



PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS POR CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO DE SOJA

Erick Yuki Emori (PIBIC/FA/UEM), Fabio Heidi Hirashima (PIC/UEM), Cássio Henrique Zandonai, Nádia R. C. Fernandes Machado, Mara H. N. Olsen Scaliente (Orientador) e-mail: erickyukiemori@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia, Maringá - PR.

Área: Engenharias II; Subárea: Engenharia Química

Palavras-chave: Zeólita, Óleo de soja, Craqueamento.

Resumo:

O presente trabalho é dedicado a avaliação do craqueamento do óleo de soja na presença das zeólitas comerciais ZSM-5 e NaY. Os catalisadores foram calcinados (500°C por 9h), peneirados (mesh de 0,417 – 0589), peletizados e caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), análise textural e RMN de ²⁷Al e ²⁹Si. Os testes de craqueamento foram realizados em temperatura moderada num reator tubular com fluxo de nitrogênio a 42 mL/min. Os produtos foram avaliados a partir de cromatografia por espectro de massa e a gás constatando que nas condições avaliadas os catalisadores utilizados promoveram maior formação de fração gasosa e a fração líquida obtida apresentou seletividade na faixa de gasolina, querosene e óleo diesel.

Introdução

O uso em excesso de combustíveis fósseis tem um impacto negativo não apenas à natureza, mas também para o aquecimento global. A sociedade necessitou desenvolver um novo processo para produzir energia a partir de recursos renováveis (MOTA et al., 2014). Neste contexto, o craqueamento catalítico de óleos vegetais é uma alternativa que deve ser considerada. Na alternativa de craqueamento do óleo são produzidos hidrocarbonetos da faixa do diesel de petróleo, com a vantagem de não modificar o funcionamento do motor e ser de origem fóssil. Frações mais leves por ventura produzidas poderão ser incorporadas em outros combustíveis como gasolina e gás liquefeito do petróleo (GLP).

Esse projeto tem como objetivo produzir e analisar hidrocarbonetos provenientes do craqueamento zeolítico de óleo de soja bruto e assim,



contribuir com o conhecimento e tecnologia do biodiesel, bem como com o conhecimento sobre a influência de uma determinada zeólita sobre o produto formado.

Materiais e métodos

Catalisadores: preparo e caracterização

Foram utilizadas as zeólitas NaY e ZSM-5. Inicialmente, elas foram submetidas a análises de caracterização por análise textural a partir de isotermas de adsorção de gás nitrogênio e difração de raios-X, em seguida foram submetidas à calcinação a 500°C com rampas de temperatura, com posterior peletização e peneiramento (mesh de 0,417 – 0589).

Reação de craqueamento

Os testes catalíticos foram conduzidos em um microrreator de leito fixo conforme esquematizado na Figura 1. Utilizou óleo de soja bruto obtido da linha de produção sem que tivesse passado pela degomagem. A ativação dos catalisadores foi realizada com a passagem de nitrogênio à 42 mL/min por uma hora a 450°C (rampa de 30°C/min). Foram realizados craqueamentos catalíticos utilizando hidrogênio e nitrogênio como gás de reação.

Óleo de soja bruto foi bombeado para dentro do reator por meio de uma bomba elétrica do tipo pistão e cilindro a uma vazão de óleo de aproximadamente 0,07g/min junto ao gás de reação a uma vazão aproximada de 42 mL/min. O tempo de reação utilizado foi de 45 minutos. A separação do produto foi realizada por meio de um condensador de vidro com coletor em um banho de água com gelo, separando em duas partes, o produto gasoso e o líquido.

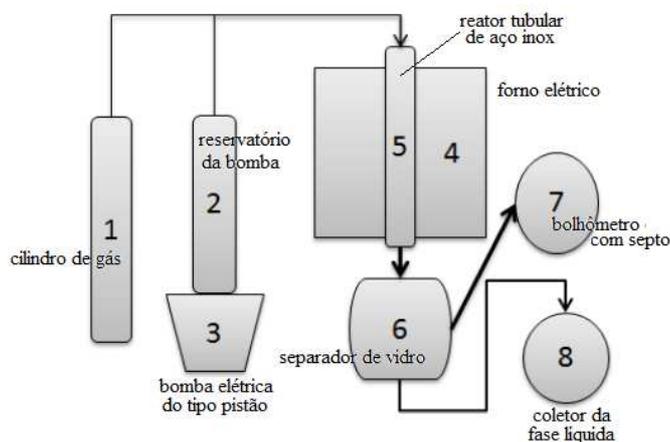


Figura 1 – Módulo utilizado para a reação de craqueamento.



Análise dos produtos

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo da marca Varian, modelo 1420, com detector de condutividade térmica (TCD). A identificação dos picos dos compostos foi realizada com injeção de misturas gasosas padronizadas. A análise foi realizada com a seguinte programação: temperatura inicial de 130°C durante quatro minutos, seguido de uma rampa de 20°/min até 170°C mantida por sete minutos.

Os produtos líquidos foram inicialmente submetidos a um pré-tratamento por esterificação através da metodologia descrita por Hartman e Lago (1973) que consiste em uma metilação por catálise ácida. A análise dos produtos líquidos foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado em espectro de massa. A programação de forno foi: temperatura inicial de 50°C, mantida por um minuto rampa de 4°C/min até 250°C, mantida por 10 minutos. Os componentes foram identificados de acordo com a massa de seus íons na biblioteca do equipamento. O programa “Xcalibur” (“Thermo Electron”) foi empregado para a aquisição e processamento dos dados.

Resultados e Discussão

Em geral houve grande conversão do óleo vegetal em hidrocarbonetos leves, significando uma grande seletividade das zeólitas para produtos gasosos. Também foram detectadas a formação de gás carbônico e água na reação.

Os produtos líquidos consistiam de hidrocarbonetos médios de 6 a 8 átomos de carbono entrando na faixa da gasolina e hidrocarbonetos mais pesados da faixa do diesel, variando de 9 a 17 carbonos. Neste também foi verificada a presença de ácidos orgânicos e substâncias oxigenadas.

Analisando a tabela 1 a seguir, verifica-se que o uso de hidrogênio é vantajoso na obtenção de radicais mais pesados, já que o hidrogênio é essencial no mecanismo de reação destes compostos. Como esperado, o craqueamento com gás nitrogênio resultou em uma baixa conversão do óleo em produtos líquidos. Isso se deve ao fato de que o nitrogênio atua como veneno de catalisador, interagindo com os sítios ácidos deste e diminuindo sua atividade (CAEIRO et al., 2007). Também se observa a influência do hidrogênio no mecanismo do processo de oxigenação, resultando em grande quantidade de gás carbônico, água e compostos oxigenados produzidos nesta reação. Comparando os dois catalisadores utilizados, notou-se uma grande diferença na composição dos produtos líquidos.



Tabela 1– Comparação dos produtos formados para cada catalisador com fluxo de gases diferentes.

Produtos	ZSM-5/H ₂ [%]	ZSM-5/N ₂ [%]	NaY/H ₂ [%]	NaY/N ₂ [%]
C1-C5	28	68.3	30.15	72.83
Água	6.24	1.64	7.2	4.17
CO ₂	23.53	1.06	7.25	0
C6-C8	10.62	22.4	1.87	1.52
C9-C18	32.65	6.38	26.2	11
Ácidos Orgânicos	0	0.2	11.71	7.63
Radicais Oxigenados	0.82	0.08	15.22	3.19

Conclusões

As análises dos produtos do craqueamento demonstraram resultados esperados. Em geral, os catalisadores apresentaram maior seletividade para produtos gasosos. O gás hidrogênio demonstrou ser importante na reação visto que sua presença induziu a formação de maior quantidade de produtos líquidos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Fundação Araucária, por financiar o projeto e ao Departamento de Engenharia Química e seus funcionários por torná-lo possível.

Referências

MOTA, S. A. P. MANCIO, A. A. LHAMAS, D. E. L. ABREU, D. H. DA SILVA, M. S. DOS SANTOS, W. G. Castro, D. A. R. OLIVEIRA, R. M. ARAÚJO, M. E. BORGES, L. E. P. MACHADO, N. T. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**. 2014, 110, 1–11.

HARTMAN, L. LAGO, R. C. A. **Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. Laboratory Practice**, v. 22, n. 3, p. 475–473, 1973.

CAEIRO, G. COSTA, A. F. CERQUEIRA, H. S. MAGNOUX, P. LOPES, J.M. MATIAS, P. RIBEIRO, F. R. **Applied Catalysis A: General**. n. 320, p. 8-15. 2007.