

# **A contribuição do projeto BIOFFA para a valorização energética de gorduras animais**

*P.C. Passarinho, P. Costa, R. Bogel-Lukasik, A.C. Oliveira*

**Encontro Nacional da Bioenergia**  
Portalegre - 26 de Novembro de 2015

# Produção de biocombustíveis por (trans)esterificação e hidrogenação de resíduos com elevado teor de ácidos gordos livres - BIOFFA

**LNEG** - Laboratório Nacional de Energia e Geologia  
Unidade de Bioenergia

Projeto financiado pelo FEDER (programa COMPETE)  
e pela Fundação Portuguesa para a Ciência e Tecnologia (FCT)  
(FCOMP-01-0124-FEDER-013936 / PTDC/AAC-AMB/112957/2009)

# Produção de biocombustíveis por (trans)esterificação e hidrogenação de resíduos com elevado teor de ácidos gordos livres - BIOFFA

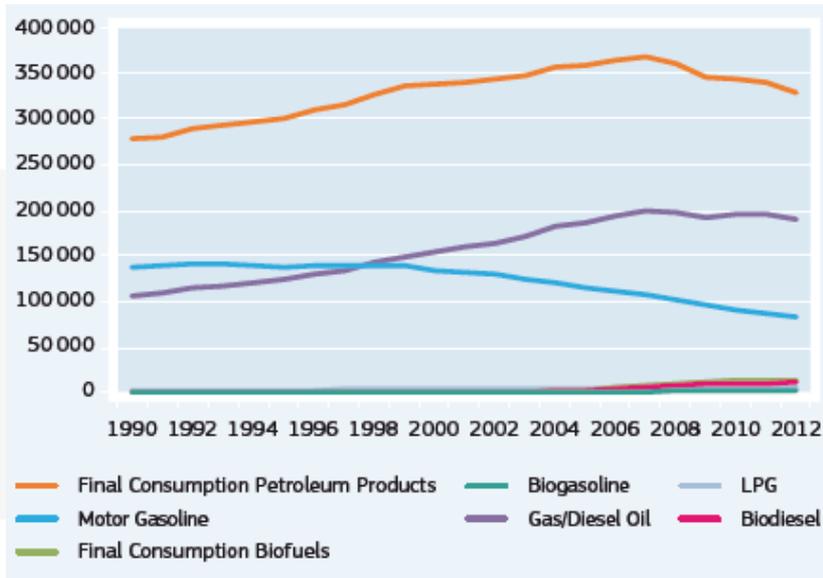
## Objetivos principais:

- Valorização de material residual contendo ácidos gordos livres (FFA)
- Processamento de matérias-primas com elevado teor de FFA
  1. Produção de **biodiesel** (FAME)
  2. Produção de **óleo hidrogenado** (H-Oil)
- Produção, a partir da mesma matéria-prima, de dois biocombustíveis diferentes adequados para utilização em formulações capazes de substituir na totalidade os que se encontram atualmente no mercado



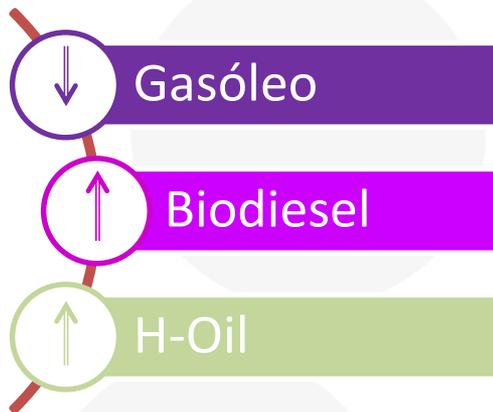
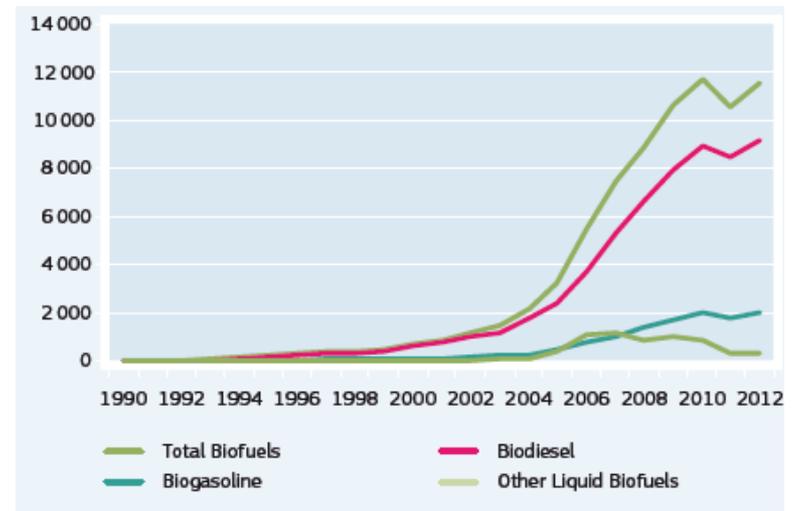
## EU-28 - Consumo de combustíveis no setor dos transportes

(ktep)



## EU-28 – Produção de biocombustíveis

(ktep)



## Biodiesel: Matérias-primas



## Gorduras animais



### Categoria 1

- animais suspeitos de estarem infectados
- animais que morrem nas instalações agropecuárias

### Categoria 2

- todas as matérias animais com excepção das pertencentes à categoria 1 e recolhidas aquando do tratamento das águas residuais de matadouros.

### Categoria 3

- partes de animais abatidos, próprias para consumo humano mas que, por motivos comerciais, não se destinem ao consumo humano.
- partes de animais abatidos, rejeitadas como impróprias para consumo humano, mas não afectadas por quaisquer sinais de doenças transmissíveis.



## Gorduras animais



## BIOCOMBUSTÍVEIS (dupla contagem)

### Categoria 1

- animais suspeitos de estarem infectados
- animais que morrem nas instalações agro-pecuárias

Diretiva (EU) 2015/1513  
de 9 setembro

### Categoria 2

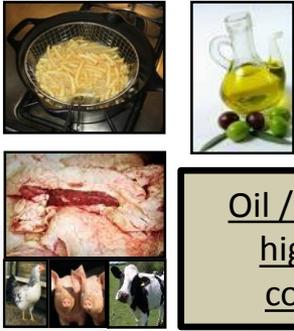
- todas as matérias animais com excepção das pertencentes à categoria 1 e recolhidas aquando do tratamento das águas residuais de matadouros.

Portaria nº 8/2012  
de 4 janeiro

### Categoria 3

- partes de animais abatidos, próprias para consumo humano mas que, por motivos comerciais, não se destinem ao consumo humano.
- partes de animais abatidos, rejeitadas como impróprias para consumo humano, mas não afectadas por quaisquer sinais de doenças transmissíveis.

**Task 1 - Raw material collection, characterisation and survey**



**Oil / fat with high FFA content**

*Heterogeneous catalysis*

temperature  
methanol  
catalyst  
reaction time

*Homogeneous catalysis*

**FAME + glycerides**

*Catalytic Hydrogenation Conventional*

temperature  
pressure  
catalyst

*Catalytic Hydrogenation Supercritical*

*Enzymatic catalysis*

temperature  
oil:methanol  
ratio  
catalyst

*Alkaline transesterification*

**FAME**

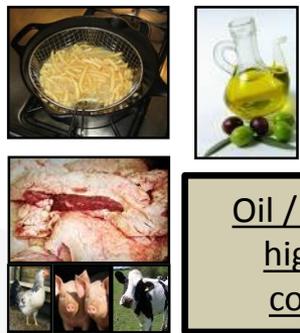
**H-Oil**

**Mix H-Oil/Biodiesel**

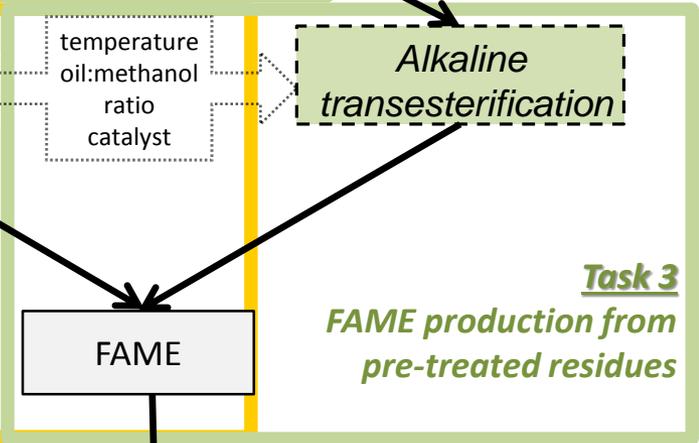
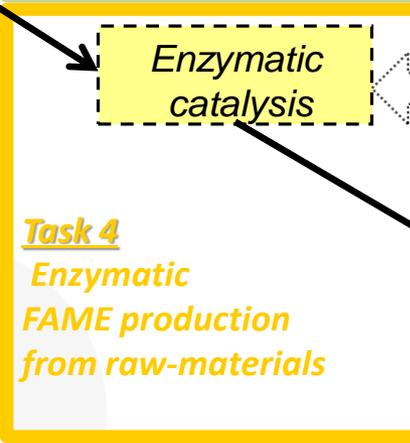
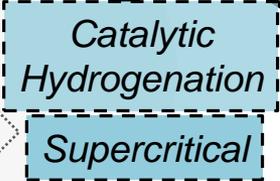
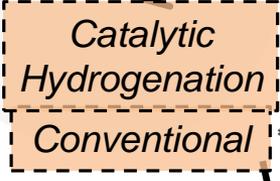
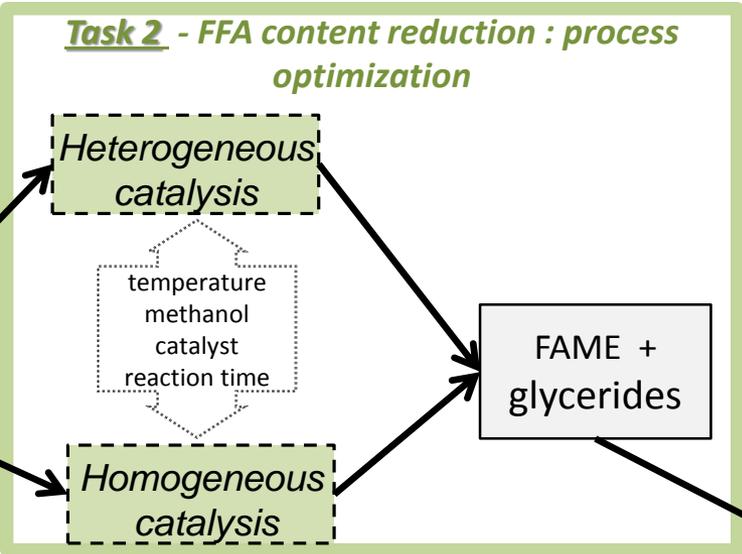


**Biodiesel**





**Oil / fat with high FFA content**



**FAME**

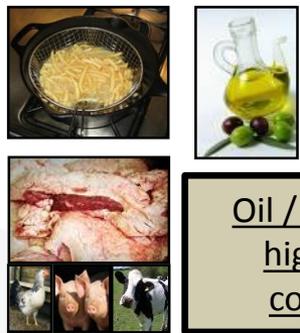
**H-Oil**

**Mix H-Oil/Biodiesel**



**Biodiesel**





Oil / fat with high FFA content

*Heterogeneous catalysis*

temperature  
methanol  
catalyst  
reaction time

*Homogeneous catalysis*

*Enzymatic catalysis*

temperature  
oil:methanol  
ratio  
catalyst

*Alkaline transesterification*

FAME + glycerides

FAME

Mix H-Oil/Biodiesel

H-Oil



Biodiesel

*Catalytic Hydrogenation Conventional*

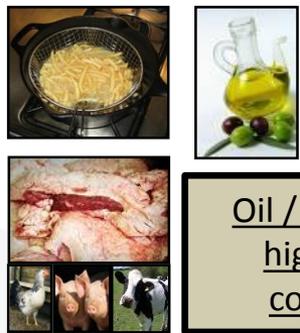
**Task 5**  
*Conventional hydrogenation: Process optimization*

*Catalytic Hydrogenation Supercritical*

temperature  
pressure  
catalyst

**Task 6**  
*Supercritical hydrogenation: Process optimization*





Oil / fat with high FFA content

*Heterogeneous catalysis*

temperature  
methanol  
catalyst  
reaction time

*Homogeneous catalysis*

*Enzymatic catalysis*

temperature  
oil:methanol  
ratio  
catalyst

*Alkaline transesterification*

FAME + glycerides

*Catalytic Hydrogenation Conventional*

temperature  
pressure  
catalyst

*Catalytic Hydrogenation Supercritical*

FAME

H-Oil

Mix H-Oil/Biodiesel

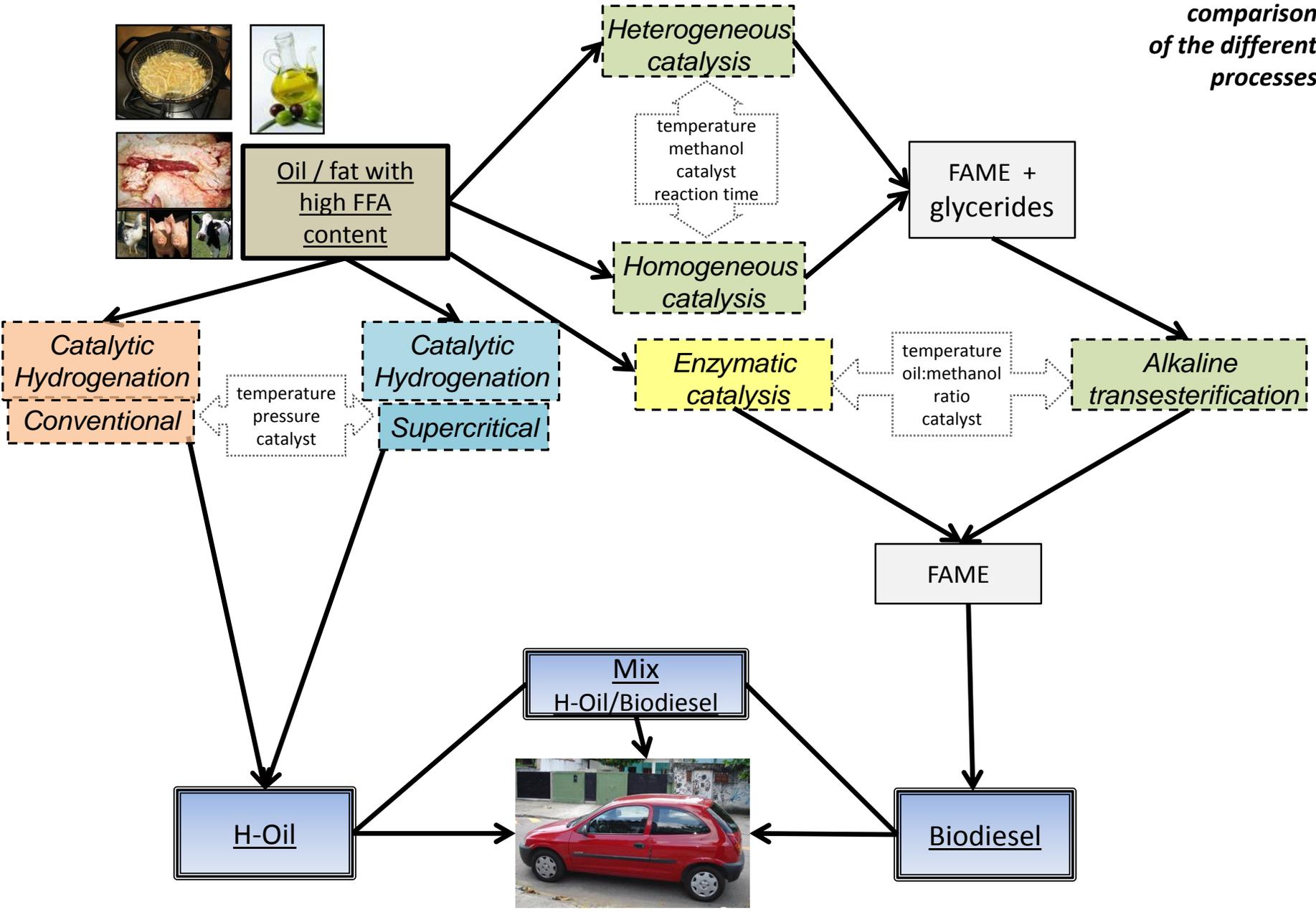


Biodiesel

**Task 7**  
Quality evaluation of FAME, H-Oil and mixtures



**Task 8.**  
**Economical**  
**comparison**  
**of the different**  
**processes**



## **Tarefa 1 Avaliação da disponibilidade de matéria-prima, recolha e caracterização da mesma**

### **Matéria-prima**

- ✓ subprodutos de origem animal (SPOA) das categorias 1, 2 e 3



Unidades de transformação de subprodutos registadas na DGAV: 27

Tabela 1 – Unidades de maior capacidade de processamento

<b>Unidade de processamento</b>	<b>Tipo de SPOA</b>
<b>ITS - Indústria de Transformação de Subprodutos SA (Coruche)</b>	Categoria 1 e 2
<b>Luís Leal &amp; Filhos SA (Santa Maria da Feira)</b>	Categorias 1 e 3
<b>Rogério Leal &amp; Filhos SA (Santa Maria da Feira)</b>	Categorias 2 e 3
<b>SEBOL – Comércio e Indústria do Sebo (Santo Antão do Tojal)</b>	Categoria 3
<b>AVIBOM AVÍCOLA, S.A.</b>	Categoria 3

Estimativas de produção, em 2011, de cerca de 26.000 toneladas de gorduras animais de categoria 1 e 2 e de cerca de 46.000 toneladas de categoria 3, com potencial para a produção de biocombustível (Oliveira *et al*, 2012)



## ***Tarefa 1 Avaliação da disponibilidade de matéria-prima, recolha e caracterização da mesma***

Unidade de processamento	Tipo de gordura
ITS - Indústria de Transformação de Subprodutos SA (Coruche)	Categorias 1 e 2
Luís Leal & Filhos SA (Santa Maria da Feira)	Categorias 1 e 3
Rogério Leal & Filhos SA (Santa Maria da Feira)	Categorias 2 e 3
SEBOL – Comércio e Indústria do Sebo (Santo Antão do Tojal)	Categoria 3
AVIBOM AVÍCOLA, S.A.	Categoria 3

Grupo ETSA



Setor pecuário



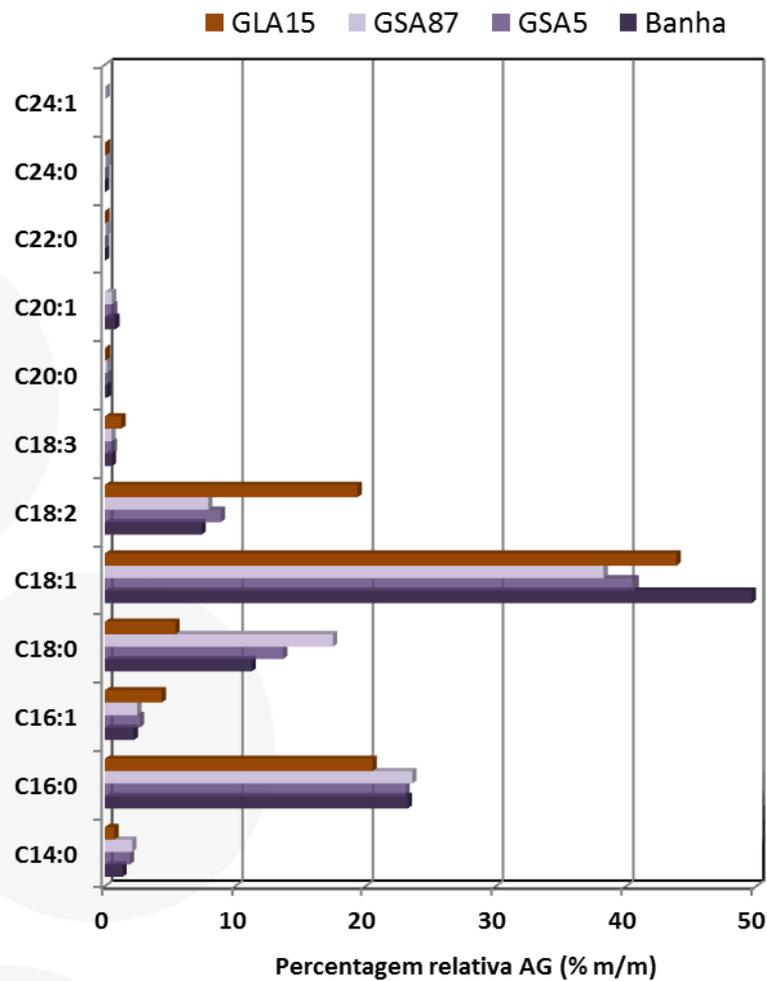
Setor avícola



## ***Tarefa 1 Avaliação da disponibilidade de matéria-prima, recolha e caracterização da mesma***

<b>Parâmetro</b>	<b>Gordura do setor pecuário</b>			<b>Gordura do setor avícola (GLA15)</b>
	<b>Banha</b>	<b>GSA5</b>	<b>GSA87</b>	
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,68	5,7	87,1	15,4
Índice de saponificação (mg KOH/g)	206,5	216,2	168,6	181,9
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	60	63	47	69
Teor de humidade e matérias voláteis (%)	n.d.	0,01	2,6	0,34
Ácidos gordos insaturados (%m/m)	60,7	53,5	49,8	68,2
Ácidos gordos saturados (%m/m)	36,1	38,9	43,6	29,2

## ***Tarefa 1 Avaliação da disponibilidade de matéria-prima, recolha e caracterização da mesma***

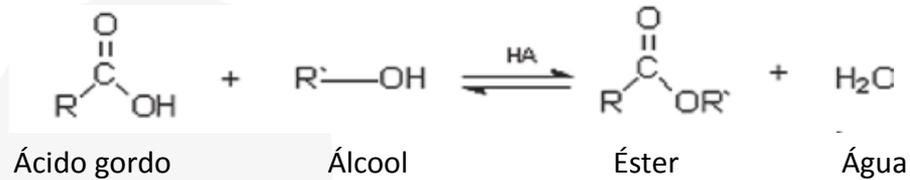


# Conversão de gorduras/óleos em biodiesel (FAME)

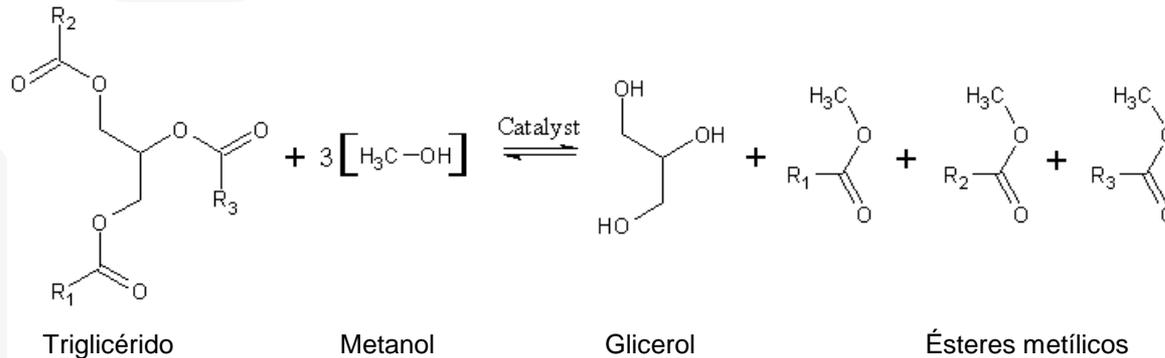
Matérias-primas com elevado teor de FFA

Produção de biodiesel em dois passos

## Esterificação



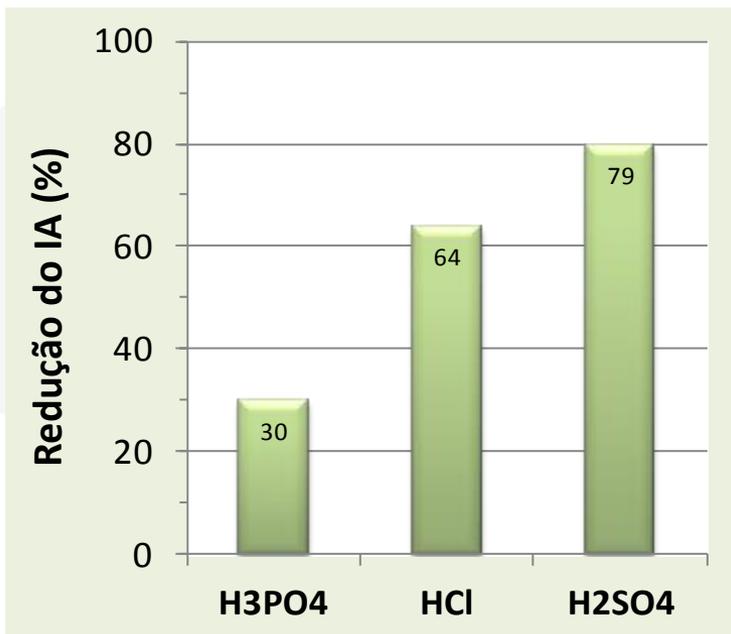
## Transesterificação



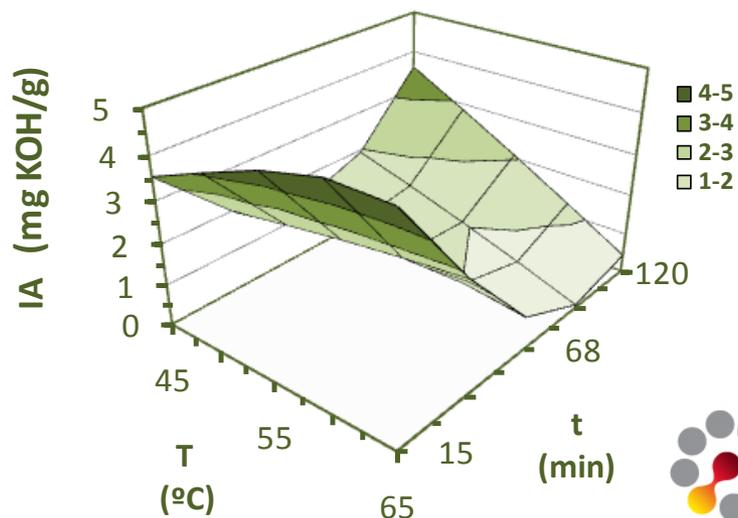
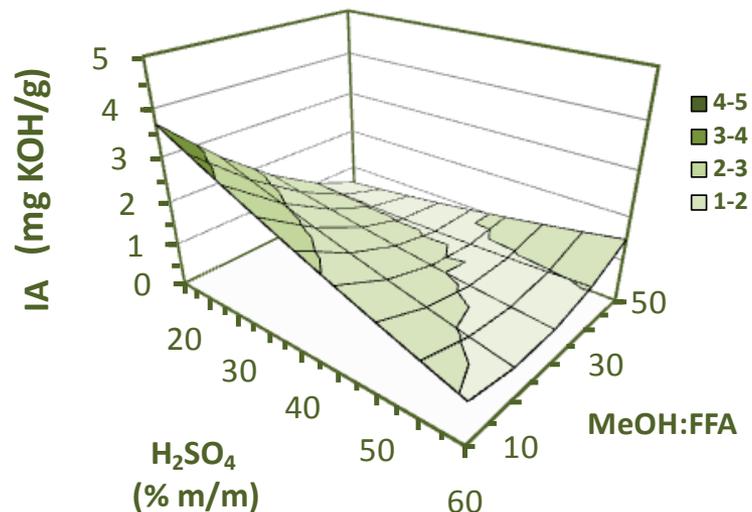
## **Tarefa 1 Avaliação da disponibilidade de matéria-prima, recolha e caracterização da mesma**

Parâmetro	Gordura do setor pecuário			Gordura do setor avícola (GLA15)
	Banha	GSA5	GSA87	
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,68	5,7	87,1	15,4
Índice de saponificação (mg KOH/g)	206,5	216,2	168,6	181,9
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	60	63	47	69
Teor de humidade e matérias voláteis (%)	n.d.	0,01	2,6	0,34
Ácidos gordos insaturados (%m/m)	60,7	53,5	49,8	68,2
Ácidos gordos saturados (%m/m)	36,1	38,9	43,6	29,2

## Tarefa 2 Redução do teor de FFA: catálise ácida homogénea



Condições ótimas (Statistica 8.0):  
Temperatura (T) = 53 °C  
Tempo de reação (t) = 94 min  
Razão molar metanol:FFA (RM) = 40:1  
Quantidade de catalisador (C) = 19,4 %



### ***Tarefa 3 Produção de FAME a partir do material pré-tratado***

#### **Esterificação:**

Temperatura = 53 °C

Tempo de reacção = 94 min

Razão molar metanol:FFA = 40:1

Quantidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 19,4 %

#### **Transesterificação:**

Temperatura = 55 °C

Tempo de reacção = 6h

Razão molar metanol:gordura = 6:1

Catalisador = 1 % (+ neutralização)

Parameter	GSA5	GLA15
Índice de acidez <sub>inicial</sub> (mgKOH/g)	5,7	15,4
Índice de acidez <sub>final</sub> (mgKOH/g)	1,1	1,2
FAME (%)	2,7	5,7

Separação por centrifugação; sem lavagem

	<u>FAME</u>	NaOH	KOH	CH <sub>3</sub> NaO
<b>GSA5</b>		98,4%	99,4%	98,4%
<b>GLA15</b>		98,0%	96,6%	98,1%

EN 14214 → Teor de ésteres metílicos > 96,5%



## ***Tarefa 1 Avaliação da disponibilidade de matéria-prima, recolha e caracterização da mesma***

<b>Parâmetro</b>	<b>Gordura do setor pecuário</b>			<b>Gordura do setor avícola (GLA15)</b>
	<b>Banha</b>	<b>GSA5</b>	<b>GSA87</b>	
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,68	5,7	87,1	15,4
Índice de saponificação (mg KOH/g)	206,5	216,2	168,6	181,9
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	60	63	47	69
Teor de humidade (%)	n.d.	0,01	2,6	0,34
Ácidos gordos insaturados (%m/m)	60,7	53,5	49,8	68,2
Ácidos gordos saturados (%m/m)	36,1	38,9	43,6	29,2

## Tarefa 2 Pré-tratamento da matéria-prima: catálise ácida homogénea



### CCD

Temperatura = 55 °C

Tempo de reacção = 60 min

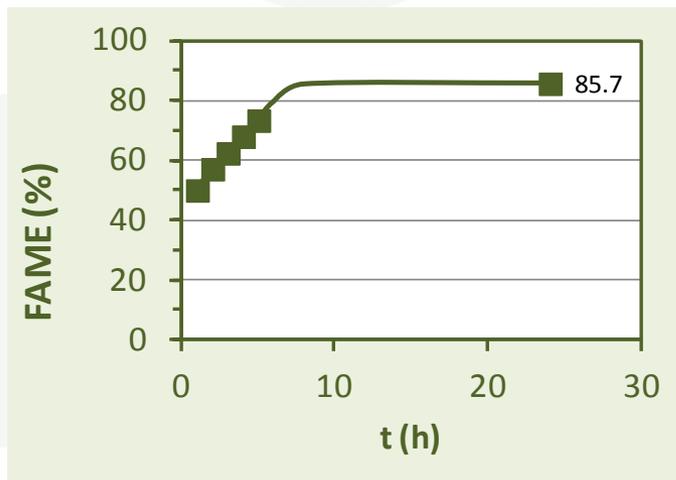
Condições ótimas (Statistica 8.0):

Razão molar metanol:FFA = 44:1

Quantidade de catalisador = 22,1% (m/m)

Índice de acidez = 2,08 mgKOH/g

FAME = 50%



<b>Total (% m/m)</b>	<b>94,7</b>
----------------------	-------------

FAME (%)	85,7
----------	------

Matéria insaponificável (%)	8,3
-----------------------------	-----

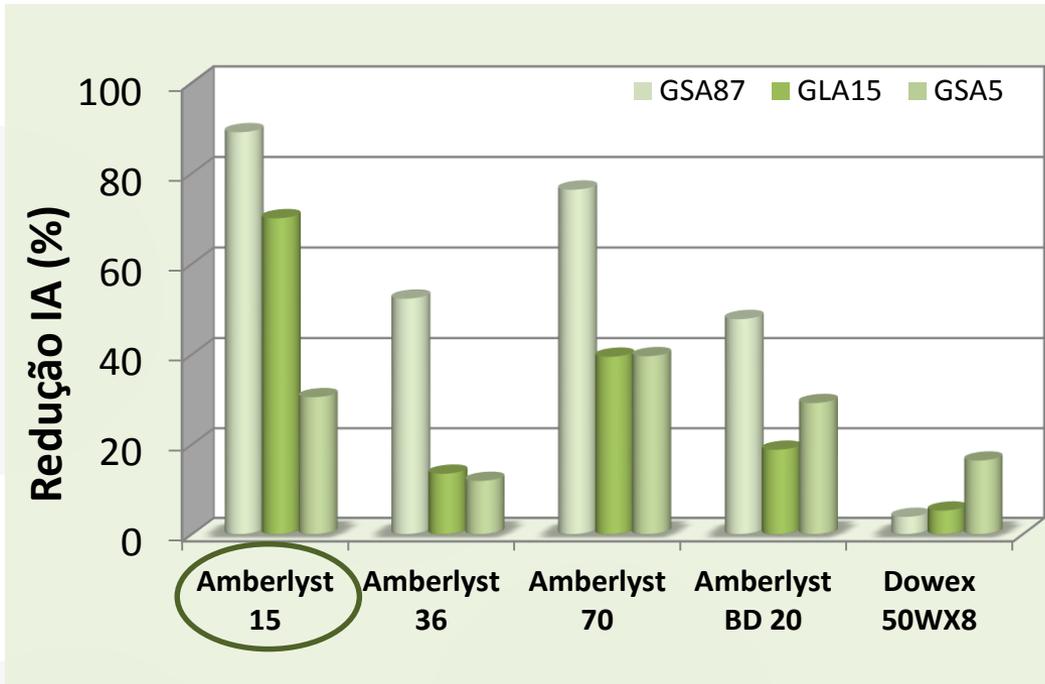
Monoglicéridos (%)	0,48
--------------------	------

Diglicéridos (%)	0,08
------------------	------

Triglicéridos (%)	0,13
-------------------	------

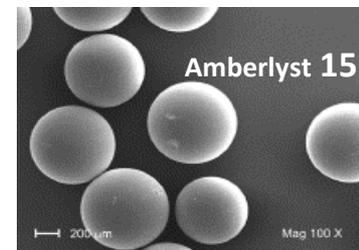


## Tarefa 2 Pré-tratamento da matéria-prima: catálise ácida heterogénea



Razão molar MeOH/FFA – 40:1      Catalisador – 0,56 mol H<sup>+</sup>/mol FFA  
 t=23h      T=55°C      200rpm

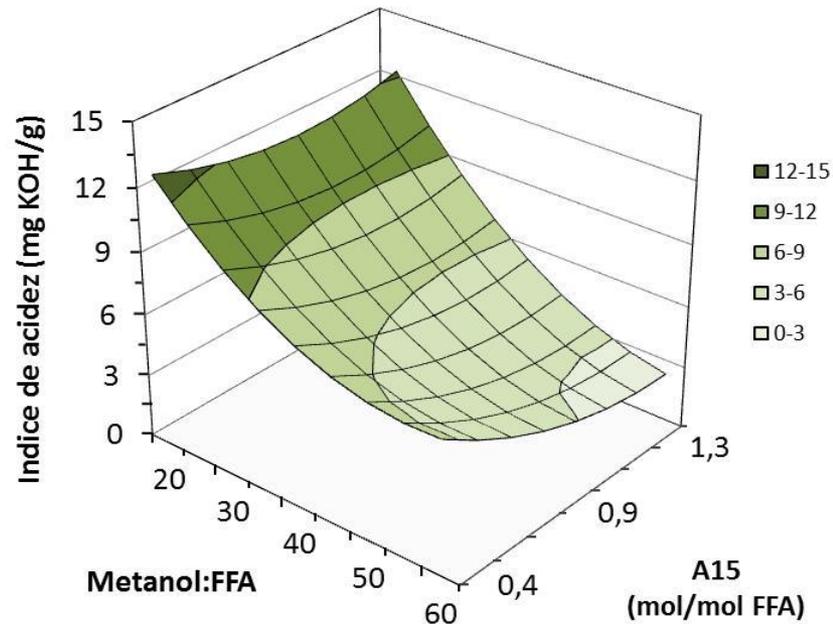
Resina de troca iónica	H <sup>+</sup> (mol/g)	Humidade (%)
Amberlyst 15	3,89	21,3
Amberlyst 36	2,67	51,9
Amberlyst 70	1,12	51,9
Amberlyst BD 20	1,09	73,9
Dowex 50WX8	2,53	49,2



Source: Applied Catalysis A: General, 362 (1-2), 47-57



## Tarefa 2 Pré-tratamento da matéria-prima: catálise ácida heterogénea



### CCD (GLA15)

Temperatura = 55 °C

Tempo de reacção = 14h

Condições ótimas (Statística 8.0):

Razão molar metanol:FFA = 60:1

Quantidade de catalisador = 1,4 mol/mol FFA  
(Amberlyst 15)

Parâmetro	GSA5	GSA87	GLA15
Índice de acidez <sub>inicial</sub> (mg KOH/g)	5,7	87,1	15,4
Redução do índice de acidez (%)	29,0	86,8	83,0
FAME (%)	1,0	30,6	7,2



## ***Tarefa 7 Avaliação da qualidade dos biocombustíveis produzidos (FAME e H-Oil) e misturas***

Parâmetro	Unidade	Norma	Limite EN14214	<b>Biodiesel de GLA15</b>
Teor de ésteres	% (m/m)	EN 14103	>96,5	96,6
Estabilidade à oxidação, 110°C	h	EN 14112	>8,0	6,81
Índice de acidez	mg KOH/ g	EN 14104	<0,50	0,27
Índice de iodo	gI <sub>2</sub> /100g	EN 14111	<120	83
Éster metílico do ácido linolénico	% (m/m)	EN 14103	<12,0	1,26
Teor de metanol	% (m/m)	EN 14110	<0,20	0,19
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	EN 14105	<0,70	0,9
Teor de diglicéridos	% (m/m)	EN 14105	<0,20	0,04
Teor de triglicéridos	% (m/m)	EN 14105	<0,20	0,008
Glicerol livre	% (m/m)	EN 14105	<0,02	0,009
Glicerol total	% (m/m)	EN 14105	<0,25	0,24
Temperatura limite filtrabilidade	°C	EN 116	-	> -2

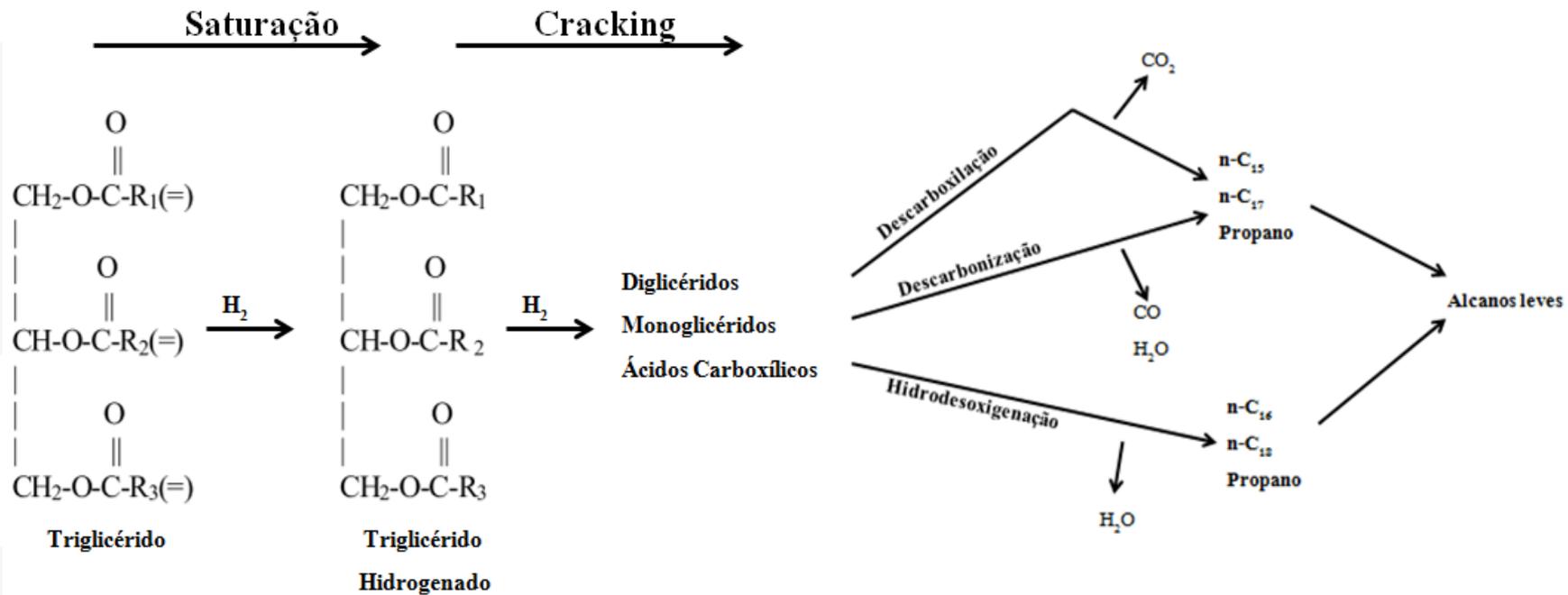
## **Tarefa 7 Avaliação da qualidade dos biocombustíveis produzidos (FAME e H-Oil) e misturas**

Período	Classes	CFPP (°C)
1 de abril a 14 de outubro	B	0
1 de março a 31 de março e de 15 de outubro a 30 de novembro	C	-5
1 de dezembro a 28/29 de fevereiro	D	-10

Biodiesel	Ésteres (% m/m)	CFPP (°C)	Ácidos Gordos Livres (%)					
			C <sub>16:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>
de gordura animal (BGA)	96,6	>-2	21,51	4,26	5,90	43,30	19,15	1,26
de óleos vegetais (BOV)	99,8	-7	11,30	n.d.	3,26	38,91	37,45	6,00
Mistura BOV/BGA (%)	95/5	-7	12,27	0,40	3,42	38,98	36,30	5,69
	90/10	-6	12,56	0,59	3,56	39,33	35,52	5,49



# Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo



Reacções envolvidas no processo de Hidrogenação



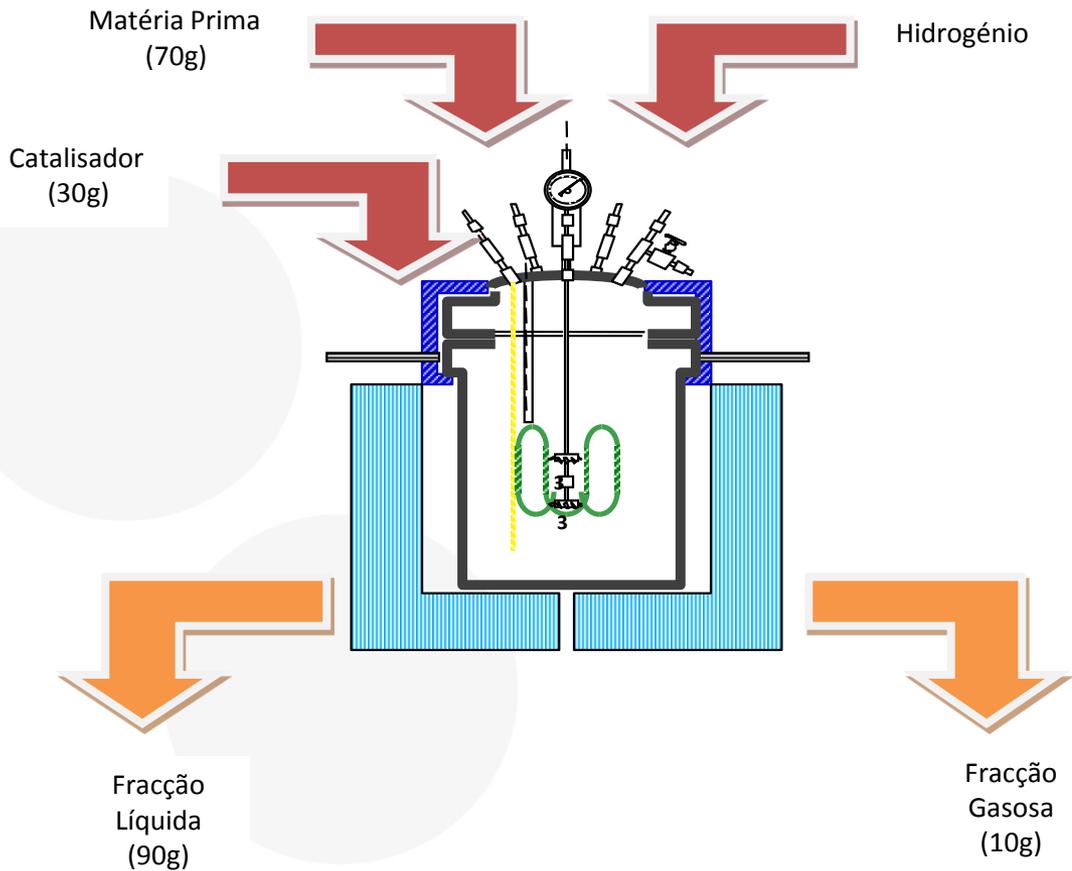
## **Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo**

### Método Experimental



Reactor da *Parr Instruments* de 1L

# Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo



Balanço Mássico ao reactor

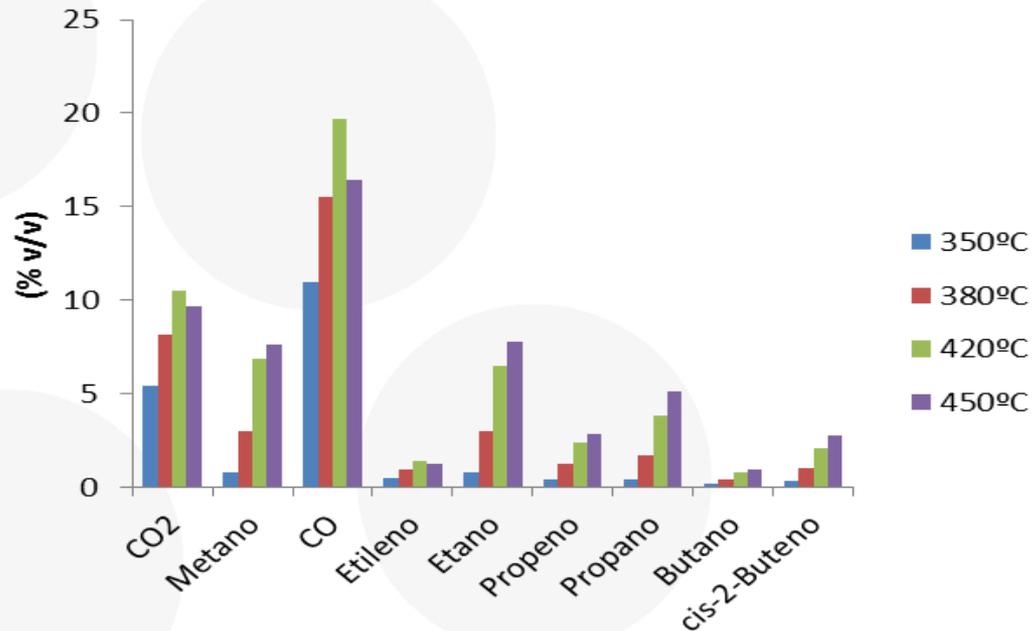


## Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo

### Banha

#### 1- Efeito da temperatura de reacção

(Tempo = 30min, P = 1,1MPa)

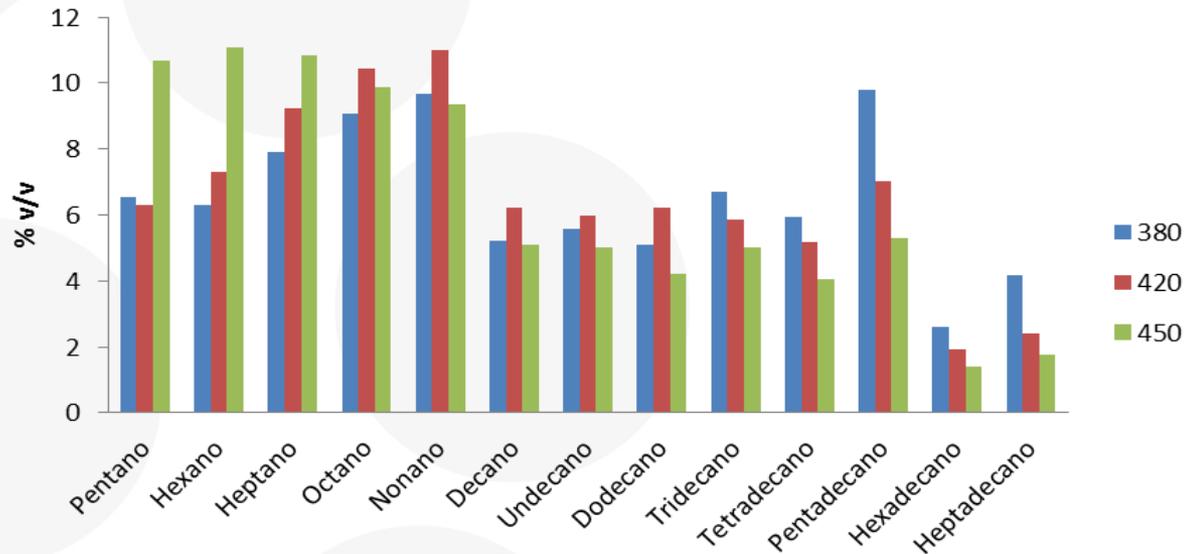
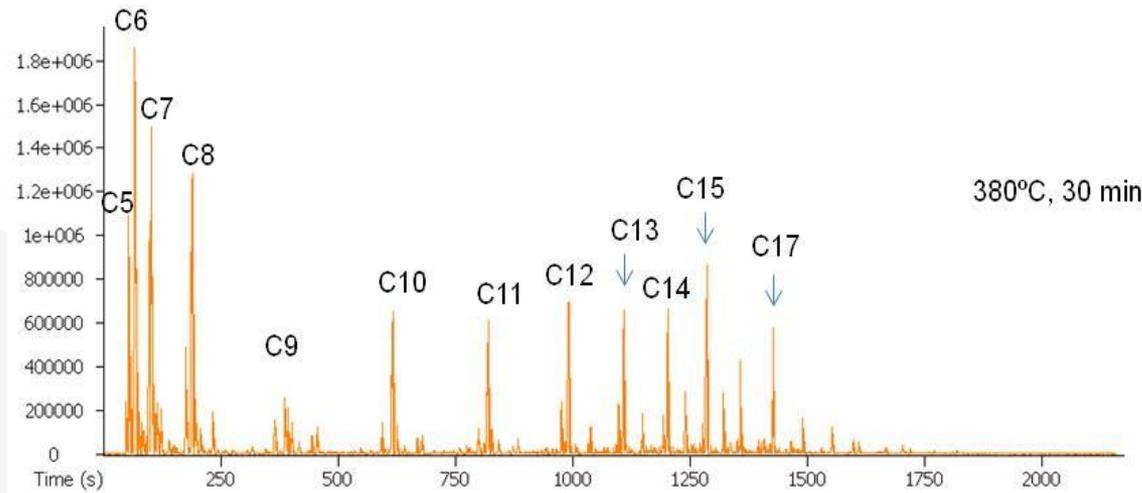


- ✓ Aumento da temperatura de reacção aumenta a concentração de todos os compostos gasosos presentes no gás produzido.

Composição da fracção gasosa



## Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo



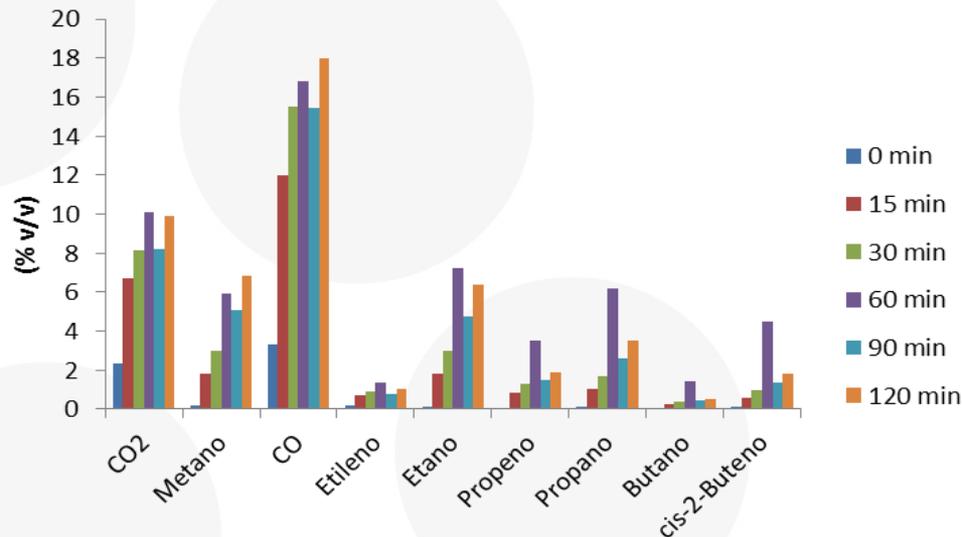
- ✓ Fracção líquida constituída essencialmente por hidrocarbonetos lineares
- ✓ Aumento da temperatura de reacção aumenta a concentração hidrocarbonetos lineares mais leves

Composição da fracção líquida

## Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo

### 2- Efeito do tempo de reacção

(T = 380°C, P = 1,1MPa)



- ✓ Com o aumento do tempo de reacção nota-se uma tendência de aumento da concentração de todos os compostos gasosos presentes no gás produzido.

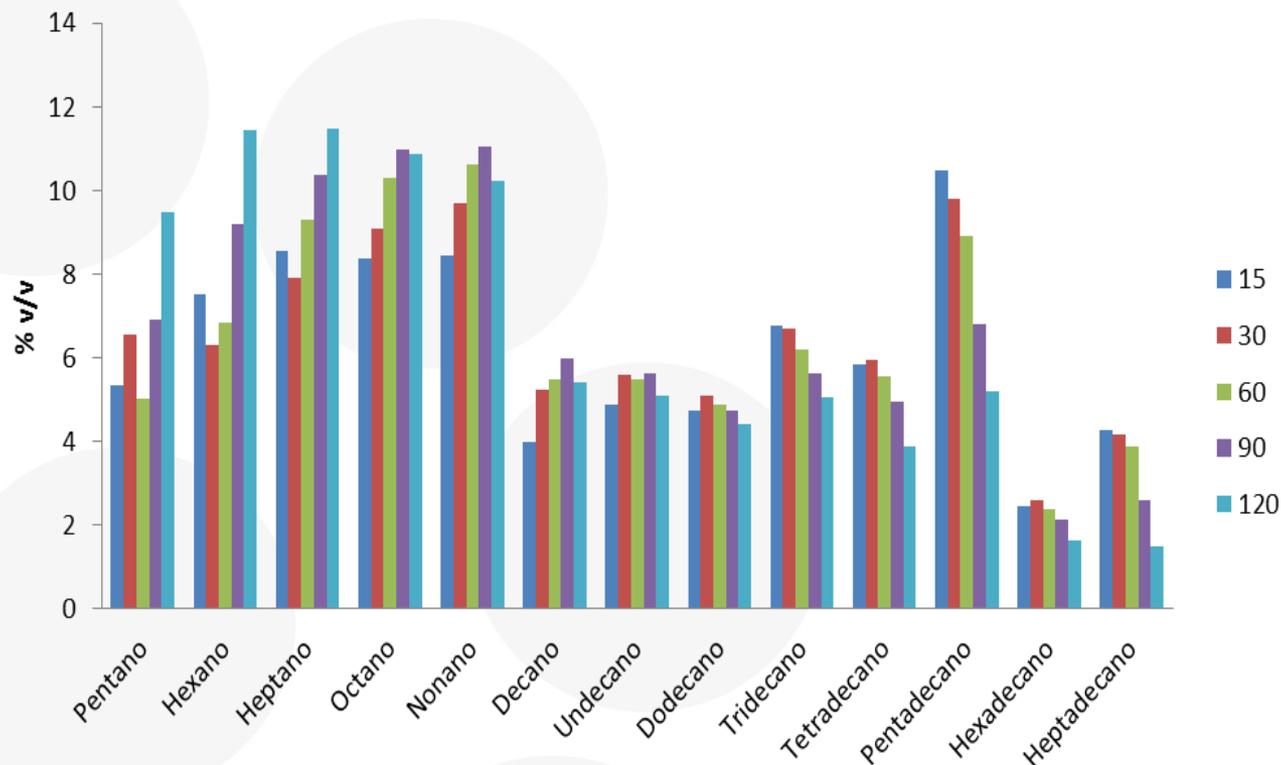
Composição da fracção gasosa



## Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo

### 2- Efeito do tempo de reacção

(T = 380°C, P = 1,1MPa)



- ✓ Aumento do tempo de reacção aumenta a concentração hidrocarbonetos lineares mais leves, diminuindo a concentração dos compostos mais pesados.

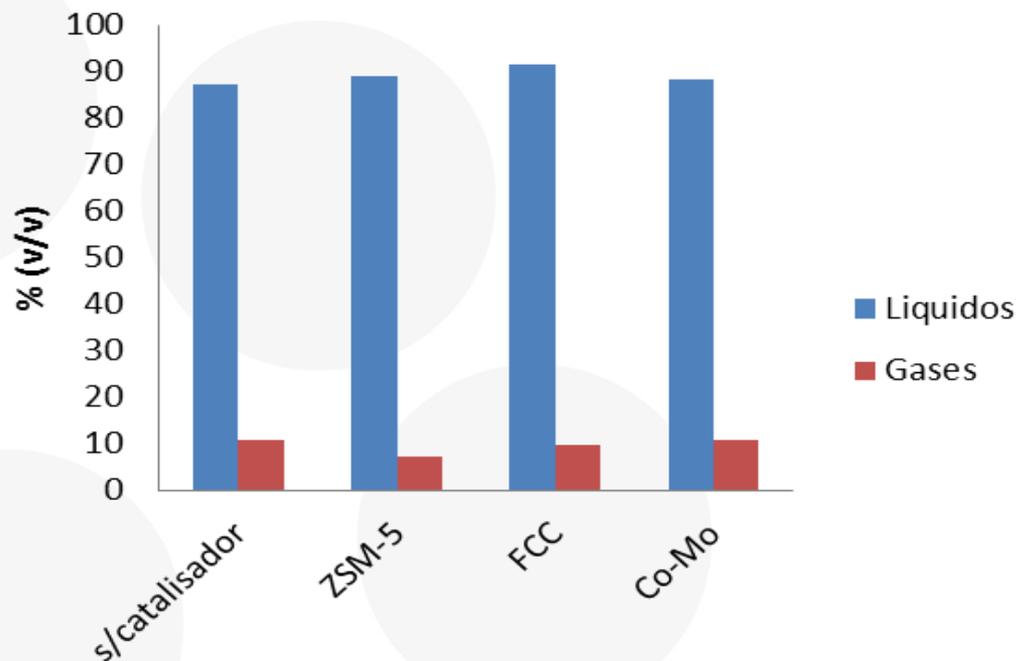
Composição da fracção líquida



## Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo

### 3- Efeito do uso de catalisadores

(T = 380°C, Tempo = 30min, P = 1,1MPa)

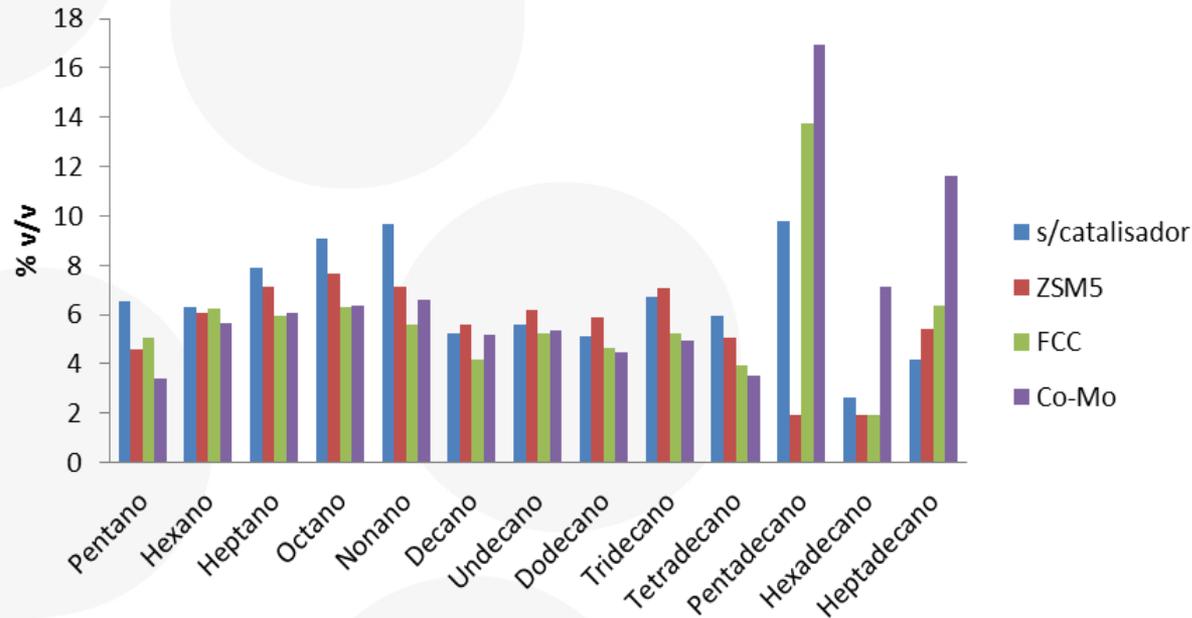
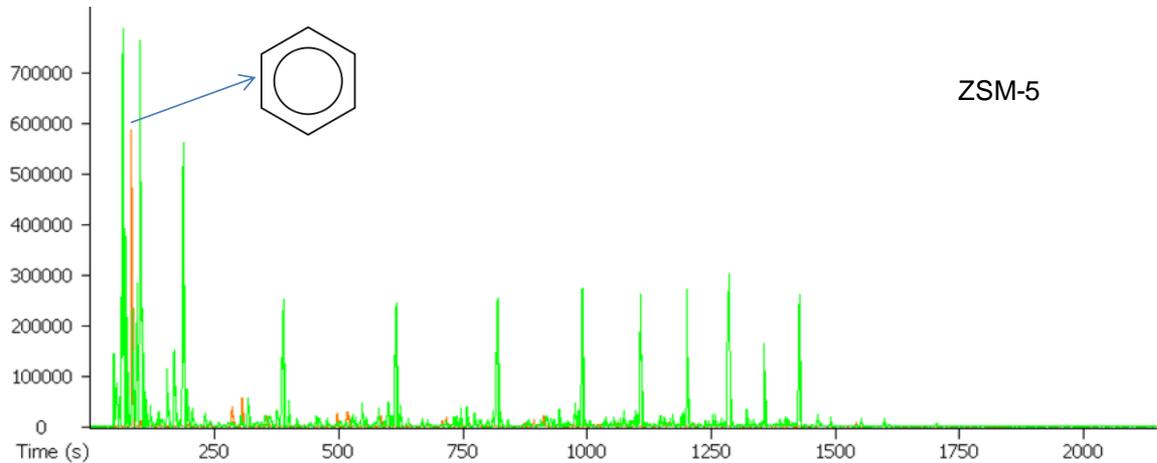


✓ Não se verificou variação significativa no rendimento dos produtos com a utilização dos catalisadores testados

Rendimento dos produtos



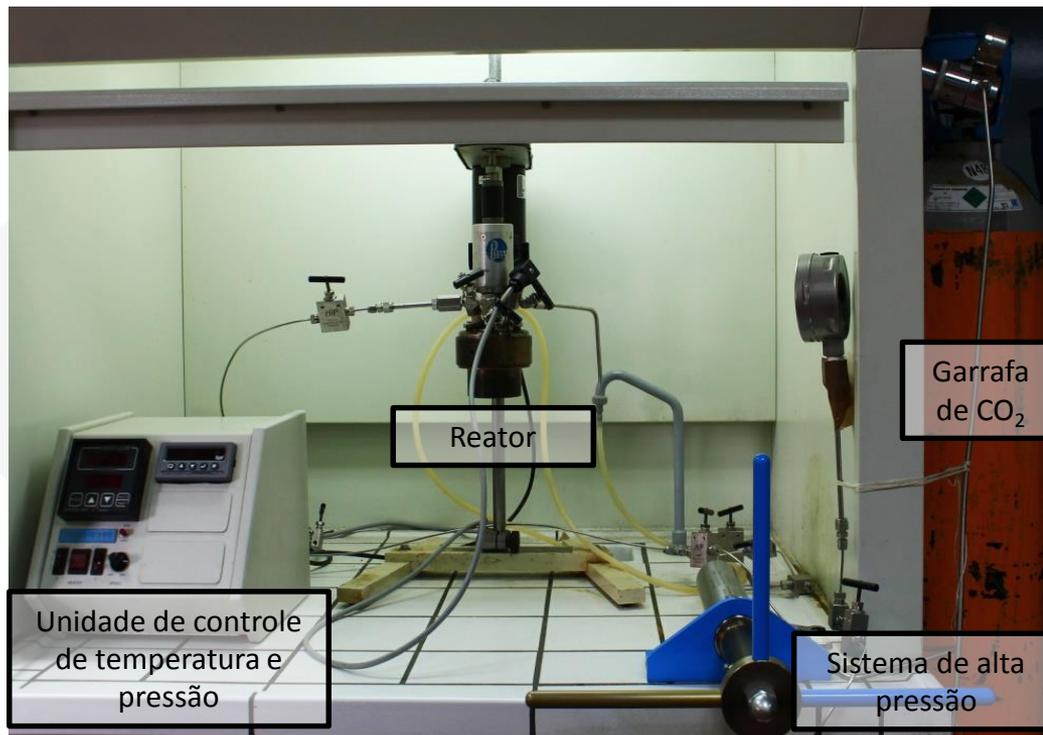
## Tarefa 5 Hidrogenação convencional - otimização do processo



Composição da fracção líquida

- ✓ O catalisador ZSM-5 favorece a produção de compostos aromáticos.
- ✓ O catalisador Co-Mo favorece principalmente a reacção de descarboxilação formando-se principalmente mais  $n\text{-C}_{15}$  e  $n\text{-C}_{17}$ .
- ✓ O catalisador FCC aumenta a concentração dos hidrocarbonetos mais pesados.

## ***Tarefa 6 Hidrogenação supercrítica: otimização do processo***



## Tarefa 6 Hidrogenação supercrítica: otimização do processo

Matéria-prima: GSA5

### Influência do tempo de residência

Condições reaccionais:

Pressão  $H_2$  = 5,5 bar

Pressão total = 140 bar ( $H_2 + CO_2$ )

Temperatura = 340°C

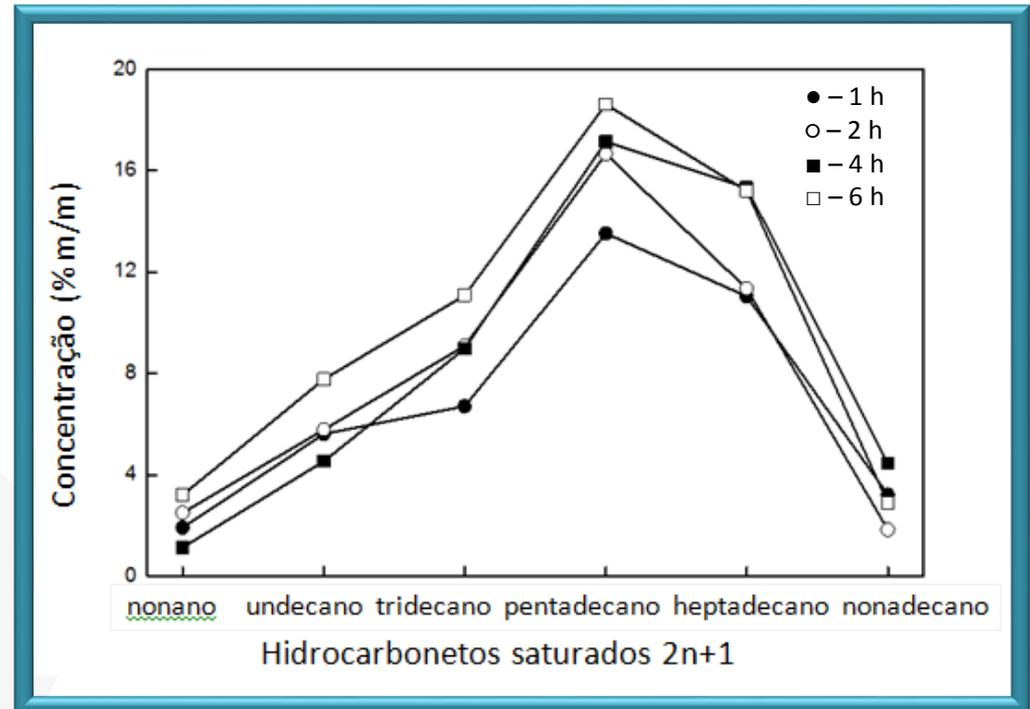
Catalisador = FCC

tempo = 1, 2, 4 e 6h



90,9% (m/m) hidrocarbonetos saturados

→ 58,1% (m/m) hidrocarbonetos saturados  $2n+1$



✓ Menos *cracking* do que no processo de hidrogenação convencional



## Tarefa 6 Hidrogenação supercrítica: otimização do processo

### Influência da pressão

Condições reaccionais:

Temperatura = 340°C

tempo = 2h

Catalisador = FCC

Pressão H<sub>2</sub> = 5,5 bar

Pressão total (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) = 5,5 bar

50 bar

100 bar

140 bar

Hidrocarbonetos:

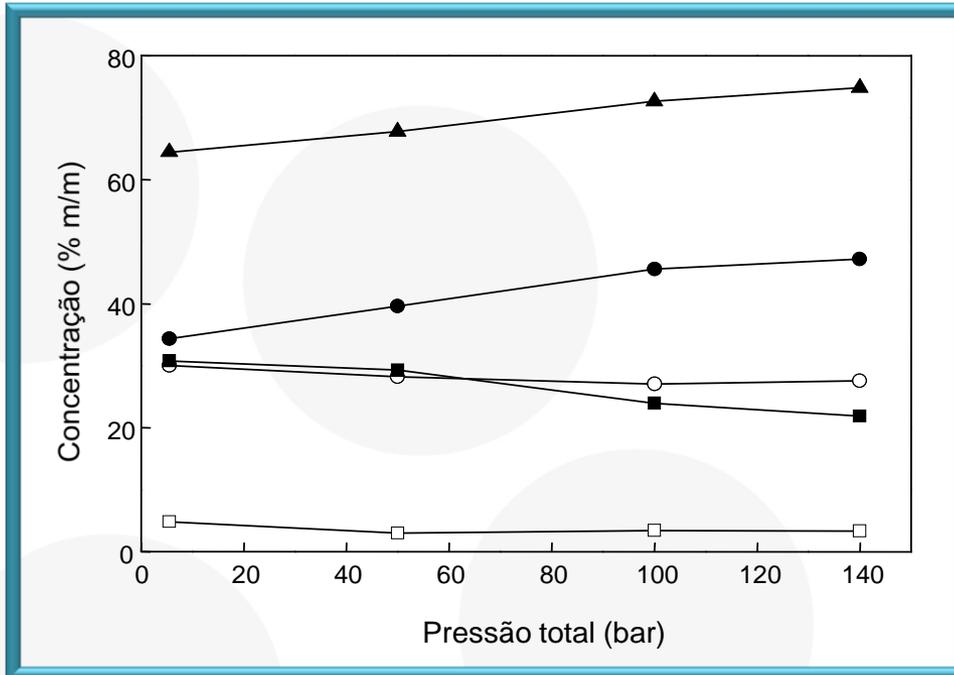
(▲) total saturados

(●) saturados 2n+1

(○) saturados 2n

(■) insaturados

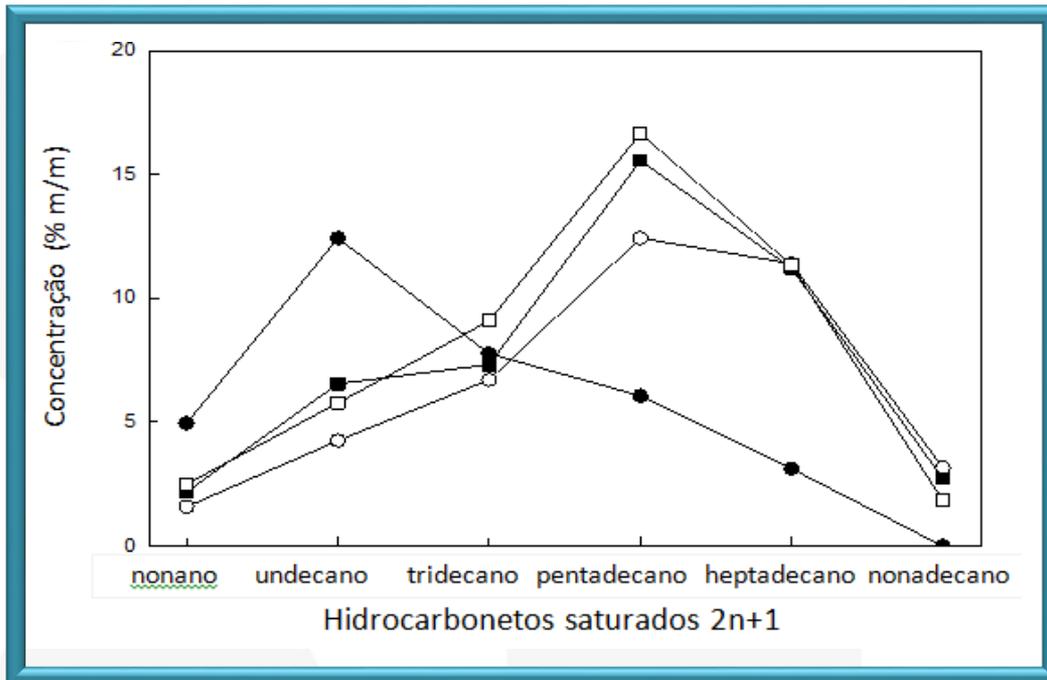
(□) outros



- ✓ O aumento da pressão total, como consequência do aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, promove maior solubilidade do H<sub>2</sub> no líquido

## Tarefa 6 Hidrogenação supercrítica: otimização do processo

### Influência da pressão

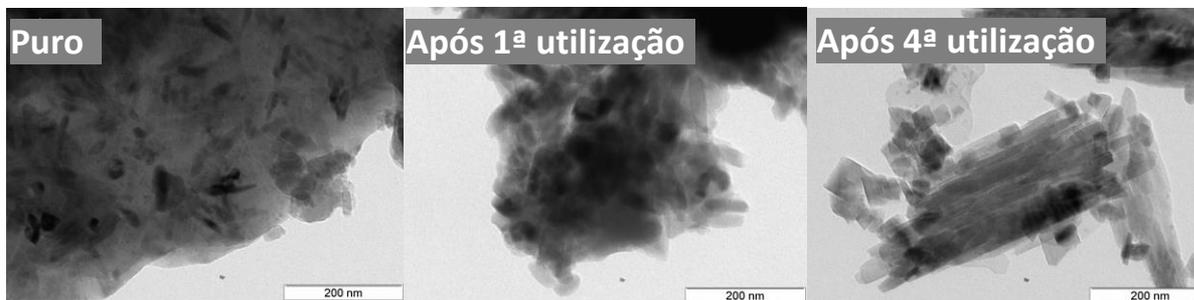


Influência da pressão total (● – 5,5, ○ – 50, ■ – 100 e □ – 140 bar) na concentração final de hidrocarbonetos saturados 2n+1

- ✓ Na ausência de CO<sub>2</sub> o catalisador promove o *cracking* em grande extensão.
- ✓ O aumento da presença de CO<sub>2</sub> (aumento da pressão total) promove a obtenção de concentrações mais elevadas de C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> e C<sub>15</sub>H<sub>34</sub>.

## **Tarefa 6 Hidrogenação supercrítica: otimização do processo**

### **Reutilização do catalisador**



- ✓ Aumento da organização estrutural interna com o aumento dos ciclos de utilização do catalisador

## Produção de biodiesel (FAME)

- A redução do elevado teor de ácidos gordos livres presentes em matérias-primas como as gorduras animais pode ser eficientemente levada a cabo por utilização de resinas ácidas.
- A produção de biodiesel (FAME) pelo processo em dois passos (esterificação / transesterificação) apresenta vantagens em termos de maximização do rendimento mássico do processo.
- Para gorduras com teores de FFA entre 65 e 87 mg KOH/g a realização do processo de catálise ácida, com catalisador heterogéneo, permite num só passo a conversão total da matéria glicerídica inicial.
- À excepção das propriedades de frio, as gorduras animais permitiram obter um produto final (FAME) de acordo com a especificação europeia para biodiesel - EN 14214.

## Produção de óleo hidrogenado (H-Oil)

- O produto líquido produzido, na maioria dos ensaios de hidrogenação convencional, era constituído por hidrocarbonetos entre o n-C<sub>5</sub> e o n-C<sub>20</sub>.
- O produto gasoso era composto, essencialmente, por CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos desde o CH<sub>4</sub> até ao C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. A composição em hidrocarbonetos, que variou entre 30% e 70% na fase gasosa, permite a sua utilização para produção de energia, quando utilizado em queimadores. Neste caso, pode ser utilizado para produção de energia necessária para alimentar o reactor onde o processo de hidrogenação ocorre, diminuindo assim, os custos associados ao seu aquecimento. Pode ainda ser aproveitado no próprio processo, se for feita a recirculação da fracção gasosa obtida, novamente para o interior do reactor.
- A presença de CO<sub>2</sub> aumentou fortemente (pelo menos para o dobro) o conteúdo do produto em hidrocarbonetos similares aos de um gasóleo.
- O processo de hidrogenação realizado na presença de CO<sub>2</sub> pode ser usado na produção de novos combustíveis similares ao gasóleo, com a mais-valia de permitir o tratamento e valorização de resíduos.

*Obrigada pela atenção*

Contacto: [cristina.oliveira@lneg.pt](mailto:cristina.oliveira@lneg.pt)