítica do óleo de fritura neutralizado na presença do catalisador básico (Na_2CO_3) proporciona a transformação do óleo em um produto rico em hidrocarbonetos alifáticos, alcenos, cetonas e, em menor quantidade, ácidos carboxílicos. Verificou-se que os espectros de infravermelhos das frações destiladas apresentam bandas semelhantes às identificadas para o produto craqueado líquido bruto, havendo apenas reduções ou aumentos das intensidades de algumas bandas.

Destilação do produto craqueado de óleo de fritura residual

A Tabela 2 e 3 apresentam, respectivamente, as características físico-químicas das frações destiladas do produto obtido do craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual com 10% e 5% de Na_2CO_3 . Estes parâmetros foram associados com as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a ANP Nº 65 S 1800.

Nota-se, para o parâmetro índice de acidez, que a fração do diesel pesado apresenta um aumento significativo em relação à fração de gasolina, isto pode estar relacionado à presença de ácidos graxos de cadeia longa nessa fração (Palmítico, Esteárico, Oléico e Linoléico).

Tabela 2 - Destilados do craqueamento com 10 % de Na₂CO₃

	Gasolina 40-175°C	Querosene 175-235°C	Diesel Leve 235-305°C	Diesel Pesado 305-400°C	Diesel de petróleo (ANP Nº65)
Índice acidez (mgKOH/g)	7,77	27,09	15,66	9,85	-
Í. de Refração	1,399	1,419	1,440	1,461	-
Densidade a 20°C (g/ml)	0,72	0,75	0,75	0,83	0,82-088
Viscosidade cinemática(cst.)	0,57	0,75	1,5	3,25	2,0-5,0
Corrosividade em L. Cu	1	1	1	1	1
Ponto de Fulgor (°C)	-	10,5	49	22	38(min)
Rendimento (%)	1,12	8,36	19,16	41,18	

Tabela 2 - Destilados do craqueamento com 5 % de Na₂CO₃

	Gasolina 40-175°C	Querosene 175-235°C	Diesel Leve 235-305°C	Diesel Pesado 305-400°C	Diesel de petróleo (ANPº65)
Índice acidez (mgKOH/g)	30,50	9,08	18,04	57,12	-
Í. de Refração	1,402	1,421	1,440	1,456	-
Densidade a 20°C (g/ml)		0,73	0,80	0,84	0,82-088
Viscosidade cinemática(cst.)	0,55	0,67	1,42	3,95	2,0-5,0
Corrosividade em L. Cu	1	1	1	1	1
Ponto de Fulgor (°C)		22	41	18	38
Rendimento (%)	1,55	4,65	13,53	52,73	

Observa-se que o diesel pesado (305-400°C) apresentou aumento de densidade, isto de fato é esperado, em virtude de o diesel pesado ter hidrocarbonetos formados por moléculas constituídas de 18 a 25 átomos de carbonos (THOMAS et al., 2001), portanto sendo considerado um combustível mais “pesado” do que a gasolina. Os valores determinados da viscosidade cinemática e densidade mostraram um aumento desses parâmetros de acordo o aumento da cadeia do hidrocarboneto, no entanto a maior parte das amostras apresentou viscosidade e densidade abaixo do limite especificado pela norma (ANP Nº 65 S1800), com exceção da fração do diesel pesado. O ponto de Fulgor das frações destiladas demonstrou temperaturas inferiores à especificação exigida pela norma supramencionada, com exceção da fração do diesel leve, o que possivelmente evidencia a presença de compostos voláteis nessas frações. Observa-se, ainda, que o maior percentual de hidrocarbonetos formados no processo de craqueamento termocatalítico de óleo de fritura com 10% de Na₂CO₃, encontra-se na fase diesel (19,16% diesel leve e 41,18% diesel pesado). Justificado pela matéria prima ser majoritariamente constituída de óleo de soja, onde se destaca o ácido graxo linoleico (18:2).

O produto craqueado líquido de 5% de carbonato de sódio apresentou índice de acidez maior que o realizado com 10% de catalisador, visto que a quantidade de catalisador influencia significamente na redução desse parâmetro. Este comportamento, em relação ao índice de acidez, também ocorreu com suas respectivas frações. Para o parâmetro de corrosividade a lâmina de cobre

pode-se notar a conformidade dos resultados com o especificado acima. O comportamento do parâmetro ponto de Fulgor para as frações com 5% de catalisador foi semelhante aquelas realizadas com 10%, ou seja, somente a faixa do diesel leve se apresenta em conformidade à norma da ANP Nº 65. O teste com 5% de Na_2CO_3 apresentou um rendimento de diesel pesado maior que aquele realizado com 10 % de catalisador, demonstrando que a quantidade de catalisador influencia quantitativamente no produto final.

Conclusões

A utilização do catalisador carbonato de sódio no craqueamento do óleo de fritura se mostrou efetivo quanto à desoxigenação dos produtos gerados na primeira etapa de craqueamento. Também melhorou as propriedades físico químicas, em comparação ao óleo de fritura residual, especificadas para o diesel. Pode-se dizer que o carbonato de sódio (Na_2CO_3), apesar de propiciar um menor rendimento na conversão do óleo em compostos semelhantes ao diesel de petróleo, favorece o processo de craqueamento secundário, originando produtos mais ricos em hidrocarbonetos.

A destilação dos produtos líquidos gerados no craqueamento termocatalítico do óleo de fritura, mostrou que o maior percentual de hidrocarbonetos formados, encontra-se na fase diesel.

Agradecimentos

OS AUTORES AGRADECEM O APOIO TÉCNICO E FINANCEIRO DAS SEGUINTE ENTIDADES: UFPA, IME E CAPES

Referências Bibliográficas

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 65, de 06 de novembro de 2011. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF.

AOCS - American Oil Chemists Society, 5ed. Champaign, 2001.

CASTELLANELLI, C.A; **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de santa maria - RS.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS).2008.

CHRISTOFF, P.; **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: guaratuba, litoral Paranaense.** dissertação (mestrado em desenvolvimento de tecnologias), Instituto de Engenharia do Paraná - IEP, 2006.

MOTA, S. A. P. **Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a partir do Processo de Craqueamento em Diferentes Escalas de Produção.** Qualificação de Tese (Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

SANTOS. W.G. **Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; *Quim. Nova* 2007, 30, 667.

THOMAS, J. E.; et al.. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E.; *Bioresour. Technol.*; (2006), 97, 569.