



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



HIDRÓLISE DE ÓLEO DE SOJA EM REATOR TUBULAR DE LEITO EMPACOTADO PARA A PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE

K. K. M. RIBEIRO¹, O. F. OLIVEIRA¹, V. ROSSA², M. REZENDE¹ e R. R. SOARES¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química

E-mail para contato: kevenkaster@hotmail.com

RESUMO – Historicamente a sociedade foi se tornando cada vez mais dependente dos combustíveis com o passar dos anos e, há algum tempo, essa necessidade levou a um dilema: evoluir versus preservar. Como resposta a esse dilema surgiu então a linha de pensamento que permite a coexistência de ambas as filosofias, o desenvolvimento sustentável, e com ele, os combustíveis renováveis. O objeto de trabalho deste estudo, o diesel verde, é um dos mais recentes combustíveis renováveis com a promessa de diversificação da matriz energética do setor rodoviário. Este trabalho propõe um processo catalítico para a produção de diesel verde e estuda a utilização do catalisador γ -Al₂O₃ na etapa da hidrólise do óleo de soja, etapa inicial da produção do biocombustível. Os experimentos foram realizados com a finalidade de provar a viabilidade do processo e analisar o desempenho do catalisador na reação de hidrólise do triglicerídeo. Os resultados obtidos mostraram a eficácia do catalisador levando o sistema para uma conversão de 92,09% com um WHSV (*Weight Hourly Space velocity*) de 0,008839. Concluiu-se que o sistema catalítico via gama-alumina é possível e que o emprego do catalisador aumenta de forma considerável a eficiência do sistema.

1. INTRODUÇÃO

O diesel verde (Green Diesel) trata-se de uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia simples (alcanos) oriunda de fontes vegetais renováveis, porém com estrutura química muito similar ao diesel de petróleo. Ele surge em um momento de busca por soluções sustentáveis, visando à renovação da matriz energética mundial, como um biocombustível capaz de substituir sem muitas modificações o atual combustível utilizado, o diesel de petróleo.

O processo industrial pode utilizar óleos vegetais novos ou usados ou gorduras animais, que acabam sendo rejeitos de alguns processos industriais ou até mesmo de restaurantes, como é feito pela norte americana Diamond Green Diesel, que processa sebos animais e óleo usado de cozinha com traz o site da revista Época Negócios (2014). Pensando na produção com óleos novos o Brasil tem a vantagem de ser um grande produtor mundial de oleaginosas, sobretudo à soja, possuindo a segunda colocação no ranking de produção com 116,996 milhões de toneladas do grão. Segundo o relatório Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo (APROBIO, 2016) a projeção para a produção de soja em 2030 é chegar a 165 milhões de



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



toneladas, e com expectativa de 65% de processamento interno da safra, o Brasil produzirá 19,9 milhões de toneladas de óleo de soja.

Segundo o relatório da EPE (2017) atualmente o óleo diesel derivado de petróleo é utilizado no Brasil principalmente no setor de transportes rodoviários (75% do consumo interno), e como mostram as pesquisas, as projeções para 2030 não são muito diferentes, ou seja, a demanda pelo produto não tende a baixar. O atual combustível alternativo ao diesel de petróleo é o biodiesel, no entanto, o biodiesel só pode ser utilizado como aditivo ao diesel de petróleo, não podendo substituir totalmente o combustível fóssil. Dessa forma, o diesel proveniente de fontes renováveis, o diesel verde, se torna uma alternativa interessante, além dos inconvenientes no transporte (biodiesel não pode ser transportado em oleodutos, problema não encontrado no diesel verde), na densidade do material (biodiesel é mais denso) e na densidade energética (diesel verde apresenta maior densidade energética. Em relação ao diesel de petróleo as vantagens são ainda maiores como 85% menos emissões de gases de efeito estufa, 5 vezes menos contaminantes sulfurosos, um escoamento a frio e estabilidade oxidativa melhores, o índice de cetano (que é uma medida de qualidade de combustíveis) chega a ser o dobro, além de esta não ser uma fonte escassa de matéria prima como o petróleo) (HONEYWELL GREEN DIESEL, 2018).

1.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar um processo catalítico capaz de atuar na hidrólise do triglicerídeo da soja, como uma primeira etapa para a produção de diesel verde a partir de óleo de soja, além da análise do comportamento do catalisador gama-alumina bem como os diferentes valores de WHSV experimentados nas reações.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Segundo Bruice (2006), triglicerídeos podem ser sólidos, chamados de gorduras (geralmente provenientes de fontes animais), ou líquidos, chamados de óleos (comumente obtidos de fontes vegetais). A molécula de triglicerídeo é composta por uma molécula de triglicerol ligada a três ácidos graxos. No caso dos óleos, esses ácidos são em sua maioria insaturados podendo apresentar uma ou mais insaturações. A depender da fonte do óleo esses ácidos se diferenciam em composição, como mostra a Tabela 1 abaixo:

Tabela 1- Composição de alguns óleos. Adaptado de Bruice (2006)

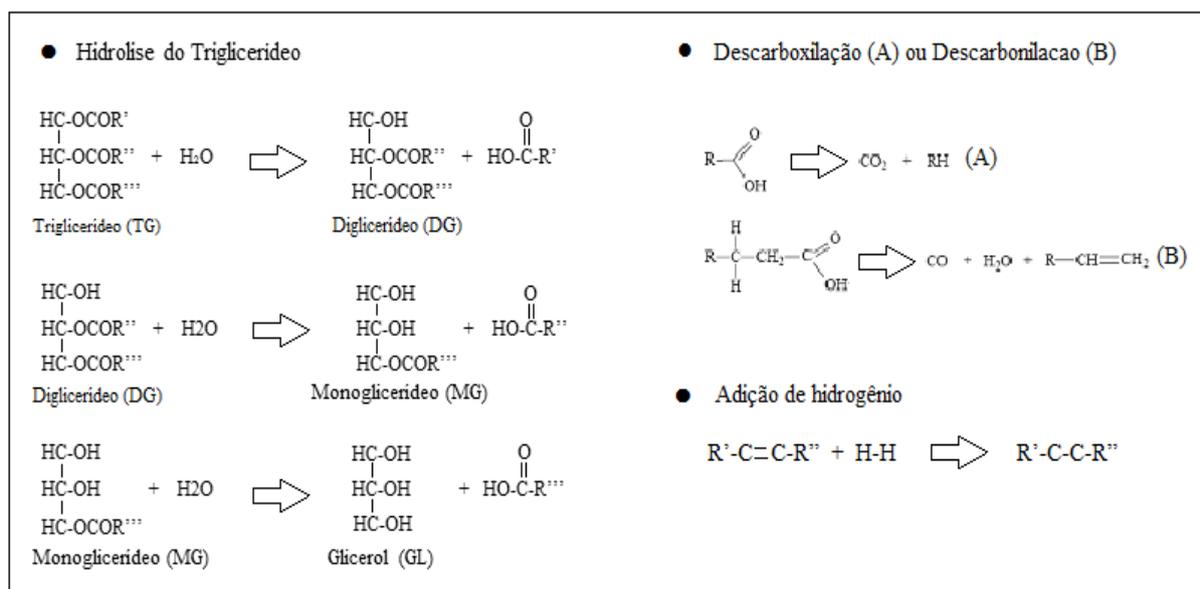
	Ácidos Graxos Saturados				Ácidos Graxos Insaturados		
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolênico
	C12	C14	C16	C18	C18	C18	C18
Milho	-	1	10	3	50	34	-
Semente De Algodão	-	1	23	1	23	48	-
Amendoim	-	-	8	3	56	26	-
Falso-Açafrão	-	-	3	3	19	70	3
Sésamo	-	-	10	4	45	40	-
Soja	-	-	10	2	29	51	7



A soja como pode ser visto na Tabela 1 possui a maior parte dos seus ácidos graxos na ordem das cadeias com 18 carbonos, o que a torna bastante favorável ao processo em relação ao tamanho da cadeia carbônica almejada, considerando que o diesel é uma mistura de hidrocarbonetos com cadeias de 15 a 17 carbonos, e que o ácido graxo ainda passará por uma descarboxilação ou descarboxilação para a obtenção de diesel verde, perdendo um carbono, as moléculas se tornarão muito semelhantes às do combustível fóssil.

A Figura 1 mostra as três reações que compõem o processo de obtenção de diesel verde a partir do triglicerídeo. No entanto, neste trabalho somente a hidrólise do triglicerídeo que conta com água e triglicerídeo como reagentes será estudada:

Figura 1 – Reações do processo de obtenção de diesel verde, a partir de triglicerídeos.



A hidrólise será responsável pela separação do glicerol e dos ácidos graxos na molécula de triglicerídeo, logo em seguida as reações de descarboxilação e/ou descarboxilação retiram a função carboxila e uma adição de hidrogênio será responsável por saturar a molécula tornando-a um alcano de 15 ou 17 carbonos.

Sobre o catalisador, é utilizado Al_2O_3 pura da BASF na reação de hidrólise do triglicerídeo, que após o processo de calcinação a 500°C se torna $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma fase que possui sítios ácidos de Lewis necessários para a reação de hidrólise. O catalisador utilizado neste trabalho conta com uma área superficial de $236,05 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poro de $0,62 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro de poro de $10,2 \text{ nm}$ (resultados obtidos por Fisissorção de N_2).

3. METODOLOGIA

3.1. Equipamentos



O aparato experimental conta com um sistema de mistura dos reagentes composto por um erlenmeyer e um agitador magnético. A mistura homogeneizada é bombeada para o reator por uma bomba de HPLC, o que confere ao sistema uma boa precisão de vazão e robustez frente à pressão utilizada no reator de aproximadamente 50 bar. O reator tubular é de aço inox, de 7,0 mm de diâmetro interno que conta com um sistema de aquecimento e controle de temperatura e opera na configuração de leito catalítico. A ideia de se utilizar um reator contínuo é criar um modo alternativo para a reação de hidrólise de triglicerídeo, visto que essa reação é praticada na indústria geralmente em reatores bateladas, além de colaborar em trabalhos futuros, em que as três etapas do processo de obtenção do diesel verde sejam feitas em um único reator num arranjo em série de catalisadores. O esquema do processo conta com um condensador que trabalha numa espécie de tanque pulmão, estocando a produção para que sejam feitos drenos ao longo da corrida, além de uma alimentação de argônio de alta pressão para a pressurização do sistema e uma válvula *backpressure* para manter a pressão constante e permitir um fluxo de gás, importante para as reações subsequentes a este trabalho. Para análises dos produtos é utilizado o aparelho de cromatografia gasosa GC-2010 da marca Shimadzu com detector do tipo FID (Detector por Ionização em Chama), utilizando Ar (argônio) como gás de arraste.

3.2. Procedimentos

Para a reação, são empregadas misturas de 100g de água e 100g de óleo, e colocadas para agitação. O reator é preparado com o leito catalítico utilizando a devida massa de catalisador empregada na reação, pressurizado a 50 bar e aquecido a 250°C. O bombeamento é realizado à 0,05 ml/min e, após o acúmulo do produto no condensador, são feitos drenos de tempos em tempos (aproximadamente 12 em 12h). A reação sem catalisador para comparação foi chamada de Branco.

4. ANÁLISES

Para a quantificação das análises foi feita uma curva de calibração para as diferentes concentrações de triglicerídeo em função de suas respectivas áreas de detecção no cromatógrafo, resultando na Equação 1 abaixo:

$$y = 1E-06x + 7,7298 \quad (1)$$

onde x representa a área da curva de detecção referente ao TG (triglicerídeo) nos cromatogramas e y a concentração percentual de TG. Após análise no cromatógrafo os dados de área de detecção foram obtidos e, com a Equação 1, foram transformadas em concentração de triglicerídeo, como pode se visto na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 - Concentração percentual de TG

	Branco	1 g de γ -Al ₂ O ₃	3 g γ -Al ₂ O ₃	5 g γ -Al ₂ O ₃
D1	51,08	20,68	9,78	7,75
D2	72,48	25,92	14,95	8,01
D3	-	26,53	-	9,06



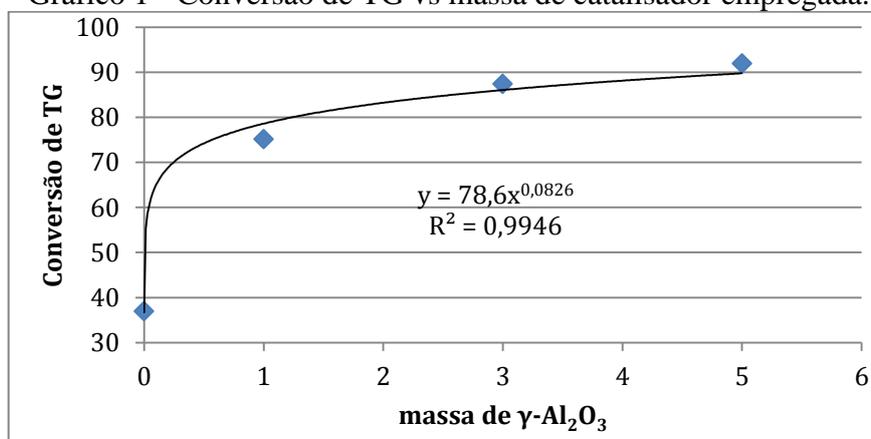
Sabendo-se após análise que o óleo comercial possui 98% de triglicerídeo, é possível saber a conversão de cada reação, bem como cada dreno fazendo a razão entre a diferença de concentração pela concentração do óleo comercial. Desta forma, foi construída a Tabela 3 abaixo com as conversões de triglicerídeo correspondente a cada massa de catalisador:

Tabela 3 - Conversão percentual de TG

	Branco	1 grama	3 grama	5 gramas
D1	47,9	78,9	90,0	92,1
D2	26,0	73,5	84,7	91,8
D3	-	72,9	-	91,8
Conversão média	36,9	75,1	87,4	91,9

Com os dados, é possível traçar uma curva que retrata o comportamento do catalisador no processo catalítico como é possível notar no Gráfico 1 abaixo:

Gráfico 1 - Conversão de TG vs massa de catalisador empregada.



A equação descreve o comportamento como uma curva exponencial: $y = 78,13x^{0,0821}$, onde y representa a conversão do TG alcançada e x a massa de catalisador empregada. Para fins de entendimento do comportamento do leito catalítico, foi calculado o WHSV de cada reação, através da densidade (obtida da massa resultante de 0,5ml de água e 0,5ml de óleo de soja – 0,8839g/ml) e da vazão volumétrica da mistura reacional (0,05 ml/min), e plotado no Gráfico 2 abaixo. A partir do Gráfico 2 é possível notar que a conversão de 100% se dá com um WHSV muito próximo de 0, o que requer uma vazão muito baixa ou uma massa de catalisador muito alta. Avaliação técnica e econômica do processo pode determinar a



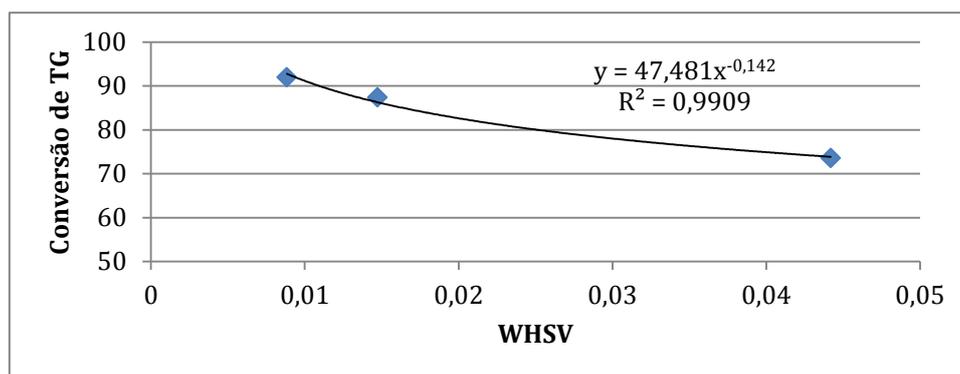
CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



viabilidade comercial da conversão próxima de 100% deste processo para uma escala industrial

Gráfico 2 - Conversão vs WHSV



5. CONSIDERAÇÕES

O trabalho provou que o processo é possível, que a reação ocorre de forma satisfatória nas condições testadas, assim como nos equipamentos, e que o catalisador estudado se mostra bastante eficaz no processo visto que 1 grama de catalisador aumenta em 103,52% a conversão do triglicerídeo no reator em relação ao processo sem catalisador, 3 gramas o processo tem um aumento de 136,85% na conversão e com 5 gramas esse ganho passa a ser 149,05% (ainda em relação à reação branco). Como trabalhos futuros sugere-se um estudo mais detalhado da reação de hidrólise, considerando a energia de ativação da reação e o transporte de massa no catalisador e, em seguida, a realização das reações subsequentes a hidrólise para comprovação de que a rota reacional é capaz de produzir diesel verde.

6. REFERÊNCIAS

- APROBIO, A. D. P. D. B. D. B. **Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo**. APROBIO. Brasília, p. 12. 2016.
- BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. 4ª. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, v. II, 2006.
- EPE. **Projeções de demanda de óleo diesel e de ciclo Otto**. EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas. Rio de Janeiro, p. 28. 2017.
- HONEYWELL GREEN DIESEL. Advanced Renewable Fuel Alternative to Traditional Diesel. **UOP**, 2018. Disponível em: <<https://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-diesel/#biodiesel>>. Acesso em: 20 março 2019.
- NEGÓCIOS, R. É. Diesel verde ganha espaço nos Estados Unidos. **epocanegocios**, 2014. Disponível em: <<https://epocanegocios.globo.com/Caminhos-para-o-futuro/Energia/noticia/2014/11/diesel-verde-ganha-espaco-nos-estados-unidos.html>>. Acesso em: 20 março 2019.