

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 do bio-óleo a partir do óleo de palma (*elaeis guineensis*, jacq) via craqueamento termocatalítico em diferentes porcentagens do catalisador Na_2CO_3

AUTORES:

Caio Campos Ferreira, Douglas Alberto Rocha de Castro, Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Andréia de Andrade Mancio, Nélcio Teixeira Machado

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Pará

PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA (*ELAEIS GUINEENSIS*, JACQ) VIA CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO COM DIFERENTES PORCENTAGENS DO CATALISADOR Na_2CO_3

Abstract

In this work the organic liquid (bio-oil) production process from palm oil (*Elaeis guineensis*, Jacq) was investigated via pilot scale thermo-catalytic cracking, the sodium carbonate (Na_2CO_3) was used as the catalyst with variations of 5%, 10% and 15% (w / w). The experiments were run at 450 ° C, 1.0 atm, using a stirred bed reactor of 143L steel. The reaction produced non-condensable gases, organic liquid product (bio-oil), and a solid phase (bio-coal). The reaction products showed conversions of 82.6% (w / w), 90.84% (w / w) and 86.36% (w / w) at 5%, 10%, 15% (w / w), respectively. The bio-oil was subjected to physicochemical analyzes (density, acidity index, viscosity, saponification index, refractive index, corrosivity and flash point), FT-IR and GC-MS. When analyzing the results of the physicochemical analyzes, the reduction of the acid value from 51.56 mg KOH / g to 3.55 mg KOH / g of the experiment was verified with 5% (w / w) to that of 15% (w / w), respectively, which demonstrates the production of less oxygenated and hydrocarbon rich products when increasing the percentage of catalyst. In addition, the density parameter conforms to the ANP specification for petroleum diesel. The results of characterization in the infrared spectroscopy indicate the presence of linear and long-chain hydrocarbons, such as alkanes, olefinic hydrocarbons and oxygenated compounds (alcohols and ketones). GC-MS analysis indicated that the bio-oil consists of 61.01 (w / w), 89.24% (w / w), and 92.84% (w / w) of hydrocarbons for the experiments with 5%, 10%, 15% (w / w), respectively. The experimental results demonstrated that there is a good conversion of the raw material into bio-oil, with characteristics similar to petroleum diesel, which corroborates in the potential future application of these biofuels.

Introdução

A crescente demanda da sociedade globalizada por energia, associada a legislações rigorosas de preservação ambiental no ocidente, assim como a crescente conscientização da sociedade pela preservação do meio ambiente e conservação dos estoques naturais, tem motivado o desenvolvimento de pesquisas com foco na produção de combustíveis provenientes de fontes renováveis, em substituição aos combustíveis de origem fóssil, os quais além de causarem impacto negativo no meio ambiente, contribuem para o aquecimento global (RAMYA *et al.*, 2002; . KATIKANENI *et al.*,1998).

Neste contexto, as perspectivas da utilização de biomassa como fonte natural de energia para a produção de biocombustíveis é uma alternativa viável e natural (ROSILLO-CALLE *et al.*, 2005). Dentre as diversas rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis, destaca-se o craqueamento termocatalítico de óleos e gorduras de origem vegetal e animal. O craqueamento consiste na decomposição térmica e/ou catalítica dos óleos e gorduras, produzindo-se misturas de hidrocarbonetos nas diferentes faixas de combustíveis, além dos hidrocarbonetos formados, as moléculas dos triglicerídeos quebradas formam ácidos graxos, água e outros compostos orgânicos (PRADO e FILHO, 2009).

Fengwen Yu *et al.* (2013) investigaram a pirólise de óleo de soja a 450 ° C utilizando catalisadores mesoporosos Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni ou Fe). Já o craqueamento térmico de óleo de palma na faixa de temperatura de 300 a 400 ° C foi investigado por Lima *et al.* (2004). Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal investigar o processo de produção do produto líquido orgânico (bio-óleo) a partir do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) via craqueamento termocatalítico em escala piloto com variações de 5%, 10% e 15% (w/w) do catalisador Carbonato de Sódio (Na_2CO_3).

Materiais e Metodologia

Materiais

O óleo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq) foi utilizado como matéria-prima na alimentação do Craqueamento Termocatalítico a 450 °C, na Unidade Piloto de Craqueamento de Óleos Vegetais do TERMTEK-LEQ-UFPA, utilizando-se variações de 5%, 10% e 15% (w/w) de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) como catalisador.

Caracterização Físico-Química do Bio-óleo

O bio-óleo foi submetido às análises físico-químicas no Laboratório de Análises Físico-Químicas do TERMTEK-LEQ-UFPA, em termos do Índice de Acidez (ASTM D 974), Índice de Saponificação (AOCS Cd 3-25), Índice de Refração através de acordo com o Método AOCS Cc 7-25, Corrosividade em Lâmina de Cobre de acordo com o Método ASTM D130, Ponto de Fulgor, de acordo com o Método ASTM D92, Densidade, de acordo com o Método do Picnômetro (ASTM D854 a 25 °C), Viscosidade, de acordo com o Método ASTM D 446.

Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos em espectrômetro FT-IR (Shimadzu, modelo Prestige 21) pertencente ao laboratório de Infravermelho do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ). Nesta análise também utilizou a resolução espectral de 16 cm^{-1} e com a faixa de varredura entre 500 a 4000 cm^{-1} .

Análise de Cromatografia Gasosa e Espectro de Massa (GC-MS)

A composição química dos bio-óleos foi determinada através de um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massa (aparelho Shimadzu GC-MS-2010 com interface QP2010 e impacto de elétrons), realizados no laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ-RJ-Brasil).

Aparato Experimental (Unidade Piloto de Craqueamento Termocatalítico)

A unidade piloto de craqueamento termocatalítico possui reator construído em aço inoxidável de carbono (ASTM 409) com geometria cilíndrica e capacidade volumétrica de 125L (R01). O sistema de condensação no qual ocorre a troca térmica é constituído por um condensador do tipo multitubular (de casco e tubos), por 02 (dois) tanques de polietileno de 500L contendo água à temperatura ambiente, no qual um é utilizado para o reciclo da água para o reservatório e trocador de calor, e o outro para arrefecer a vedação mecânica do sistema de agitação. O sistema de alimentação é composto por um vaso constituído de polietileno, o qual possui capacidade volumétrica de 200L, e um pré-aquecedor. O painel de controle digital realiza o monitoramento do sistema operacional.

Procedimento Experimental

O procedimento consistiu inicialmente na pesagem do óleo de palma bruto, em seguida o óleo de palma bruto, material a ser craqueado foi introduzido em um tanque denominado (V-01). Em seguida foi pesado o catalisador carbonato de sódio virgem, cujas massas correspondem às variações estudadas neste trabalho, que são de 5%, 10% 15% (w/w) correspondentes às massas do óleo de palma bruto. Após isso, o catalisador foi acondicionado no reator piloto (R01). 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).

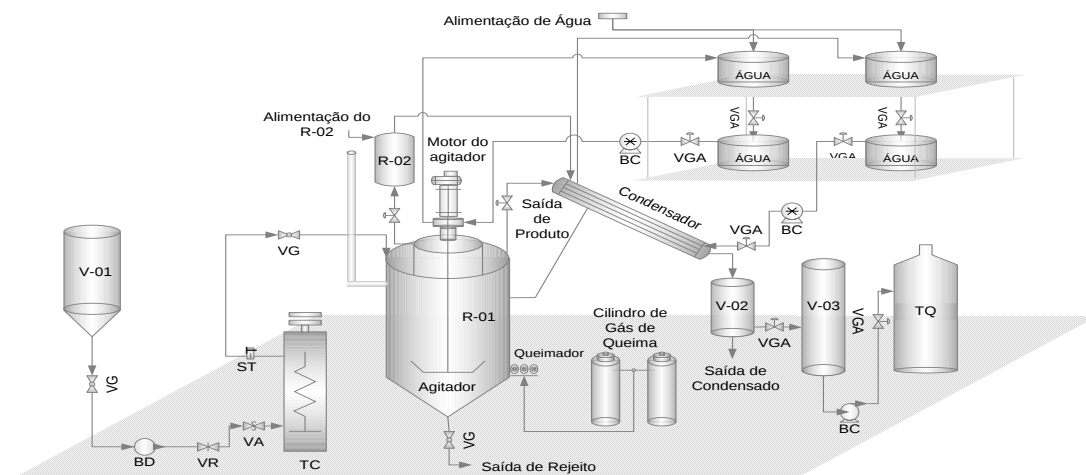


Figura 1- Unidade piloto de craqueamento.
FONTE: MOTA, 2013.



Figura 2 – PLO após o processo de separação.

Resultados e Discussão

Processo de Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto

A Tabela 1 apresenta os parâmetros do processo para todos os experimentos de craqueamento termocatalítico a 450°C e 1 atm, utilizando óleo de palma bruto como matéria prima e o carbonato de sódio como catalisador.

Tabela 1 - Parâmetros do processo de craqueamento termocatalítico

Parâmetros	Catalisador (%)		
	5	10	15
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450	450
Massa de alimentação (Kg)	49.10	30.45	34.90
Massa de catalisador (Kg)	2.58	3.01	5.24
Tempo de craqueamento (min)	275	110	100
Agitação (rpm)	150	150	150
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	348	337	320

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que a temperatura inicial do craqueamento diminui quando se aumenta a porcentagem do catalisador (Na_2CO_3), ratificando que o

catalisador empregado e a variação do teor do mesmo acabaram contribuindo significativamente para que ocorresse um rompimento mais rápido e eficaz das moléculas do óleo de palma, favorecendo na redução do tempo reacional dos processos. Além disso, Santos (2015), utilizando borra do óleo de palma com 5% de carbonato de sódio, obteve temperatura inicial de craqueamento a 357°C; Mota (2013) observou a temperatura inicial de craqueamento a 318°C, este adotou o óleo de palma como matéria prima e 10% de carbonato de sódio;

Balanco Material Global do Craqueamento Termocatalítico do óleo de Palma

A Tabela 2 mostra o desempenho do catalisador no balanço global para os experimentos de craqueamento termocatalítico do óleo de palma.

Tabela 2 - Conversão e rendimento dos produtos do craqueamento termocatalítico do óleo de palma, utilizando o Na₂CO₃ como catalisador.

Produtos	Porcentagem do Na ₂ CO ₃		
	5%	10%	15%
Conversão	82,6	90,84	86,36
Rendimento dos Produtos (%)			
Bio-óleo	62,32	47,15	58,74
Óleo de Palma	14,56	0,00	0,00
Gás	5,09	29,07	12,15
Água	2,83	9,16	13,64
Coque	15,19	14,62	15,47
Total	100	100	100

Na análise dos resultados apresentados na Tabela 2, ela mostra uma tendência quando ocorre o aumento no catalisador na conversão do óleo de palma bruto (bio-óleo, coque e gás) entre 82,6% e 90,84%, nota-se que a água para essa conversão já foi separada do produto líquido; já o rendimento do produto líquido orgânico variou de 47,15% a 62,32%. Estes resultados são superiores aos valores relatados por Dandik & Aksoy (1998) para o craqueamento catalítico de óleo de girassol térmica residual a 400 ° C e 420 ° C, utilizando-se diferentes concentrações de carbonato de sódio como catalisador, em que as conversões entre 42% e 83% em massa foram obtidas. Mota *et al.* (2014) obteve um rendimento de 68,6 % na reação de craqueamento com carbonato de sódio a 20 %.

Caracterização Físico-Química do Produto Líquido Orgânico

A Tabela 3 mostra os resultados das análises físico-químicas dos experimentos de craqueamento realizados em escala piloto no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFPA).

Tabela 31 - Resultados das análises físico-químicas obtidas para o bio-óleo.

Análises	Unidade	Catalisador			Diesel (ANP N° 50)
		5%	10%	15%	
Densidade	g/cm ³	0.849	0.834	0.830	0, 82 a 0, 85
Viscosidade	mm ² /s	6.59	5.67	4.82	2,0 a 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	51.56	4.10	3.55	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	70.95	64.91	54.15	-
Índice de refração	-	1.458	1.458	1.454	-

Corrosividade	-	1A	1 ^a	1A	1 A
Ponto de fulgor	°C	87	28	27	38 (mínimo)

Os resultados da Tabela 3 mostram uma forte dependência do teor de catalisador nas propriedades físico-químicas no bio-óleo. A diminuição dessas propriedades quando se aumenta a porcentagem do catalisador indica que o craqueamento termocatalítico do óleo de palma tem a tendência em ser eficiente quando relaciona à conversão dos triglicerídeos em hidrocarbonetos. Um parâmetro que pode explicar isso é o índice de saponificação, que informa o número de miligrama de hidróxido de potássio necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. Tanto a viscosidade quanto a densidade têm tendência linear em diminuir com o aumento do carbonato de sódio. Mota *et al.* (2014) empregou o mesmo catalisador a 10%, resultando na obtenção de um valor igual a 8,9 mg KOH/g para o índice de acidez, valor um pouco acima referente à este trabalho (4,19 mg KOH/g). Portanto, constatou-se que o incremento do catalisador carbonato de sódio, bem como as condições operacionais resultou na redução do índice de acidez. Para a propriedade ponto de fulgor, mostra valores baixos ao especificado, como são experimentos com 10 e 15% de catalisador, estão relacionados à presença de frações mais voláteis nos bio-óleos, o que certa maneira acaba contribuindo na redução da temperatura mínima de queima desses vapores.

Espectros de Infravermelho dos Produtos Líquidos Orgânicos

Nos espectros de infravermelho apresentados abaixo, ver Figura 2, foram identificadas 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.

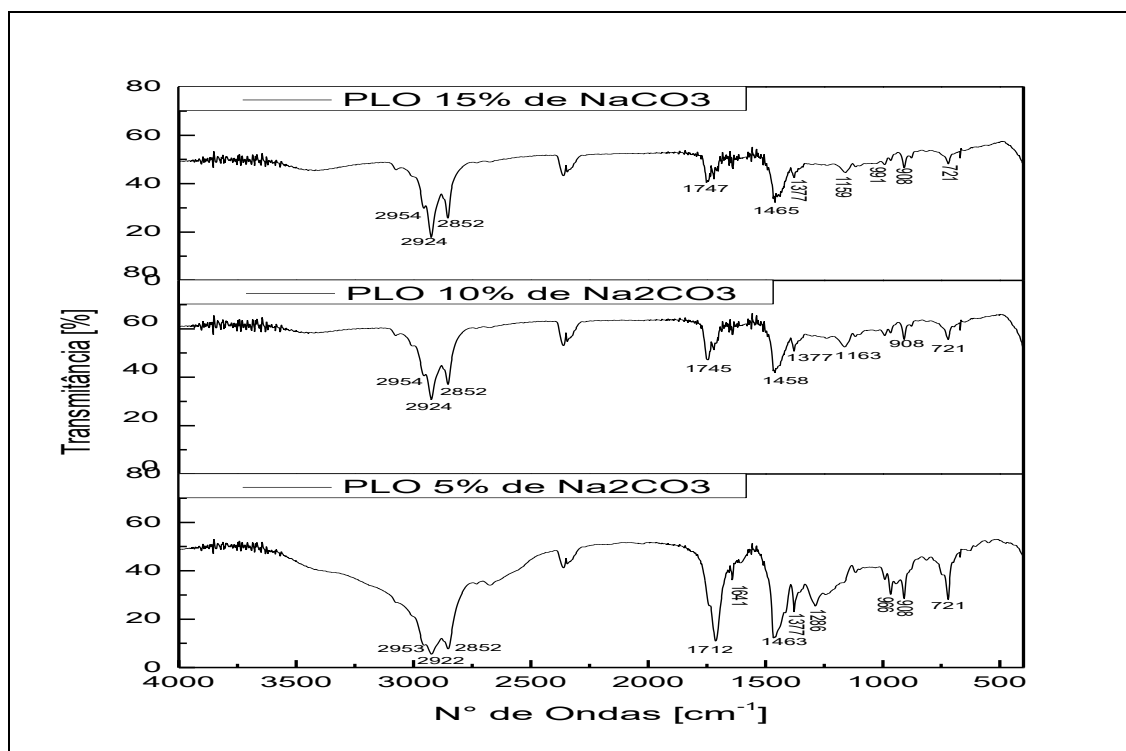


Figura 3 - Espectros do bio-óleo com 5, 10 e 15% de Na₂CO₃.

Análise Cromatográfica dos Produtos Líquidos Orgânicos

As Tabelas 4, 5 e 6 mostram análises de GC-MS dos bio-óleos produzidos na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando teores de 5%, 10% e 15% (w/w) de Na_2CO_3 .

Tabela 4 - Composição do bio-óleo produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 5% de Na_2CO_3 .

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	61.01
Parafínicos normais	23.40
Olefinas	31.10
Naftênicos	6.51
Oxigenados	38.99
Ácidos Carboxílicos	15.17
Álcoois	0.41
Cetonas	4.46
Ésteres	18.95
Total	100.00

Tabela 5 - Composição do bio-óleo produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 .

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	89.24
Parafínicos normais	41.93
Olefinas	25.34
Naftênicos	21.97
Oxigenados	10.76
Ácidos Carboxílicos	2.63
Álcoois	3.37
Cetonas	4.62
Outros	0.14
Total	100.00

Tabela 6 - Composição do bio-óleo produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 15% de Na_2CO_3 .

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	92.84
Parafínicos normais	27.53
Olefinas	54.78
Naftênicos	10.53
Oxigenados	7.16
Álcoois	2.66
Cetonas	4.50
Total	100.00

As análises do GC-MS identificaram a grande presença de hidrocarbonetos, os quais contêm 61.01% (23.40% parafínicos normais, 31.10% olefínicos e 6.51% naftênicos), 89.24% (41.93% parafínicos normais, 25.34% olefínicos e 21.97% naftênicos), e 92.84% (27.53% parafínicos normais, 54.78% olefínicos e 10.53% naftênicos) dos experimentos com 5%, 10% e 15% (w/w) de Na_2CO_3 , respectivamente. Com isso, comprova-se que, ao aumentar o teor do catalisador, aumentam-se a produção de hidrocarbonetos, e a diminuição de composto oxigenado.

Conclusões

Os resultados dos experimentos do craqueamento termocatalítico efetuados a 450°C e 1 atm, utilizando óleo de palma bruto como matéria prima e carbonato de sódio (Na_2CO_3) como catalisador, mostra que a conversão do óleo de palma bruto em produtos líquidos orgânicos variou de 47,15% a 62,32%. Ademais, observou-se que a temperatura inicial do craqueamento diminui quando se aumenta a porcentagem do catalisador (Na_2CO_3), ratificando que o catalisador empregado e a variação do teor do mesmo acabaram contribuindo significativamente para que ocorresse um rompimento mais rápido e eficaz das moléculas, favorecendo na redução do tempo reacional dos processos. Em relação às propriedades físico-químicas do bio-óleo, o carbonato de sódio faz em geral que elas diminuam com o aumento do seu teor. Como exemplo do Índice de Acidez, que reduziu 51,56-3,55 (mg de KOH / g) quando se aumentou a porcentagem do catalisador de 5% para 15%. Cumpre destacar que os valores das propriedades estão próximos aos limites estabelecidos da ANP ao diesel de petróleo. A análise por GC-MS mostra que, o incremento do teor de catalisador, aumentam-se a produção de hidrocarbonetos, e a diminuição de composto oxigenado. Vale ressaltar que os bio-óleos produzidos têm características de ser com cadeia longa, principalmente em ser parafínicos e olefínicos.

Referências Bibliográficas

DANDIK, L; AKSOY, H.A. “Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor”. *Fuel Processing Technology*, v.57, p.81-92, 1998

FENGWEN YU. et al. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 325-329, november. 2013.

KATIKANENI, S. P. R. et al. Performance studies of various cracking catalysts in the conversion of canola oil to fuels and chemicals in a fluidized-bed reactor. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, p. 381-391, 1998.

LIMA et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

MOTA, S. A. P; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; ABREU, D. H.; SILVA, M. S.; SANTOS, W. G.; CASTRO, D. A. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palmoil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *J. Anal. Appl. Pyrol.* V. 110, pag. 1–11, 2014.

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.

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 338–347, 2009.

RAMYA, G. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 433–434, p. 170–178, 8 August. 2012.

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; OTHMAN, R. H. *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2005.

SANTOS, M.C. *Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível*. 2015. 241 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.