

# **CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEO DE FRITURA: UMA PROPOSTA DE MECANISMO CINÉTICO COM BASE EM AGRUPAMENTOS DE COMPOSTOS**

B. L. M. FRAINER, H. F. MEIER, V. R. WIGGERS, E. L. SIMIONATTO, L. ENDER

Fundação Universidade Regional de Blumenau, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: brunafrainer@yahoo.com.br

**RESUMO** – Na reação de craqueamento térmico, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de compostos com menor massa molecular. Quando realizada em temperaturas na faixa de 500°C esta reação produz uma fração líquida (bio-óleo) com propriedades muito similares às dos combustíveis fósseis. Este trabalho pretendeu realizar experimentos em um reator pirolítico com o intuito de propor modelos cinéticos para a reação de craqueamento térmico de óleo de fritura. Os fatores experimentais de acompanhamento da reação foram temperatura de operação, vazão de entrada da matéria-prima no reator e frações de produtos convertidos. Foram propostos 3 mecanismos baseados em agrupamentos de compostos. Foram analisados o valor da função objetivo e os gráficos comparativos entre os rendimentos – experimental e calculado – e com base nessas informações, definido o melhor modelo cinético para representação do processo.

## **1. INTRODUÇÃO**

A preocupação crescente com o meio ambiente fez com que os esforços em busca de tecnologias limpas e combustíveis renováveis aumentassem exponencialmente nos últimos anos. Neste cenário, o craqueamento térmico de resíduos entra como uma alternativa para reduzir o volume de resíduos gerados, ao mesmo tempo em que se pode através deles, gerar energia.

Como as reações de craqueamento térmico envolvem várias reações simultâneas para cada espécie química presente, os modelos matemáticos para estas reações envolvem muitas variáveis. Uma estratégia que pode ser aplicada aos estudos com o objetivo de reduzir estas variáveis é o *lumping* (agrupamento de espécies químicas), que consiste em agrupar variáveis segundo uma função linear ou não-linear. Geralmente, cada *lump* do modelo cinético descreve uma fração de hidrocarbonetos distinta resultante da reação de craqueamento térmico e de seu mecanismo cinético particular.

Sadhukhan *et al.* (2011) estudaram a pirólise de partículas de madeira e desenvolveram um modelo matemático transiente para este processo. Foram realizados estudos de simulação para

analisar o efeito de temperatura e volume/tamanho de partícula sobre o tempo total de pirólise e produção final de carvão. Os autores propuseram um modelo cinético composto por reações primárias e secundárias, de três e dois *lumps*, que apresentou um resultado satisfatório para este processo.

Zonta (2011) realizou um estudo do craqueamento térmico de resíduos gordurosos em um reator tubular, utilizando óleo de fritura como matéria-prima, objetivando a determinação de um modelo cinético para esta reação. Os mecanismos cinéticos propostos neste trabalho para a reação de craqueamento térmico de triglicerídeos são compostos por 4 *lumpse* apresentaram boa concordância com os resultados experimentais, descrevendo as rotas reacionais do processo.

A determinação de modelos cinéticos para o processo de craqueamento térmico é de extrema importância para o desenvolvimento de abordagens experimentais baseadas em simulações numéricas, possibilitando assim estudos sobre a ampliação de escala do processo.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O reator pirolítico utilizado para obtenção dos dados experimentais é um reator do tipo rosca helicoidal. Ele consiste num tubo cilíndrico com uma rosca sem fim e é operado em regime contínuo em condição de estado estacionário. Para efeito de estudo cinético, foi considerado como sendo um reator PFR (*plug flow reactor*). Um esquema do reator utilizado pode ser visto na Figura 1.

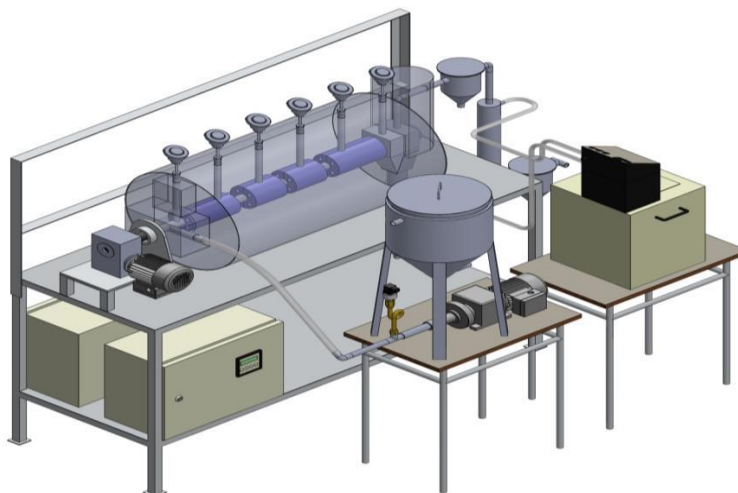


Figura 1 – Reator pirolítico de rosca em escala de bancada.

O material utilizado no craqueamento térmico era constituído basicamente de óleo de fritura (biomassa). Foram definidas três temperaturas de craqueamento (500, 525 e 550°C) e para cada temperatura 10 vazões diferentes de alimentação de biomassa, resultando em tempos espaciais distintos. As vazões operadas em cada experimento ficaram em torno de 120 g/h para a menor vazão e

500 g/h para a maior vazão. Foram realizados 10 experimentos em cada temperatura, totalizando 30 experimentos, com triplicata conduzida nas mesmas condições dos experimentos originais, totalizando 90 experimentos.

Para fechamento do balanço de massa, quantificar o bio-gás gerado no processo se fez necessário. Essa quantificação foi feita em função da vazão volumétrica e da composição do bio-gás obtido no craqueamento do óleo de fritura. A fim de se obter essas composições, foram realizados ensaios de cromatografia gasosa. A quantificação do coque gerado no craqueamento é resultado da diferença entre a biomassa inicial, o bio-óleo e o bio-gás (produtos). De posse destes dados, pôde-se então realizar as simulações numéricas dos modelos cinéticos propostos. As Tabelas 1 e 2 trazem a média do tempo espacial e dos rendimentos mássicos nas três temperaturas em que foram realizados os experimentos, onde  $\tau$  representa o tempo espacial, XBO a fração mássica de borra oleosa (biomassa não convertida), XL a de líquido, XG a de bio-gás e XC a de coque.

Tabela 1 – Rendimento mássico dos produtos a 500, 525 e 550 °C.

500 °C					525 °C					550 °C				
$\tau$ (min)	XBO	XL	XG	XC	$\tau$ (min)	XBO	XL	XG	XC	$\tau$ (min)	XBO	XL	XG	XC
27,89	0,31	0,53	0,10	0,06	28,42	0,21	0,63	0,13	0,03	27,72	0,17	0,59	0,21	0,03
31,61	0,30	0,53	0,10	0,06	31,43	0,20	0,64	0,14	0,02	31,81	0,16	0,59	0,21	0,05
38,05	0,40	0,44	0,14	0,03	37,36	0,19	0,63	0,13	0,04	38,62	0,14	0,59	0,21	0,07
41,55	0,38	0,44	0,13	0,05	40,82	0,18	0,61	0,14	0,07	41,96	0,14	0,60	0,24	0,02
47,72	0,37	0,45	0,13	0,05	46,46	0,16	0,63	0,15	0,06	48,67	0,12	0,60	0,23	0,05
54,41	0,23	0,58	0,14	0,05	54,42	0,15	0,63	0,16	0,07	51,33	0,11	0,60	0,25	0,04
61,01	0,21	0,59	0,14	0,06	62,00	0,15	0,62	0,20	0,04	61,38	0,11	0,59	0,27	0,03
72,80	0,19	0,60	0,15	0,06	73,73	0,11	0,66	0,18	0,05	73,00	0,09	0,59	0,29	0,03
106,21	0,18	0,62	0,17	0,03	109,30	0,12	0,61	0,23	0,04	103,67	0,07	0,57	0,32	0,04

Três propostas de mecanismos cinéticos com 4 *lumps* foram feitas para a reação de craqueamento térmico do óleo de fritura, a fim de avaliar qual configuração representaria melhor o processo. Foi analisada a influência de duas variáveis de processo (a temperatura de reação e a vazão de biomassa) e, em posse da solução dos modelos cinéticos, determinaram-se quais os mecanismos tiveram uma melhor aproximação do problema físico em questão. A Figura 2 traz as propostas de mecanismos para esta reação de craqueamento térmico, onde B se trata da biomassa, L é a fração líquida, G a fração gasosa, e C representa o coque.

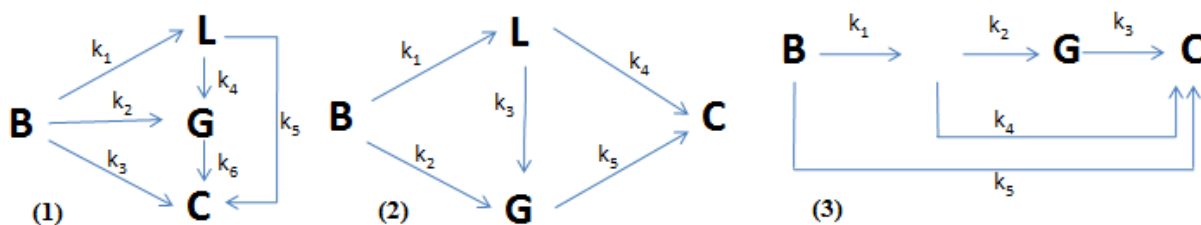


Figura 2 – Proposta de mecanismos para a reação de craqueamento térmico do óleo de fritura.

Para a comparação dos dados numéricos e experimentais, um parâmetro que pode ser utilizado para qualificar o ajuste numérico é o valor da função objetiva, que é definida como o somatório do quadrado dos erros entre valores simulados e valores experimentais. A diferença entre estes dados deve ser a menor possível. Os dados numéricos e experimentais que foram ajustados têm como base a fração mássica dos produtos do craqueamento térmico, com auxílio dos balanços de massa e análises cromatográficas. O método de regressão utilizado neste estudo foi o *Complex*(BOX, 1965), que tem como objetivo a busca direta do ponto ótimo (de máximo ou mínimo) de uma função objetiva com  $n$  variáveis. Sendo um modelo cinético relacionam-se os parâmetros da cinética química da reação.

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas as regressões para os três mecanismos propostos (Figuras 3, 4 e 5), nas três temperaturas trabalhadas experimentalmente. Pela comparação da função objetivo, e também pela linearização dos parâmetros de velocidade da reação obtidos, pôde-se determinar qual mecanismo e qual temperatura de trabalho se adequaram melhor ao processo de craqueamento térmico do óleo de fritura. Os melhores resultados foram para o mecanismo 2, composto de 4 *lumps* a cinco parâmetros. Podem-se perceber alguns pontos fora da curva, mas todos mantiveram a tendência esperada.

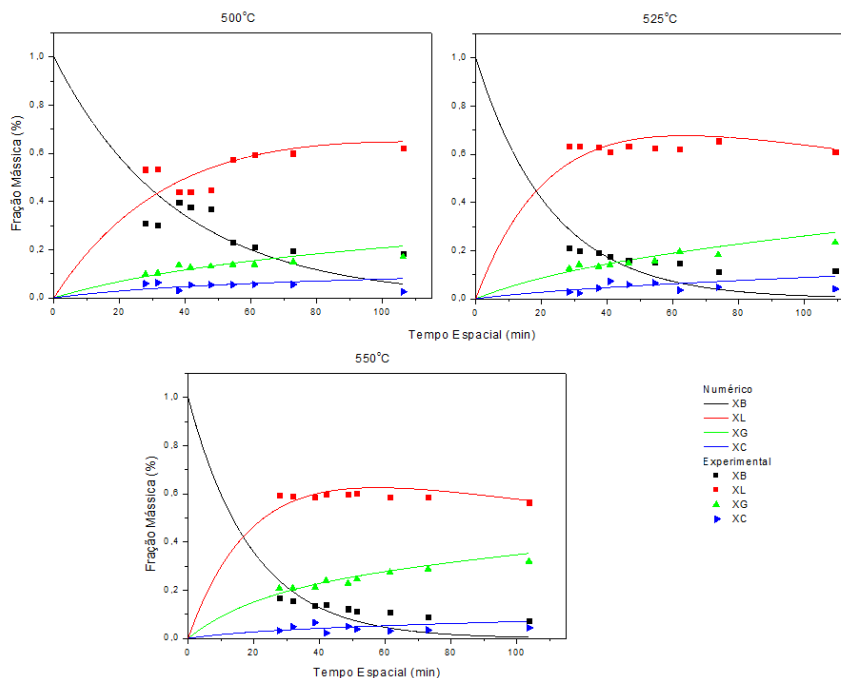


Figura 3 –Comparação da regressão de dados numéricos e experimentais do mecanismo 1.

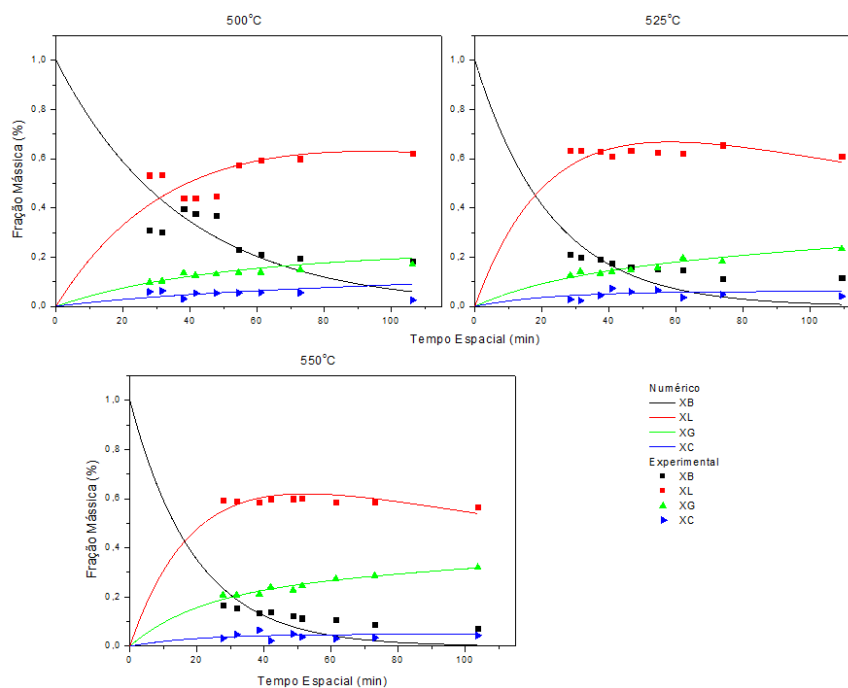


Figura 4 – Comparação da regressão de dados numéricos e experimentais do mecanismo 2.

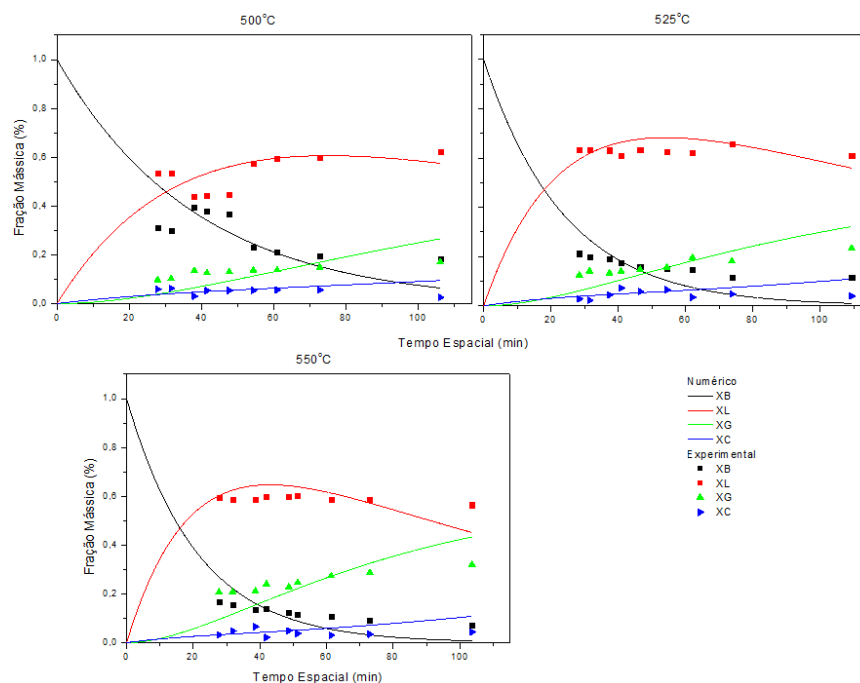


Figura 5 – Comparação da regressão de dados numéricos e experimentais do mecanismo 3.

Confrontando-se os valores numéricos com os obtidos experimentalmente pode-se fazer a avaliação da regressão (Figura 6). Quanto mais próximos do eixo diagonal, mais próximos serão os valores calculados dos experimentais. Verifica-se através dela então, que os pontos ficaram razoavelmente próximos entre si, para todas as frações (*lumps*), o que significa que a regressão foi satisfatória, e que os modelos representam de forma positiva a reação estudada, em especial o mecanismo 2.

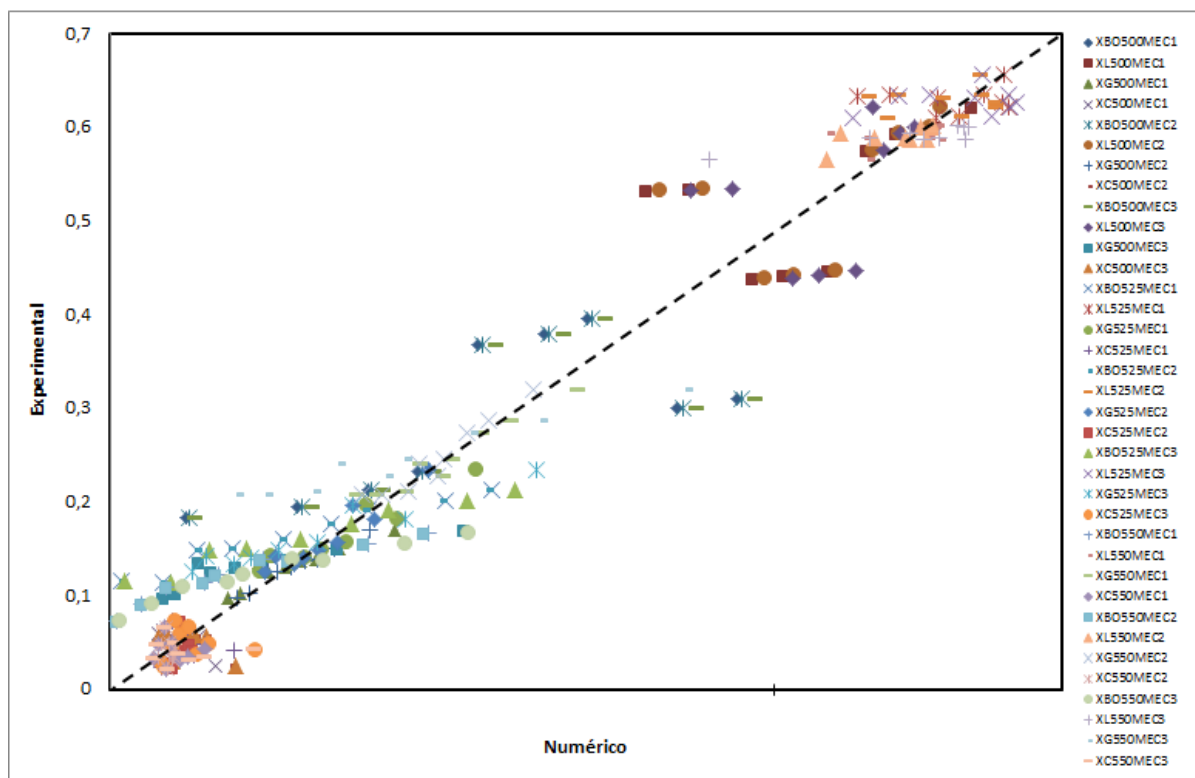


Figura 4 – Comparação entre dados numéricos e experimentais.

Com os dados obtidos na regressão, através da equação de Arrhenius linearizada (Equação 1) obtiveram-se os parâmetros que levam ao cálculo da energia de ativação.

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln k_o \quad (1)$$

Da regressão se obtiveram os dados expressos na Tabela 1. O valor da função objetivo foi o menor dentre todos os mecanismos estudados, em especial neste mecanismo 2 a 525°C. Para todos os mecanismos estudados, houve pontos acima e abaixo da curva obtida numericamente, mas todos os pontos mantiveram a tendência esperada. O modelo 2 foi o que melhor representou o processo.

Tabela 3 – Dados obtidos a partir da regressão pelo Método *Complex*

Constante da Taxa	Temperatura (°C)								
	500			525			550		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>k<sub>1</sub></b>	2,11E-02	2,20E-02	2,40E-02	3,67E-02	3,79E-02	3,96E-02	4,27E-02	4,42E-02	4,99E-02
<b>k<sub>2</sub></b>	4,01E-03	4,59E-03	5,67E-03	5,46E-03	6,26E-03	6,07E-03	1,09E-02	1,19E-02	1,04E-02
<b>k<sub>3</sub></b>	1,77E-03	1,25E-03	2,21E-03	2,69E-03	1,61E-03	3,31E-03	3,97E-03	1,84E-03	3,47E-03
<b>k<sub>4</sub></b>	1,55E-03	1,68E-03	1,92E-05	2,49E-03	2,69E-03	1,46E-06	2,91E-03	3,61E-03	5,67E-07
<b>k<sub>5</sub></b>	1,87E-04	2,24E-05	1,84E-03	8,24E-04	3,15E-05	2,23E-03	4,85E-03	5,71E-05	2,76E-03
<b>k<sub>6</sub></b>	6,02E-04			9,11E-04			1,94E-03		
<b>Função Objetiva</b>	<b>1,02E-01</b>	<b>1,21E-01</b>	<b>1,49E-01</b>	<b>5,98E-02</b>	<b>5,13E-02</b>	<b>8,17E-02</b>	<b>4,68E-02</b>	<b>3,18E-02</b>	<b>1,03E-01</b>
<b>Nº de Iterações</b>	389	381	417	592	356	497	536	398	405

Através destes dados pôde-se aplicar a Equação 1 para a obtenção dos valores das energias de ativação para a reação de primeira ordem dos mecanismos 1, 2 e 3. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2. Os valores de R<sup>2</sup> mostram que a linearização foi satisfatória, confirmando mais uma vez, que os modelos cinéticos propostos representam bem o processo estudado, em especial o mecanismo 2.

Tabela 4 – Parâmetros da Equação de Arrhenius para a reação de 1ª ordem.

	Fator pré-exponencial (min <sup>-1</sup> )			R <sup>2</sup>			Ea (J/mol)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>k<sub>01</sub></b>	5,56E+01	1,92E+01	8,14E+01	0,9179	0,9211	0,9672	3,25E+04	2,79E+04	3,36E+04
<b>k<sub>02</sub></b>	2,08E+02	1,44E+02	3,79E+00	0,9412	0,9498	0,8121	4,54E+04	4,33E+04	2,74E+04
<b>k<sub>03</sub></b>	9,40E-01	1,07E+00	3,53E-01	0,999	0,999	0,8478	2,65E+04	2,65E+04	2,09E+04
<b>k<sub>04</sub></b>	1,74E+00	1,25E+00	1,76E-22	0,9358	0,989	0,9464	2,90E+04	2,54E+04	1,65E+05
<b>k<sub>05</sub></b>	5,76E+11	1,67E+00	1,57E-01	0,9938	0,9669	0,9667	1,48E+05	4,26E+04	1,85E+04
<b>k<sub>06</sub></b>	2,05E+02			0,9627			5,32E+04		

## 4. CONCLUSÕES

A comparação entre os três mecanismos propostos identificou que o mecanismo 2, de 4 *lumps*a

cinco parâmetros foi o que melhor representou a reação de craqueamento térmico do óleo de fritura, pois gerou o menor valor de função objetiva, e também apresentou a relação mais próxima entre os valores experimentais e os numéricos, mostrando que esse tipo de abordagem cinética representa satisfatoriamente esse tipo de reação.

## 5. REFERÊNCIAS

BOX, M.J. A comparison of several current optimization methods and the use of transformation in constrained problems. *Comp. Jour. Camb.*. 1965.

SADHUKHAN, A. K.; PARTHAPRATIM, G.; SAHA, R. K. Modelling of pyrolysis of large wood particles. *Bios. Tecn.*, v. 100, n.1, p. 3134-3139, 2009.

ZONTA, G. R. **Craqueamento térmico de resíduos gordurosos:** determinação de um modelo cinético. Universidade Regional de Blumenau – SC. Dissertação de Mestrado. 178 p. 2011.