

A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA ROTA TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO UTILIZANDO A LAMA VERMELHA COMO CATALISADOR

R. M. OLIVEIRA¹, S. A. P da MOTA² e N. T. MACHADO³

¹ Universidade Federal do Pará, PRODERNA.

² Universidade Federal do Pará, PPGEQ/ITEC/UFPA

³ Universidade Federal do Pará, PPGEQ/ITEC/UFPA

E-mail para contato: romeroengquimico@gmail.com

RESUMO Neste trabalho foi estudado o processo de destilação do produto líquido orgânico, obtido no craqueamento catalítico do óleo de palma bruto em escala piloto, empregando a lama vermelha como catalisador, variando o percentual de catalisador em 10% m/m e 15% m/m em relação à matéria prima utilizada, sendo fixada uma temperatura operacional de 450°C, visando obter frações de biocombustíveis (bio-gasolina, bio-querosene e bio-óleo) semelhantes aos combustíveis derivados do petróleo. O catalisador foi submetido a um pré-tratamento de desidratação durante 2 horas em uma estufa à 300°C, posteriormente foram realizadas as análises de DRX, IR e TG. Quanto à matéria prima, foram realizadas análises físico-químicas, visando à caracterização do óleo de palma. Os produtos líquidos orgânicos (PLOs) obtidos foram submetidos a operações unitárias de separação, decantação e filtração simples em escala de bancada, para posteriormente serem realizadas análises físico-químicas e composicionais. Os PLOs foram destilados em uma coluna Vigreux de seis (06) estágios, e as frações condensadas foram coletadas de acordo com as faixas de destilação da gasolina (60°C - 190°C), querosene (190°C - 235°C) e diesel (235°C - 370°C), para posteriormente serem caracterizadas. Verificou-se que a lama vermelha apresentou rendimentos de até 64% m/m e produtos com baixa acidez cerca de 62,90 mgKOH/g, comparando este resultado com dados encontrados na literatura.

1. INTRODUÇÃO

Com o advento da revolução industrial iniciada no Reino Unido em meados do século XVIII, a qual sofreu uma expansão significativa pelo mundo a partir do século XIX, a demanda energética mundial cresceu exponencialmente, sendo as principais fontes de energias consumidas, os combustíveis derivados do petróleo, além do carvão mineral e gás natural. Por muitas décadas, os derivados do petróleo foram às principais fontes de energia utilizadas nas indústrias e no cotidiano das pessoas, porém, este recurso é limitado em longo prazo além de ser um potencial causador do efeito estufa, devido à emissão de gases nocivos ao meio ambiente como monóxidos de carbono e compostos de enxofre (MARZULLO, 2007).

Visando amenizar ou até mesmo exaurir estes problemas, comunidades científicas em parceria com empresas privadas e estatais vêm investindo novas tecnologias com intuito de obter fontes renováveis de combustíveis, que não agredam o meio ambiente e com o menor custo econômico (MOTA, 2006), gerando desta forma uma busca por inovações e ratificação de metodologias para a síntese de biocombustíveis através de rotas tecnológicas, dentre as quais a “transesterificação, esterificação, fermentação e transformações térmicas como craqueamento estão sendo intensamente estudadas” (SILVA, 2010).

O processo de craqueamento de matérias primas renováveis, o qual pode ser um processo térmico ou catalítico, tem como principal objetivo quebrar as moléculas de triglicerídeos encontrados em óleos e gorduras animais e vegetais, a altas temperaturas, formando compostos de cadeias constituídas de hidrocarbonetos com baixo peso molecular, semelhantes aos derivados do petróleo (gasolina, querosene e diesel), além de compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, monóxido e dióxido de carbono, H_2O , etc. (BORGES, 2006). Embora os primeiros estudos sobre o processo de craqueamento de óleos vegetais datem de aproximadamente 1890 (SONTAG, 1979), estudos efetivos e sistemáticos sobre o assunto se intensificaram no período entre a primeira e segunda guerras mundiais, no qual foi utilizada como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à escassez deste no mercado internacional (CHANG e WAN, 1947; DEMIRBAS, 2003).

Embora os óleos vegetais sejam uma alternativa de combustível promissora do ponto de vista energético e ambiental, a utilização direta em motores a diesel não é recomendada, devido a sua combustão provocar a uma série de problemas como carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros. As causas destes problemas são atribuídas à polimerização dos triglicerídeos que conduzem à formação de depósitos de coque e grafite quando submetidas a elevadas temperaturas, podendo também ocorrer à formação de cristais quando submetidos a baixas temperaturas provocadas pela presença de parafinas e olefinas, e, ou pela reestruturação dos ácidos carboxílicos saturados presentes (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

Apesar de promissor, os combustíveis produzidos pelo craqueamento térmico e ou térmico catalítico de óleos vegetais, ou de outros materiais provenientes de fontes renováveis, não são considerados combustíveis certificados como o biodiesel, ou seja, são misturas multicomponentes compostas por moléculas de diferentes tamanhos (CZERNIK, 2004) semelhantes principalmente ao óleo diesel, não possuindo padrões de qualidade e metodologias de produção definidas, como o tipo de matéria prima, o tipo de catalisador, assim como parâmetros operacionais estabelecidos.

Neste contexto, com várias possibilidades de estudos, as quais ampliam a aplicabilidade de diversas matérias primas e catalisadores com potenciais definidos para cada região do País, como é observado na região Norte, no caso do óleo de palma, fonte renovável escolhida para o desenvolvimento do presente estudo, o qual foi investigado a lama vermelha, que é um material com potencial catalítico para a referida reação.

1.1. Objetivos

- Analisar o desempenho do catalisador lama vermelha, no que tange a reação catalítica, com diferentes porcentagens de catalisador, assim como os parâmetros de processo (temperatura inicial de craqueamento, rendimento em fração líquida orgânica, formação de gases residuais, formação de material residual sólido etc...).
- Estudar o processo de destilação fracionada em escala de bancada dos produtos obtidos após reação de craqueamento do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq);
- Avaliar a qualidade dos biocombustíveis obtidos no presente trabalho com os padrões especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste subitem é apresentada a descrição do experimento e dos equipamentos utilizados nos processos de craqueamento em escala piloto, os quais foram realizados no Laboratório THERMTEK/LEQ/ITEC/UFGA, além de apresentar as especificações dos equipamentos utilizados na etapa de destilação do produto líquido orgânico (PLO) em escala laboratorial, etapa a qual foi realizada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFGA/PA).

2.1. Procedimento Experimental de Craqueamento em Escala Piloto.

A primeira etapa do processo em escala piloto consistiu na pesagem do material (Óleo de Palma) em uma balança da marca BALMAK modelo BK50, em seguida o material foi introduzido em um tanque de polietileno (TQ01) com capacidade de 200 litros. Após, introduziu-se o catalisador no reator de craqueamento denominado (R01), constituído de aço inox e capacidade de operação de 125L.

Posteriormente foi acionado o sistema de bombeamento da água de resfriamento e foram estabelecidos os parâmetros operacionais de processo no painel central. A matéria prima então passou a ser bombeada até o pré-aquecedor o qual teve a temperatura final pré-estabelecida de 200 °C. Após alguns minutos de bombeamento e pré-aquecimento o óleo começou a alimentar o reator.

Após o bombeamento de toda a massa de óleo, ligou-se o agitador seguido do queimador no painel de controle, iniciando o aquecimento do reator (R01) até uma temperatura de 450°C. Ao decorrer do processo, o produto craqueado foi sendo coletado em um vaso de coleta de aço inox com capacidade de 30 L, no qual foi instalado um sistema de co-geração de gases não condensáveis como pode-se observar na figura abaixo.

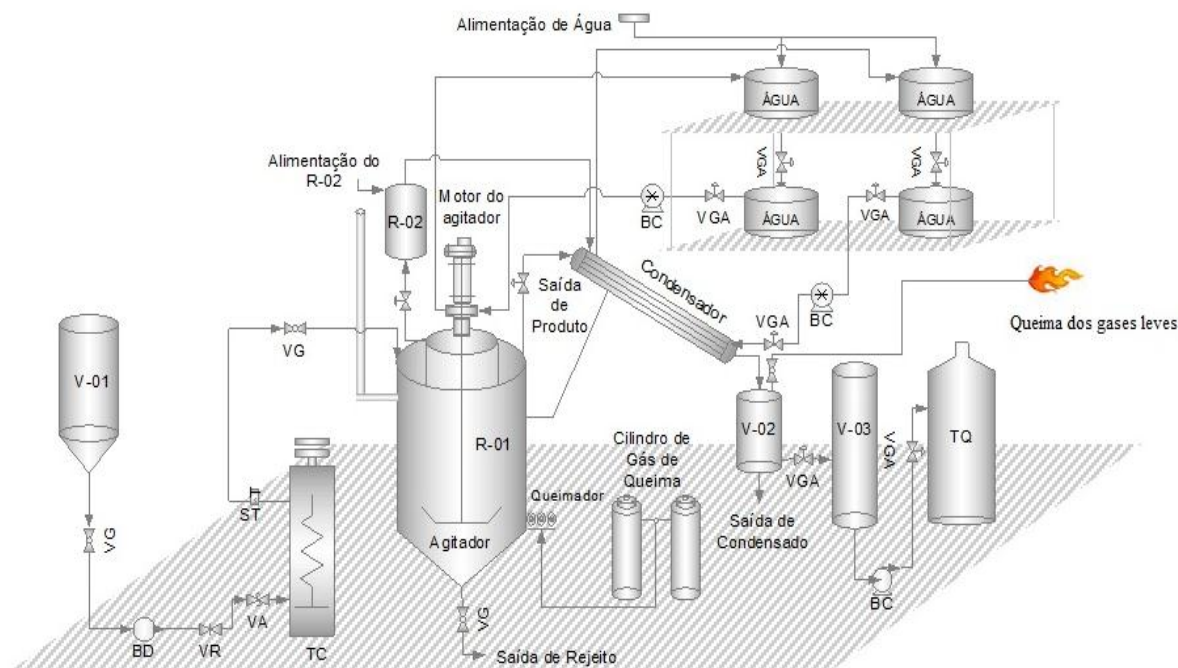


Figura 1 – Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto (Mota, 2013).

2.2. Especificações da Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

A etapa de destilação sucedeu-se na forma de operações de separação em bateladas, nas quais, pesou-se inicialmente em uma balança analítica, em média 500 gramas dos PLOs produzidos, em seguida, o produto era acondicionado em balão volumétrico constituído de boro-silicato com capacidade de 1 litro, o qual era posicionado em uma mata térmica com 315W de potência, neste foi acoplado uma coluna de destilação do tipo Vigreux constituída de seis estágios, que foi conectado a um condensador tipo casco e tudo, objetivando-se condensar as frações desejadas..

As frações líquidas foram estipuladas nas temperaturas de 60°C a 190°C para a bio-gasolina, 190°C a 235°C para o bio-querosene e 235°C a 370°C para o bio-óleo, estes valores determinados de acordo com Farah (2012) referentes as frações derivadas do petróleo. As frações foram coletadas, pesadas, armazenadas e catalogadas de acordo com as faixas de temperaturas, para posteriormente serem realizadas as análises físico-químicas e composicionais.

Na Figura 2 abaixo, pode-se observar o fluxograma do processo desenvolvido neste estudo.

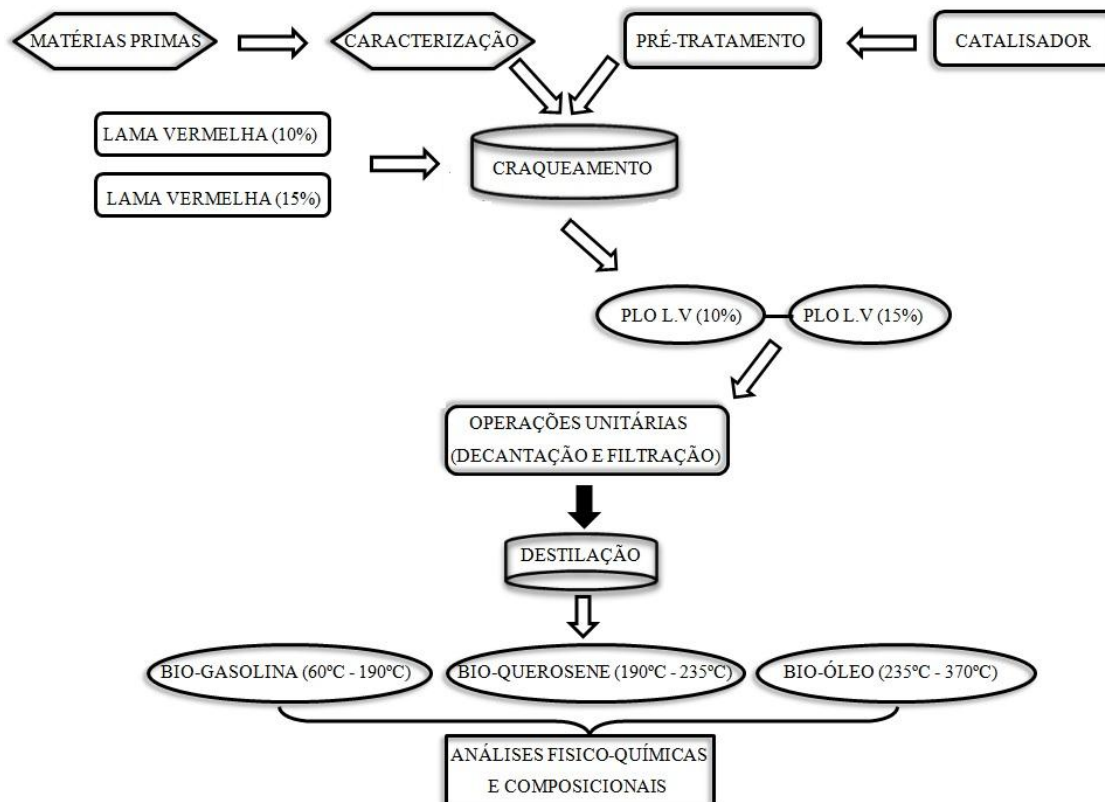


Figura 2 – Fluxograma do processo de produção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analizando os resultados após aplicação do princípio da conservação da matéria, para as correntes materiais de entrada e saída do processo de craqueamento catalítico pode-se calcular os rendimentos através da Equação 1, conforme mostrado na Tabela 1, pode-se também observar que houve êxito no procedimento experimental visto que as matérias prima de entrada foram convertidas em PLO, este fato é comprovado observando os resultados das análises físico-químicas (Tabela 2) realizada no produto pós-craqueamento.

$$n = (MPLOs / MOe) \times 100 \quad (1)$$

Onde, MPLOs é a massa de produto líquido orgânico que sai do sistema, MOe é a massa de óleo de palma bruto que entra na reação de craqueamento.

Tabela 1 – Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto em escala piloto

Parâmetros de Processo	L.V. (10%)	L.V. (15%)
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450
Massa inicial de amostra (kg)	49,40	50
Massa inicial de catalisador (kg)	4,94	7,5
Tempo de craqueamento (min)	215	210
Rotação do agitador (rpm)	150	150
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	292	121
Tempo inicial de craqueamento (min)	135	180
Massa de combustível líquido (kg)	28,26	32,09
Massa de rejeito sólido(kg)	14,86	*
Massa de gás gerado (kg)	6,28	*
Rendimento (%)	57,20	64,18

* Dados não determinados.

Fonte: Autor.

Observando a tabela, nota-se que o experimento realizado com o catalisador Lama Vermelha à 15% m/m apresentou o melhor rendimento, cerca de 64,18% e uma melhor temperatura inicial de craqueamento com 121°C, fato este corroborado pelos estudos realizados por Mota (2013).

Na Tabela 2 abaixo pode-se observar os resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas nos produtos líquidos orgânicos após a reação de craqueamento.

Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) da reação de craqueamento catalítico com óleo de palma bruto

Propriedades	L.V. (10%)	L.V. (15%)
Densidade g/cm ³	0,87	0,87
Viscosidade cSt	26,05	17,46
Índice de acidez mg KOH/g	83,90	62,90
Índice de saponificação mg KOH/g	101,12	158,30
Índice de Éster mg KOH/g	17,21	95,40
Índice de AGL %	42,20	31,64
Índice de refração	1,45	1,45
Pontor de fulgor °C	60,40	42,00
Corrosividade	1A	1A
Água e sedimentos (%)	nd	0,450
Resíduo de carbono (%)	nd	nd

Fonte: Autor. nd: não determinado.

Ao analisar os resultados da tabela 2, nota-se que o parâmetro índice de acidez reduziu significativamente de 83,90 mg KOH/g para 62,90 mg KOH/g com o aumento na porcentagem de lama vermelha utilizada. Observa-se também que não houve variação no parâmetro densidade, e que houve grande disparidade no parâmetro índice de éster no qual o produto craqueado com lama

vermelha a 15% apresentou um I.E = 95,40 mg KOH/g indicando que ainda ocorre uma presença elevada de óleo bruto no PLO.

4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS DESTILAÇÃO

As Tabelas 3 e 4 apresentam as características físico-químicas das frações destiladas dos produtos obtidos a partir craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto, variando-se a porcentagem de catalisadores em 10% e 15% ambos. Estes parâmetros foram associados com as especificações do querosene ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009 e do óleo diesel de petróleo conforme a ANP N° 65 S 1800.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos na faixa de (190 -235°C).

Propriedades	Uni.	Lama vermelha (10%)	Lama vermelha (15%)	ANP
Massa específica a 20°C	g/cm ³	0,7134	0,7320	0,77 - 0,83
Viscosidade a 40°C máx.	mm ² /s	0,5652	1,6902	Max. 8
Ponto de fulgor, mín.	°C	nd	nd	38
Corrosividade ao cobre	-	1A	1A	1
Índice de acidez	mgKOH/g	1,9569	1,5645	0,015
Índice de saponificação	mgKOH/g	58,81	45,34	
Índice de refração	-	1,499	nd	
Índice de éster	mgKOH/g	56,8531	43,7755	
Teor de AGL	%			

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos na faixa de (235-370°C).

Propriedades	Uni.	Lama vermelha (10%)	Lama vermelha (15%)	ANP
Massa específica a 20°C	g/cm ³	0,7974	0,8289	0,82-0,88
Viscosidade a 40°C máx.	mm ² /s	1,699	2,9558	2 - 5
Ponto de fulgor, mín.	°C	49	nr	38
Corrosividade ao cobre	-	1A	1A	1
Índice de acidez	mgKOH/g	0,9444	nr	
Índice de saponificação	mgKOH/g	22,49	93,87	
Índice de refração	-	1,441	1,439	
Índice de éster	mgKOH/g	21,5456	nr	
Teor de AGL	%			

5. CONCLUSÃO

Com base no desenvolvimento desse trabalho e considerando as análises contidas neste estudo é

possível concluir que é promissor a possibilidade da utilização de um subproduto da reação do processo Bayer, a “Lama Vermelha”, empregada como catalisador na reação de craqueamento termocatalítico (10% m/m e 15% m/m), apresentando esta potencialidade catalítica corroborada com a obtenção de um bom rendimento de PLO, chegando a 64,18%. Além de ratificar a seletividade deste catalisador para a formação de moléculas grandes de hidrocarbonetos ou moléculas na faixa do diesel.

6. REFERÊNCIAS

- CZERNIK, S. ; BRIDGWATER, A. V. **Overview of application of biomass fast pyrolysis oil.** Energy and fuels 18, 590-598, 2004.
- CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tungoil. Industrial and Engineering Chemistry, 39, 1543, 1947.
- DANDIK, L; AKSOY, H.A.; ERDEM-SENATALAR, A. “**Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor**”. Energy & Fuels, n.12, p. 1148-1152, 1998.
- FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade.** Rio de Janeiro: LTC, 2012
- FAROUQ A. TWAIQ A, ABDUL RAHMAN MOHAMED B, SUBHASH BHATIA. “**Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over alumino silicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios**”. Microporous and Mesoporous Materials. V. 64, p. 95–107, 2003.
- KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J. W., E CALVIN, M. **Liquid fuels from Messuaferri L. seed oil.** J. Am. Oil Chem. Soc 1989;66:223- 226.
- MARZULLO R. C. M. “**Análise de eco eficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel**”. 2007. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química)- Escola Politécnica Da Universidade De São Paulo. São Paulo-Sp 2007.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** São Paulo: Varela Editora, 1998.
- MOTA, S. A. P. **Estudo do processo de separação e purificação da transesterificação do óleo de palma (*Elaeis guineenses Jacq*).** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Pará. Belém-PA 2009.
- SILVA, R. M.; **Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais Gorduras.** 2010. 189 f. Tese (Doutorado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro/RJ, 2010.
- SOLOMONS, T. W.; Química orgânica 2, 7ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- SONNTAG, Norman O. V. et al (1979) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 4. ed. New York: Wiley Interscience Publication, v I, p. 16-38.
- SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia.** 2ª Ed. rev. e ampl. – Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
- TWAIQ, F. A. A., MOHAMAD, A. R., BHATIA, S. **Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals.** Fuel Processing Technology, 2004; 85: 1283-1300.