

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO CINÉTICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS (GASOLINA/ QUEROSENE/ DIESEL VERDES)

AUTORES:

Marco Jhonnatan Lobato Marques, Caio Campos Ferreira, Lucas Pinto Bernar, Ana Cláudia Fonseca Baia, Thaís do Nascimento Rafael, Nélcio Teixeira Machado.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Pará

AVALIAÇÃO CINÉTICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS (GASOLINA/ QUEROSENE/ DIESEL VERDES)

Abstract

This paper has the objective to evaluate the distilled fractions of the residual fat thermo-catalytic cracking with 5% (w / w) of calcined red mud at 450 ° C and 1.0 atm in a fixed bed reactor. The experimental procedure was developed in order to obtain fractions in the cutting ranges corresponding to green gasoline (40 - 190 ° C), green kerosene (190 - 235 ° C) and green diesel (235 - 330 ° C), similar to the derived fuels. of oil. The fractions were subjected to physicochemical characterization acidity index (AI), generating kinetic points, which together form the kinetic curves of the acidity index, allowing to predict the thermocatalytic process. Observing the acidity kinetics of the distilled fractions in the gasoline, kerosene, and green diesel range, we find that an increasing 1st order kinetic mechanism occurs in all cutting ranges up to a given value, followed by a decreasing 1st order mechanism. which explains the reaction from the primary and secondary cracking, respectively. The evaluation of the acidity index parameter showed average values of 71.39 mgKOH / g for green gasoline, 88.12 mgKOH / g for green kerosene and 93.05 mgKOH / g for green diesel, indicating the high concentration of oxygenated products in the obtained hydrocarbons. By analyzing the kinetic curves of the ascending and descending first order acidity index, the proposed kinetic model best suited the green diesel fraction presenting (R^2) equal to 0.9999 and 0.9595, respectively. We can say that the kinetic study of distillation proved the order of the reaction as well as produced distilled fractions through organic matter discharged into the environment.

Introdução

O estudo do uso de biomassa, como fontes alternativas de energia tem se intensificado em razão da natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo. Esses fatores contribuem no incentivo das pesquisas para o desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, do mesmo modo podem promover um possível desenvolvimento econômico social de regiões isoladas no Brasil (SUAREZ, 2007). Desta forma, o destino ou condicionamento do resíduo proveniente das caixas de gordura merece especial atenção, uma vez que, se pode utilizá-lo como matéria prima para processos industriais. O aproveitamento desse passivo ambiental, vem ganhando grande interesse para produção de biocombustíveis. Alguns pesquisadores passaram a estudar o assunto, já que os resíduos da caixa de gordura possuem um elevado potencial energético (BARROS, 2008; OLIVEIRA, 2012)

Dentre as rotas tecnológicas utilizadas para a produção de biocombustíveis como biodiesel e produto líquido orgânico (PLO) ou bio-óleo, estão a transesterificação e o craqueamento, sendo este último classificado em craqueamento térmico ou pirólise com ausência de catalisadores e craqueamento térmico catalítico com a ação de catalisadores (MOTA, 2009). Após esta primeira etapa, é necessário fracionar/separar os componentes constituintes dessa mistura complexa, (PLO), submetendo a mistura líquida ao processo de destilação fracionada (GEANKOPOLIS, 2008). Sabemos que a cinética do processo de craqueamento usualmente é modificada com a presença de catalisadores, podendo acelerar ou diminuir a velocidade de reação que o sistema se aproxima do equilíbrio, não alterando a composição final do sistema no equilíbrio. Desta forma, avaliar a cinética do processo permitirá determinar a modelagem matemática que melhor se adequa, além de ter uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de formação do produto líquido orgânico.

Assim sendo, o trabalho exposto investigou o estudo da cinética do craqueamento térmico catalítico da gordura residual com catalisador Lama Vermelha percentual de 5% (m./m.) de pellets

calcinada a 450 °C e 1 atm, analisando a variação do índice de acidez em relação aos pontos cinéticos das frações destiladas (gasolina, querosene e diesel verdes).

Metodologia

O Produto Líquido Orgânico (PLO) do Processo de Craqueamento Termo-Catalítico da Gordura Residual, foi fracionado em uma coluna de destilação em escala bancada com o objetivo de obter frações destiladas na faixa de temperatura dos derivados do petróleo (gasolina, querosene e diesel). PLO, assim como o petróleo, é definido como uma mistura multicomponente, o mesmo foi separado de acordo com as faixas de fracionamento dos derivados de petróleo. Sendo estas faixas de destilação estabelecidas como: Gasolina verde (45 - 190°C); Querosene verde (190 - 235°C); Diesel verde (235°C - 330°C) (FARAH, 2012).

A tabela 1, apresenta as coletas do produto líquido orgânico que foram realizadas em relação ao tempo de craqueamento termo-catalítico, as quais geraram pontos cinéticos do processo.

Tabela 1 – Pontos de coleta em relação ao tempo do processo de craqueamento termo-catalítico.

Pontos de coleta	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Tempo (min)	40	50	60	70	80	90	100	110	120

Posteriormente, realizou-se análise físico-química índice de acidez nos produtos destilados pelo método titulométrico, está foi efetuada conforme os métodos padrões estabelecidos pelas Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2019) de acordo com as especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2018).

Após analisar as frações e obter os resultados referentes aos índices de acidez plotou-se gráficos que demonstraram a variação cinética do processo de craqueamento, gráficos os quais foram elaborados com o auxílio do programa computacional Origin 9.1, verificando cinéticas da acidez de 1º ordem crescente e decrescente para as frações destiladas da gasolina, querosene e diesel verdes.

As frações destiladas, foram submetidas a análise de cromatografia gasosa, realizada no laboratório do grupo localizado no Instituto de Química da Universidade estadual do Amazonas (UEA AM-Brasil), com o objetivo de se avaliar a formação dos compostos.

Resultados e Discussão

A tabela abaixo apresenta os resultados obtidos para a análise físico-química índice de acidez das frações na faixa de corte. Para a gasolina, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis -ANP não estabelece limite para a característica descrita abaixo, apenas sugere que estes valores sejam anotados, para o querosene os resultados serão comparados com a literatura e confrontados com as especificações dispostas na resolução da ANP Nº 63 de 05/12/2014 , os índices de acidez a faixa de corte referente ao diesel verde serão comparados com a literatura e confrontados com as especificações dispostas na resolução da ANP Nº 50 de 23/12/2013.

Tabela 2 - Resultados da análise físico-química índice de acidez das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação da gasolina verde (45 - 190°C), querosene verde (190 - 235°C) e diesel verde (235°C - 330°C).

Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Gasolina verde (45 - 190°C)	64,88	69,74	90,90	123,23	90,11	73,04	54,35	37,36	21,86
Querosene verde (190 - 235°C)	70,70	77,48	108,40	138,26	106,29	86,56	78,88	69,21	48,10
Diesel verde (235 - 330°C)	70,90	89,81	112,10	140,20	113,50	90,44	79,93	69,19	58,26

O menor índice de acidez encontrado para as frações destiladas gasolina, querosene e diesel verdes corresponde ao ponto cinético P9, sendo os valores 21,86 mgKOH/g, 48,10 mgKOH/g e 58,26 mgKOH/g, respectivamente. O valor do índice de acidez encontrado por Ferreira (2016) para a gasolina verde foi igual a 1,9 mgKOH/g utilizando Na₂CO₃ 10 %. Os valores referentes aos índices de Acidez para a faixa querosene verde e diesel verde estão acima da especificação determinada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis -ANP , resolução nº 63 (2014) e nº 50 (2013), respectivamente, as quais determinam como índice de acidez máximo 0, 015 mgKOH/g para o querosene verde e 0,8 mgKOH/g para o diesel. Quando confrontamos o valor obtido no ponto P9 para a fração de querosene com o valor encontrado por Ferreira (2016), observamos proximidade entre os valores já que este obteve 48,21 mgKOH/g. Resultados apresentados para a faixa de corte diesel verde, confrontados com os resultados dispostos na literatura, temos que Almeida (2015) utilizou o mesmo catalisador a 5% em massa para o CTC (Craqueamento termo-catalítico) e da mesma matéria prima em escala piloto, o qual encontrou valor de IA para a mesma faixa de fracionamento igual a 94,181 mgKOH/g, valor que se aproxima do ponto valores P6 da Tabela 2.

Com os valores P1 à P4 apresentados nas Tabelas 2 plotou-se o gráfico o qual apresenta a cinética da acidez de 1º ordem crescente das frações destiladas da gasolina, querosene e diesel verdes. disposto na Figura 1.

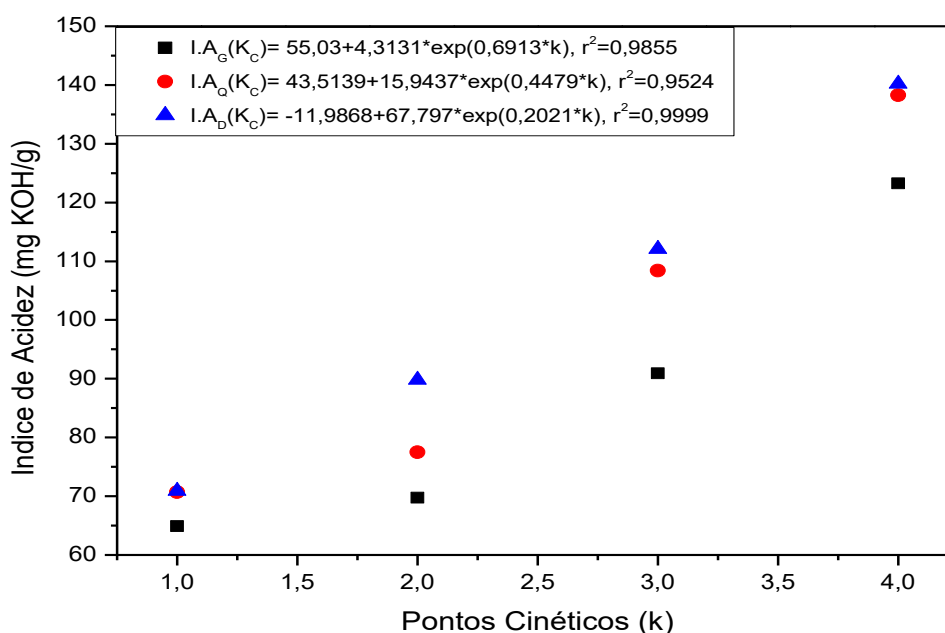


Figura 1 – Gráfico da cinética da acidez de 1º ordem e crescente das frações destiladas da gasolina, querosene e diesel verdes.

Observamos que o índice de acidez cresce exponencialmente em todas as faixas de corte dos biocombustíveis apresentando um mecanismo cinético de primeira ordem crescente, conduta procedente do craqueamento primário do processo termo-catalítico, onde ocorre a decomposição das moléculas de triacilglicerídeos em hidrocarbonetos de cadeia menores assim como compostos oxigenados, resultando na elevação do índice de acidez.

O índice de acidez, referente a cada ponto cinético, aumenta com a elevação da faixa de corte, onde a gasolina verde apresenta o menor índice de ácidos, seguido do querosene verde e diesel verde. Podemos observar que o querosene verde e o diesel verde, nos pontos cinéticos P1 e P4, apresentam valores dos índices de acidez próximos.

Ao analisarmos o gráfico das cinéticas da acidez de primeira ordem crescente, o diesel verde apresenta (R^2) igual a 0,9999 sendo então este o que melhor foi representado o modelo cinético proposto. Referente às constantes de velocidade nota-se que a cinética da acidez das frações destiladas ocorreu de forma mais rápida para a gasolina verde, cuja constante é 0,6913, seguido do querosene e diesel verdes, com 0,4479 e 0,2021, respectivamente.

Com os valores P4 á P9 apresentados nas Tabelas 2 plotou-se o gráfico o qual apresenta a cinética da acidez de 1º ordem decrescente das frações destiladas da gasolina, querosene e diesel verdes. disposto na Figura 2.

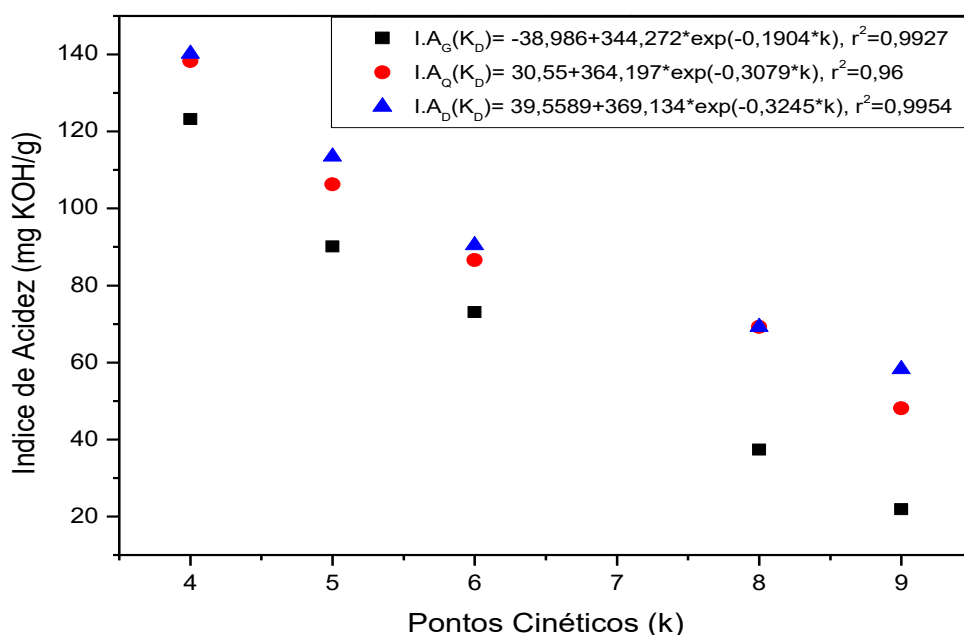


Figura 2 – Gráfico da cinética da acidez de 1º ordem e decrescente das frações destiladas da gasolina, querosene e diesel verdes.

Verificamos que o índice de acidez decresce exponencialmente em todas as faixas de corte dos biocombustíveis mostrando um mecanismo cinético de primeira ordem decrescente, ratificando o comportamento procedente do craqueamento secundário do processo termo-catalítico, onde ocorre a conversão dos compostos oxigenados em hidrocarbonetos de cadeias carbônicas lineares, resultando à diminuição do índice de acidez.

O índice de acidez, referente a cada ponto cinético, aumenta com a elevação da faixa de corte, onde a gasolina verde apresenta o menor índice de acidez, seguido do querosene verde e diesel verde. Podemos observar que o querosene verde e o diesel verde, nos pontos cinéticos P4 e P8, apresentam valores dos índices de acidez próximos.

Analizando o gráfico das cinéticas da acidez de primeira ordem decrescente, o diesel verde (R^2) igual a 0,9954, o que melhor foi descrito pelo modelo cinético proposto. Referentes às constantes de velocidade notou-se que a cinética da acidez das frações destiladas ocorreu de forma mais rápida para o diesel verde, cuja constante é 0,3245 seguido do querosene e gasolina verdes, com 0,3079 e 0,1904 respectivamente.

A Figura 3 mostra o gráfico que relaciona os valores de índice de acidez no decorrer da cinética de craqueamento termo-catalítico para cada fração destilada bem como o valor encontrado por Almeida (2015). Percebe-se através do gráfico que o comportamento da variação do índice de acidez é o mesmo para os três biocombustíveis estudados, apresentando um aumento expressivo, seguido de uma redução gradativa.

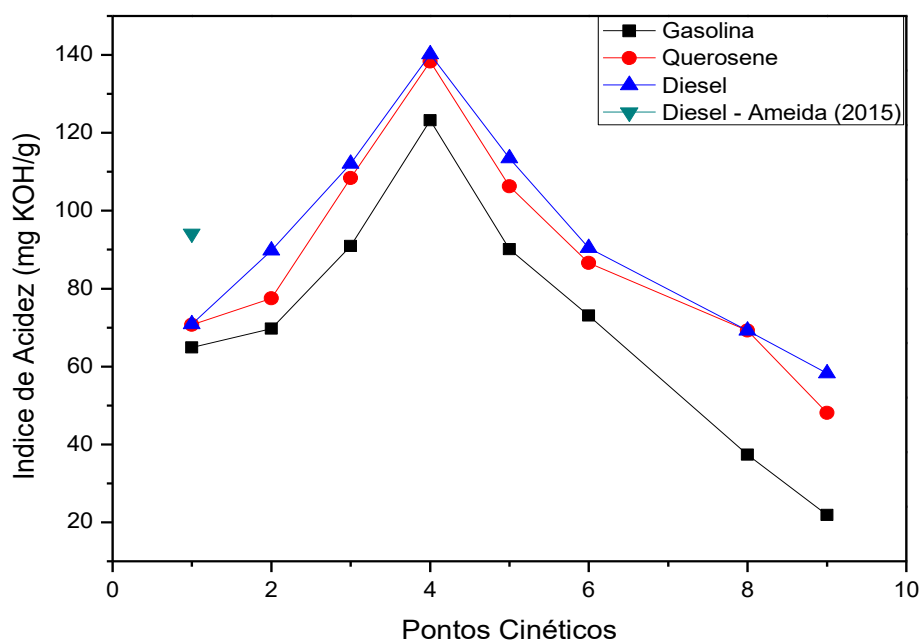


Figura 3 – Gráfico da cinética da acidez de 1º ordem crescente e decrescente das frações destiladas da gasolina, querosene e diesel verdes, assim como valor encontrado por Almeida (2015).

Na faixa de corte do diesel verde apenas os pontos cinéticos P3, P4 e P5 apresentam IA acima do valor encontrado por Almeida (2015), todos os outros valores para a referida faixa se encontram com o índice da acidez abaixo.

Realizou-se a cromatografia da fração destilada gasolina verde referente ao ponto cinético 9, que representa o bio-óleo coletado após 120 minutos. Nota-se a presença de 34 picos significativos. A Tabela 3, apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos da gasolina verde.

Tabela 3 - Composição da gasolina verde do ponto 9

Composto	Composição (%)
Parafínicos	33,51
Olefínicos	57,33
Naftênicos	6,92
Aromáticos	1,52
Total de hidrocarbonetos	99,28
Outros	0,72

Ao analisar a tabela acima, observa-se uma efetiva desoxigenação da gasolina verde, pois há presença elevada de hidrocarbonetos 99,28% (33,51% parafínicos normais, 57,33% olefínicos, 6,92% naftênicos e 1,52% aromáticos), assim como a baixa presença de compostos oxigenados 0,72%, o que ratifica o refino da fração destilada nesse ponto experimental.

Conclusões

As análises físico-químicas índice de acidez das frações destiladas, apresentaram valores superiores aos limites da ANP para as faixas de corte que a norma estabelece seu padrão, no entanto, para a faixa de fracionamento referente ao diesel verde, os valores encontrados foram próximos, ou menores aos valores identificados por outros autores. Ao analisarmos as cinéticas da acidez das frações destiladas na faixa da gasolina, querosene e diesel verdes verificamos que ocorrem elevação e redução exponencial do índice de acidez em todas as faixas de corte. As cinéticas da acidez de primeira ordem crescente, o diesel verde apresenta (R^2) igual a 0,9999, analisando as cinéticas da acidez de primeira ordem decrescente, o diesel verde aponta (R^2) igual a 0,9954, sendo então está a faixa de fracionamento que melhor foi descrita através do modelo cinético proposto. Com a análise da cromatográfica para a faixa de fracionamento gasolina verde referente ao ponto 9, observa-se uma efetiva desoxigenação, pois há presença elevada de hidrocarbonetos (99,28%), assim como a baixa presença de compostos oxigenados (0,72%), o que ratifica o refino da fração destilada nesse ponto experimental. Desta forma, foi exequível a aquisição de bicomcombustíveis a partir da gordura residual em qualidade consentânea, os quais possam ser mesclados aos combustíveis derivados do petróleo. Cooperando significativamente para o bem-estar humano e para a preservação do meio ambiente.

Agradecimentos

Ao meu orientador Eng. Químico M. Sc. Caio Campos Ferreira, este que foi de suma importância para a conclusão deste trabalho com qualidade, pela confiança a mim depositada, mostrando ser um verdadeiro amigo nunca negando ajuda e auxílio quando necessário.

Referências Bibliográficas

SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. *Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleo-química*. Química Nova, Vol. 30, Nº 3, 2007, 667-676

BARROS, A. A. C., WUST, E.; MEIER, H. F. **Evaluate the waste fatty acid by scientific and technical study to obtain biodiesel**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, n. 3, p. 255-262. Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, J. P. **Estudo da geração de biodiesel a partir de resíduos oleosos do saneamento ambiental**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

MOTA, S. A. P. *Estudo do processo de separação e purificação da transesterificação do óleo de palma (Elaeis guineensis Jacq)*. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém. 2009.

GEANKOPLIS, C. J. **Processos de Transporte y Operaciones Unitárias**. 3ª ed. Mexico. Companhia Editorial Continental, S.A. C.V. University of Minnesota, 2008.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. Petrobrás, Editora LTC, 1ª ed. 282 p., Rio de Janeiro 2012.

ABNT, Insumos - Substâncias graxas - Determinação do índice de acidez. Disponível <<http://www.abnt.org.br/noticias/2921-insumos-substancias-graxas-determinacao-do-indice-de-acidez>> Data de acesso: 13/09/19

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Data de acesso: 01/12/2018.

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS. **ANP Nº 63, DE 5.12.2014 - DOU 8.12.2014: REGULAMENTO TÉCNICO ANP**. 2014. Disponível em:<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg%2Fresolucoes_anp%2F2014%2Fdezembro%2Frnp%2063%20-%202014.xml>. Acesso em: 05 dez. 2018.

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS. **RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013: REGULAMENTO TÉCNICO ANP**. 2013. Disponível em:<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/rnp%2050%20-%202013.xml?f=templates&fn=document-frameset.htm>. Acesso em: 05 dez. 2018.

FERREIRA, Caio Campos. **ESTUDO SISTEMÁTICO DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO E DESACIDIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES DE GASOLINA VERDE, QUEROSENE VERDE E DIESEL VERDE VIA DESTILAÇÃO FRACIONADA**. 2016. 193 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

ALMEIDA, Hélio da Silva. **PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CAIXAS DE GORDURA COM CARBONATO DE SÓDIO E LAMA VERMELHA ATIVADA TERMICAMENTE**. 2015. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Recursos Naturais., Universidade Federal do Para, Belém, 2015.