



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1001608-2 B1

(22) Data do Depósito: 21/05/2010

(45) Data de Concessão: 11/09/2018



(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

(51) Int.Cl.: C07C 68/08; C07C 67/54; C07C 67/02; C10L 1/02; C07C 69/24; C07C 69/003

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

(72) Inventor(es): JOSÉ ANTÔNIO VIDAL VIEIRA; MAURO IURK ROCHA; ROBERTO LOPES CARVALHO; MARCELO VIEIRA ALVES

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/05/2010

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo de produção de bioquerosene de aviação (BioQAV), a partir de ésteres alquílicos de ácidos graxos oriundos de matérias-primas renováveis selecionadas, e a uma composição de querosene de aviação (QAV) contendo o bioquerosene de aviação (BioQAV) assim produzido.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A necessidade de reduzir a dependência do petróleo, cada vez mais escasso e caro, aliada a crescente preocupação mundial em deter a elevação da temperatura do planeta, está levando a humanidade a tomar uma série de providências no sentido de utilizar outros tipos de combustíveis que permitam controlar a emissão de gases que causam o efeito estufa, sem deixar que isto afete negativamente o desenvolvimento da nossa indústria.

A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes geradoras de CO₂, considerado o maior responsável pelo agravamento do efeito estufa. Para controlar tal geração, uma das principais ações mitigantes adotadas mundialmente vem sendo a queima alternativa de combustíveis oriundos de fontes renováveis. Por outro lado, é também de suma importância reduzir o consumo de petróleo e para tanto, avolumam-se as ofertas de combustíveis sintéticos e semi-sintéticos.

A tendência mundial no sentido da utilização de combustíveis não derivados de petróleo, renováveis ou não, começou pelo modal dos transportes terrestres, e chega agora com uma força considerável à indústria aeronáutica.

De acordo com a “International Air Transport Association – IATA”, a aviação mundial é responsável por 2% do volume total das emissões de dióxido de carbono produzido pelo homem.

A IATA, publicou em seu relatório anual (“2009 Report on Alternative Fuels”), que suas associadas assumem o compromisso de chegar a 2017 utilizando 10% de combustíveis alternativos em seu inventário de combustíveis de aviação consumidos anualmente.

5 A legislação da União Européia também acaba de enquadrar a aviação na “EU Emission Trading Scheme (ETS)”, através da “Directive EC/2008/101”, visando a prepará-las para atender às exigências da diretiva.

A “European Commission (EC)” desenvolveu um trabalho
10 denominado “guidelines for the monitoring and report of aviation activity data” que orienta às aerolíneas que estiverem dentro do escopo da diretiva a tomarem, a partir de 01 de janeiro de 2010, uma série de providências no sentido de, monitorar as emissões de CO₂ e controlar o consumo das aeronaves que operam ou que sobrevoam a Europa.

15 A IATA classifica as diversas famílias de combustíveis não derivados do petróleo que possuem propriedades similares ao querosene de aviação (QAv) padrão, como combustíveis de aviação alternativos (“Alternative Jet Fuels – AJF”).

Os “AJF” podem ser derivados de materiais biológicos assim como o
20 carvão e o gás natural. A maioria dos “AJF” pode ser categorizada como querosenes parafínicos sintéticos (“Synthetic Paraffinic Kerosene - SPK”) e se tais “SPK” forem derivados de outras biomassas que não o carvão ou o gás natural, são categorizados como bio-SPK.

Os hidrocarbonetos sintéticos (“Synthetic Hydrocarbons”) são
25 combustíveis sintéticos que não se limitam à faixa do querosene e podem ser produzidos a partir da liquefação do carvão (“Coal-to-Liquid – CTL”), da liquefação do gás (“Gas-to-Liquid” – GTL”) ou pela liquefação de biomassa (“Biomass-to-Liquid – BTL”) pelo processo Fisher Tropsch (FT). São genericamente denominados de “XTL”, ou combustíveis produzidos por
30 liquefação de qualquer uma dessas citadas matérias primas pelo processo

FT, e são considerados como variantes de “SPK”.

Ao invés de ser submetido ao processo de FT um óleo natural pode ser pirolisado (craqueamento térmico de carvão, gás natural ou biomassa) e ter os oxigênios de suas moléculas removidos para gerar um combustível líquido de propriedades similares às do querosene. Estes produtos são chamados de óleos hidrodeoxigenados (“Hydrodeoxygenated Oil – HDO”) e como não são parafínicos, não são considerados como variantes dos “SPK”.

Outra prática comum de produção de biocombustíveis é a utilização dos óleos vegetais extraídos de sementes, como a soja e a canola. Esses óleos vegetais são craqueados termicamente e depois aprimorados quimicamente pela adição de hidrogênio por um processo de hidrotatamento. A fração de querosene destes produtos é chamada de querosene de aviação hidrotatado renovável (“Hydrotreated Renewable Jet Fuel” – HRJ), outra variedade de “SPK”.

Os óleos vegetais simplesmente hidrotratados para produção de diesel, que usualmente não atingem a qualidade necessária à produção de querosene de aviação, são chamados de óleos vegetais hidrotratados (“Hydrotreated Vegetable Oils – HVO”).

Há ainda outra categoria de “AJF”, que não está contemplada na atual classificação da IATA, talvez até porque até hoje somente tenha sido usada para produzir biodiesel e não bioquerosene (bio-SPK), que é a categoria dos ésteres alquílicos de ácidos graxos.

O processo de produção dos ésteres alquílicos de ácidos graxos por transesterificação catalisada, de óleos de origem natural, que já é de domínio público no que tange à produção de biodiesel, ainda precisa ser aprimorado para se adequar à produção de um bioquerosene de aviação acabado.

O fracionamento a vácuo de hidrocarbonetos é um processo de refino utilizado quando se quer obter produtos destilados mais leves, com

um mínimo de craqueamento térmico das frações pesadas residuais. Vale mencionar que nenhum destes combustíveis de aviação alternativos citados até aqui recebeu a certificação de fabricantes de aeronaves para ser usado puro. Todos os produtos foram usados em misturas com o
5 querosene de aviação convencional, havendo registro de que a quantidade máxima utilizada foi na concentração de 50% em volume de um querosene parafínico sintético com um querosene de aviação convencional.

Ou seja, tudo que se utilizou até agora foram querosenes de aviação semi-sintéticos e tal utilização, em condições efetivas de voo, somente foi
10 possível depois da criação da especificação ASTM D7566, "Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons", já mundialmente adotada na certificação destes tipos de produtos.

TÉCNICA RELACIONADA

15 Conforme se mencionou anteriormente, nem mesmo a IATA listou em sua classificação genérica de combustíveis de aviação alternativos a citada família de compostos químicos de origem natural.

Tudo o que se encontra reportado no atual estado da técnica diz respeito à utilização desses ésteres alquílicos de ácidos graxos como
20 biodiesel, ou na produção de hidrocarbonetos pela rota de hidrotreatamento (HVO) direcionados a outras aplicações. Isto porque os produtos gerados por essas duas rotas não permitem a incorporação direta de um HVO a um querosene de aviação comercial (QAV-1), pois tais HVO's não atendem a algumas especificações importantes do QAV-1, principalmente quanto ao
25 ponto de congelamento, medido pelo método ASTM D2386, que tem de ser inferior a -47°C . Além disto, esses processos não podem ser aplicados a qualquer tipo de óleo ou gordura natural, sob pena de o produto final nem sequer se enquadrar na faixa de destilação do QAV.

O documento de patente WO 2009/018390, por exemplo, ensina um
30 processo de produção de biodiesel que engloba uma etapa inicial de

destilação a vácuo de determinados ácidos graxos produzidos a partir de óleos vegetais, seguida de um processo de esterificação dos ácidos graxos pré-destilados. Ou seja, o documento ensina um processo que primeiro purifica os ácidos graxos para depois transformá-los em ésteres para serem usados como biodiesel. Portanto, a técnica ainda precisa de adaptações para que possa ser empregada em processo de obtenção de um bioquerosene de aviação partindo de óleos vegetais, que são muito mais abundantes na natureza do que os respectivos ácidos graxos.

O objetivo da presente invenção é desenvolver um processo de obtenção de BIOQAV, capaz de transformar óleos de origem renovável em um produto que, ao ser adicionado a um QAV convencional, de origem mineral, dê origem a uma composição que se mantenha enquadrada nas especificações nacionais e internacionais, aceitas para a certificação do produto final, como querosene de aviação.

Daqui por diante, por questões de simplificação, o bioquerosene de aviação passa a ser denominado de BIOQAV-100.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo de obtenção de bioquerosene de aviação e a uma composição de querosene de aviação contendo o bioquerosene de aviação assim produzido. O processo consiste em simultaneamente combinar três condições básicas: seleção de matéria-prima; condições de processamento; e controle de determinadas características do produto.

Para atender às exigências do processo a matéria prima para produção do biodiesel é selecionada entre óleos leves de origem vegetal ricos em glicerídeos contendo ácidos graxos com cadeias de seis a quatorze átomos de carbono.

A matéria prima selecionada é então submetida a um processo de transesterificação, sob condições ajustadas para gerar um produto com acidez e teor de glicerina total abaixo dos limites máximos da

especificação de biodiesel. Após a transesterificação, a carga de biodiesel, devidamente “sobre especificada” em termos de teor de água, teor de glicerina total e índice de acidez, é então submetida a um fracionamento a vácuo, sob condições controladas.

5 As condições operacionais usadas durante o processo de fracionamento são ajustadas de tal forma que a fração pesada retida no fundo da torre de fracionamento, atenda às especificações definidas para um biodiesel acabado, e, a fração leve, que é o bioquerosene de aviação (BIOQAV-100), apresente propriedades compatíveis com as estabelecidas para um querosene de aviação obtido de petróleos comerciais.

10 O controle das condições do processo de fracionamento a vácuo da presente invenção garante obter um produto com ponto de congelamento inferior a -10°C na fração leve destilada, permitindo uma utilização de até 20% em peso, na formulação de um bioquerosene de aviação (BIOQAV-1) semi-sintético acabado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Na primeira etapa do processo de produção de BIOQAV-100, uma matéria-prima de origem renovável, que pode ser um óleo vegetal leve, rico em glicerídeos contendo de seis a quatorze átomos de carbono na cadeia dos ácidos graxos, selecionado de um grupo que compreende, dentre outros, os óleos de coco, babaçu, palmiste, ouricuri, ou misturas dos mesmos em qualquer proporção, é submetida a um processo de transesterificação adaptado a partir dos processos conhecidos de produção de biodiesel. Este processo de transesterificação pode ser conduzido em uma, duas ou mais etapas, em reatores contínuos ou batelada.

25 O sistema de reação deve ser dimensionado para sobre especificar o biodiesel resultante da transesterificação, no tocante aos teores de mono, di e triglicerídeos, teor de água e principalmente quanto ao índice de acidez, de modo que, mesmo após a retirada da fração de

ésteres leves que irão compor o BIOQAV-100, o produto final ainda atenda às especificações de biodiesel. Após cada etapa de reação deve haver uma etapa de separação da fase glicerina formada. Em especial, a separação da fase glicerina produzida na segunda etapa de reação deve ser a mais eficiente possível, para minimizar ou evitar o uso de ácido para neutralização da fase de obtenção do biodiesel. Essa última etapa de separação pode ser através de centrífuga, sistemas coalescedores ou mesmo sistemas de decantação gravitacional projetados para operar com alta eficiência de separação. Idealmente, o índice de acidez do biodiesel antes da remoção da fração de ésteres leves, deve ser inferior a 0,07 mg KOH/g de amostra.

A fase biodiesel, após separação da glicerina, é encaminhada para um sistema de purificação, visando remoção do excesso de álcool, catalisador residual, sabões e outros contaminantes.

O sistema de purificação pode ser do tipo lavagem com água desmineralizada/secagem, adsorção com resinas ou qualquer outro tipo de adsorvente, vaporização/destilação à vácuo do biodiesel e separação da fase líquida contendo as impurezas, ou combinação desses processos, incluindo outras etapas como resfriamento para cristalização de impurezas e filtração ou centrifugação das impurezas.

De um modo geral, qualquer que seja o processo adotado, ele deve reduzir as impurezas da carga para valores abaixo dos valores especificados para biodiesel. Essa folga deve ser suficiente para compensar o aumento de concentração decorrente da remoção da fração de ésteres leves. Logo, o grau de severidade da transesterificação e da purificação deve aumentar com o aumento da produção da fração de BIOQAV-100.

Em uma segunda etapa o biodiesel produzido é encaminhado para um determinado estágio de uma torre de destilação á vácuo onde ocorre o fracionamento dos ésteres alquílicos, separando-se a fração

constituída por derivados de ácidos graxos de 6 a 14 átomos de carbono que sai pelo topo. Parte da fração condensada retorna para o primeiro estágio da torre de destilação (topo) como refluxo e o restante é recolhido no tanque de BIOQAV-100.

5 O produto de fundo, constituído pela fração de ésteres alquílicos, derivados de ácidos graxos de cadeia contendo mais de 14 átomos de carbono e parte dos ésteres láuricos (12 átomos de carbono) sai pelo fundo da torre de destilação.

As condições ideais de operação da torre de destilação:
10 temperatura, pressão, razão de refluxo e número de estágios de fracionamento, variam em função da matéria prima selecionada, bem como o rendimento desejado em BIOQAV do processo.

A pressão absoluta no fundo da torre de destilação deve ser baixa o suficiente para que a torre opere em temperaturas abaixo da condição
15 de degradação dos ésteres alquílicos leves, de cadeia carbônica contendo de 6 a 14 átomos, evitando-se assim a acidificação dos produtos. Para isso o controle de pressão no topo da torre é mantido abaixo de 100 mmHg, preferivelmente entre 1 e 20 mmHg.

O controle de temperatura ao longo da torre de destilação é
20 ajustado para que o fracionamento especifique o produto de topo com um ponto de congelamento inferior a -10°C , preferencialmente igual ou abaixo de -13°C .

Quanto menor o ponto de congelamento maior o teor de BIOQAV-100 que pode ser incorporado ao QAV, em contrapartida, menor o
25 rendimento do processo em BIOQAV-100. Isso significa que os ésteres preferenciais para produção de BIOQAV-100 são os derivados dos ácidos cáprico, caprílico e capróico.

Os ésteres do ácido láurico também podem estar presentes, porém, em teores limitados, preferencialmente abaixo de 30%, pois quanto maior
30 o teor dos ésteres de ácido láurico, no BIOQAV-100 maior o ponto de

congelamento. Dessa forma, o projeto da torre de destilação a vácuo deve contemplar um número de estágios de fracionamento que minimize as perdas de ésteres derivados do ácido cáprico pelo fundo da torre.

5 O fracionamento deve ser feito preferivelmente em colunas de fracionamento capazes de operar em regime contínuo, promovendo baixos tempos de residência da carga na coluna. Alternativamente, também podem ser usadas operações em batelada, desde que seja minimizado o tempo de residência.

10 Se a acidez do produto de fundo não estiver enquadrada nas especificações do biodiesel, devido à degradação durante o fracionamento ou porque o processo de transesterificação e purificação não atingiram a “sobre especificação” necessária para compensar o efeito da concentração decorrente da remoção da fração leve, o produto é encaminhado para uma seção de neutralização.

15 Na seção de neutralização o produto é misturado com solução alcalina, preferencialmente solução de hidróxido de sódio, com concentração que pode variar entre 5% m/m a 50% m/m, para reduzir o índice de acidez abaixo de 0,5 mg KOH/g ou o valor estabelecido pela especificação regional exigida. Alternativamente, o produto pode ser
20 enviado para um reator de mistura, sob temperatura entre 20°C e 100°C, com tempo de residência entre 1 e 30 minutos, ou torre de lavagem cáustica ou reator de leito fixo alcalino. O produto neutralizado segue então para uma ou mais etapas de lavagem com água desmineralizada, preferencialmente em contracorrente, sob temperatura entre 20°C e
25 100°C, seguida de decantação, para remoção dos sabões e do excesso do agente alcalino usado na neutralização. Alternativamente, o produto neutralizado pode passar por um separador de borras, gravimétrico ou centrífugo, antes da lavagem, para remoção da borra de neutralização, minimizando o consumo de água desmineralizada. A quantidade de água
30 e número de etapas de lavagem/neutralização é dimensionada de modo

a reduzir o teor de sódio somado ao teor de potássio até o valor estabelecido pela especificação de biodiesel, normalmente abaixo de 5 ppm. O produto segue então para o secador de biodiesel, onde se dá a vaporização e remoção da água, sob temperatura entre 60°C e 120°C e
5 vácuo (pressão absoluta entre 200 e 1 mmHg).

As condições ideais de temperatura e pressão da secagem devem ser estabelecidas de acordo com o tipo de óleo vegetal usado como carga, de modo que não haja perda de BIOQAV por vaporização. Alternativamente, após separação da borra de neutralização, os sabões
10 residuais podem ser adsorvidos com sílica gel seguindo-se a secagem e filtração do produto, em filtro de terra de diatomácea ou equivalente.

Ainda alternativamente, os sabões residuais também podem ser adsorvidos em leito de resina de troca iônica.

Da mesma forma, se o produto de topo da destilação à vácuo
15 apresentar acidez incompatível com o valor final de 0,015 mg KOH/g na mistura de BIOQAV-100 com o QAV, o produto de topo deve ser submetido ao mesmo tipo de neutralização descrito anteriormente para o produto de fundo.

Em óleos com altos teores de ácido láurico, tais como o óleo de
20 babaçu, de palmiste, de ouricuri, a presente invenção contempla a alternativa de produção de uma corrente intermediária, concentrada em éster do ácido láurico, mediante introdução, na coluna de destilação, de um prato de retirada intermediária. A produção de ésteres do ácido láurico, dependendo das condições de logística da planta e de mercado,
25 agrega valor aos produtos, contribuindo para melhoria da rentabilidade do processo.

EXEMPLO

O exemplo apresentado a seguir tem por objetivo ilustrar uma forma de concretização do invento, assim como comprovar sua possível aplicabi-
30 lidade prática, não constituindo qualquer forma de limitação da invenção.

Utiliza-se como matéria-prima da etapa de transesterificação uma carga de óleo de babaçu. Esse óleo é transferido para um reator de mistura, junto com metanol e um catalisador alcalino, podendo ser escolhido dentre: o etóxido de sódio ou de potássio, o metóxido de sódio ou de potássio, o hidróxido de sódio ou de potássio. A mistura é posta para reagir durante 60 minutos, na temperatura de 60°C. Ao final do tempo de reação a mistura é transferida para um decantador, onde permanece decantando durante duas horas. Ao final do tempo de decantação, a fase pesada, rica em glicerina, é retirada pelo fundo do decantador. Em seguida a fase leve, rica em biodiesel, é transferida de volta ao reator, junto com nova carga de metanol e catalisador alcalino. O procedimento de reação e decantação é repetido mais uma vez, gerando uma fase leve de biodiesel bruto. Esse biodiesel é transferido para um vaso de lavagem, junto a uma carga de água desmineralizada, na proporção que pode variar na faixa de 5 a 50 partes de biodiesel para uma parte de água. O agitador do vaso de lavagem é acionado durante 5 minutos, para proceder a extração dos contaminantes, principalmente, sabões, excesso de metanol e catalisador residual. Após 5 minutos a mistura é transferida para um decantador, onde permanece decantando durante duas horas. Ao final do tempo de decantação, a fase aquosa é retirada pelo fundo do decantador. Em seguida o biodiesel, é transferido de volta para o vaso de lavagem, junto com nova carga de água desmineralizada. O procedimento de lavagem é repetido mais uma vez, gerando uma fase leve de biodiesel úmido. A fase aquosa da segunda lavagem é reservada para ser usada como água da primeira etapa de lavagem do biodiesel produzido na batelada seguinte. O biodiesel úmido é então transferido para um secador, onde é aquecido até 80°C sob pressão absoluta inferior a 730 mmHg, para redução do teor de água até um valor inferior a 500 ppm.

O procedimento de transesterificação do óleo de babaçu é repetido inúmeras vezes até acumular volume suficiente para processamento no

sistema de destilação a vácuo. Não há porém a etapa de filtração para polimento do biodiesel, razão pela qual o produto não atende a especificação nacional no tocante aos contaminantes. Além disso, devido ao tempo de espera para início da etapa de destilação a vácuo, o biodiesel absorve umidade do ar. Sendo assim, com exceção dos itens contaminação e umidade, os ésteres metílicos produzidos na etapa de transesterificação, se enquadram na especificação brasileira de biodiesel (Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008), conforme mostram os resultados apresentados na Tabela 1 mais adiante.

10 O biodiesel produzido é submetido a uma série de destilações experimentais em laboratório para definir as condições adotadas em uma corrida experimental em unidade semi-industrial de fracionamento a vácuo, também convencional.

15 A temperatura do vaso de carga fica em torno dos 50°C e o pré-aquecedor eleva a temperatura do biodiesel para a faixa entre 125°C a 135°C, com o objetivo de contribuir para a separação das frações no topo da coluna de fracionamento.

A unidade opera sob vácuo de 1 mmHg a 10 mmHg e a temperatura no topo da coluna é mantida na faixa de 80°C a 110°C.

20 A coluna de retificação da unidade utilizada, que possui de 14 a 18 estágios de equilíbrio constituídos por recheio estruturado, recebe calor através de um conjunto de resistências localizadas no fundo da mesma ("reboiler") que levam a carga a atingir uma temperatura da ordem de 170°C . A unidade é operada à vácuo, para evitar temperaturas muito altas na seção de fundo e assim, minimizar a degradação do produto com elevação da acidez.

25 Dependendo da estabilidade da operação da unidade de fracionamento, o refluxo pode variar na faixa de 5:1 a 7:1 em termos de volume de líquido retornando para a coluna. O refluxo é normalmente controlado através da manipulação da abertura da válvula de controle que

30

ajusta a vazão de bioquerosene requerida para retornar á coluna de fracionamento.

TABELA 1			
CARACTERÍSTICAS		Res. ANP nº7	Biodiesel carga
Aspecto (visual)		LII	Clara e límpida
Volatilidade	Densidade a 15°C (ASTM D4052), kg/m ³	850 a 890	871,1
	Ponto de Fulgor (ASTM D93), °C	100 mín.	115,0
Fluidez	Viscosidade a 40°C (ASTM D445), cSt	3,0 a 6,0	2,914
	Ponto de entupimento de filtro a frio (ASTM D6371), °C	(a)	-7
Composição	Teor de ésteres (CENPES), % peso	96,5 mín.	98,74
	Enxofre total (ASTM D5453), mg/kg	50 máx.	5,4
Combustão	Resíduo de carbono dos 100% destilados (ASTM D4530), % peso	0,05 máx.	(b)
	Número de cetano (ASTM D6890)	anotar	(b)
	Cinzas sulfatadas (ASTM D874), % peso	0,02 máx.	0,0003
Corrosão	Corrosividade ao cobre, 3h, 50°C (ASTM D130)	1 máx.	1A
Contaminantes	Água e sedimentos (ASTM D2709), % vol.	-	0,10
	Água por Karl Fisher (ASTM D6304), mg/kg	500	550
	Sódio + Potássio (EN 14108/14109), mg/kg	5 máx.	< 1,0; < 1,0
	Cálcio + Magnésio (EN 14538), mg/kg	5 máx.	< 1,0; < 1,0
	Fósforo (Plasma – CENPES), mg/kg	10 máx.	< 1,0
	Glicerina livre (ASTM D6584), % peso	0,02 máx.	< 0,01
	Glicerina total (AOCS modificado), % peso	0,25 máx.	0,134
	Monoglicerídeos (ASTM D6584), % peso	anotar	0,58
	Diglicerídeos (ASTM D6584), % peso	anotar	0,11
	Triglicerídeos (ASTM D6584), % peso	anotar	0,06
	Metanol ou Etanol (CENPES), % peso	0,2 máx.	< 0,01
	Contaminação total (EN 12662), mg/kg	24 máx.	72,6
Índice de acidez (ASTM D664), mg KOH/g		0,5 máx.	0,06
Índice de iodo (EN 14111), g/100g		anotar	20
Estabilidade a oxidação a 110°C (EN 14112), h		6 mín.	18,7
<p>LII – límpido e isento de impurezas;</p> <p>(a) a mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.</p> <p>(b) os resultados obtidos encontram-se fora da faixa compreendida pelo método.</p>			

O produto de fundo, após sair da coluna de destilação, é imediatamente resfriado, no caso do experimento, para 25°C a 30°C.

Tanto o vaso de coleta de produto de topo quanto o de fundo operam sob pressão atmosférica.

- 5 O produto de topo da torre de destilação deve, preferencialmente, possuir ponto de congelamento inferior a -10°C, preferencialmente abaixo de -13°C. Depois de alguns ajustes promovidos durante a fase de pré-operação da unidade são utilizadas as condições de operação apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2	
Corrida 15	Condições Operacionais
Carga	Biodiesel de Babaçu
Pressão, mmHg	10
Temperatura no topo da coluna de fracionamento, °C	80 a 120
Temperatura no fundo da coluna de fracionamento, °C	161 a 165
Número de estágios de equilíbrio	14 a 18
Razão de refluxo	de 5:1 a 7:1

- 10 Na unidade semi-industrial um biodiesel de babaçu é carregado no vaso de carga da unidade. A bomba de carga opera com uma vazão média 2 l/h. A temperatura da carga de biodiesel, no vaso de carga, fica em torno dos 50°C, e no pré-aquecedor a temperatura é mantida na faixa dos 125°C a 135°C, com o objetivo de contribuir para a separação das
- 15 frações no topo da coluna de fracionamento.

A unidade opera sob vácuo de 10 mmHg e a temperatura no topo da coluna é estritamente controlada na faixa de 80°C a 120°C por intermédio de refluxo externo do bioquerosene, que varia numa faixa de 5:1 a 7:1.

- 20 A temperatura no fundo da coluna de fracionamento é mantida em torno de 165°C. O nível da carga, no fundo da coluna de fracionamento, é mantido estável por intermédio de um sistema de vasos comunicantes e é mantida sempre submersa a bomba de recolhimento de fundo.

O biodiesel “pesado” é removido do vaso de coleta de produto de fundo à temperatura ambiente. Tanto o vaso de coleta de produto de topo quanto o de fundo operaram sob pressão atmosférica.

Os resultados médios obtidos durante o acompanhamento da produção do bioquerosene de aviação estão apresentados na Tabela 3.

<u>TABELA 3</u>	
ENSAIOS	RESULTADOS
Ponto de congelamento (ASTM D2386), °C	-18
Índice de acidez (ASTM D664), mgKOH/g	0,024
Densidade a 20 °C/4 °C (ASTM D4052), kg/m ³	0,8735

As Tabelas 4, 5, e 6 a seguir apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para o biodiesel “pesado”, para um querosene de aviação comercial (QAV-1) e para uma composição de bioquerosene de aviação semi-sintético (BIOQAV-10) formulada com 10% em peso do bioquerosene de aviação puro (BIOQAV-100) e 90% de QAV-1.

Os resultados obtidos nas Tabelas 4, 5 e 6 indicam que o biodiesel “pesado”, depois de pequenos ajustes, pode ser comercializado diretamente a partir da unidade produtora e que o BIOQAV-10, produzido segundo as condições previstas na presente invenção está em condições de ser submetido a certificações internacionais que regem a comercialização de querosenes de aviação semi-sintéticos, que é hoje o padrão geral de utilização destes tipos de combustíveis no mundo.

<u>TABELA 4</u>		
ENSAIOS	Resolução ANP nº7	Biodiesel pesado
Densidade a 15°C (ASTM D4052), kg/m ³	850 a 890	871,1
Viscosidade a 40°C (ASTM D445), cSt	3,0 a 6,0	3,246
Glicerina livre (ASTM D6584), % peso	0,02 máx.	0,01
Glicerina total (AOCS modificado), % peso	0,25 máx.	0,389
Estabilidade a oxidação a 110°C (EN 14112), h	6 mín.	6,6

TABELA 5

ENSAIOS	Espec. ASTM D1655	QAV-1
Aparência (ASTM D4176)	LIMS (1)	LIMS
Cor Saybolt (ASTM D156)		28
Partículas contaminantes (ASTM D5452), mg/l	1,0 máx.	0,0
Acidez Total (ASTM D3242), mg KOH/g	0,015 máx.	0,01
Aromáticos (ASTM D1319), % volume	25,0 máx.	18,7
Enxofre Total (ASTM D2622), % peso	0,30 máx.	0,005
Enxofre mercaptídico (ASTM D3227), mg/kg	30 máx.	< 2
Temperatura de destilação (ASTM D86)		
- Ponto Inicial de Ebulição, °C		159
- 10% recuperados, °C	205 máx.	173,3
- 50% recuperados, °C	reportar	205,5
- 90% recuperados, °C	reportar	251,9
- Ponto Final de Ebulição, °C	300 máx.	284,2
- Resíduo, % volume	1,5 máx.	1,0
- Perdas, % volume	1,5 máx.	0,8
Densidade a 15°C (ASTM D4052), kg/m ³	775 a 840	813,6
Ponto de Fulgor (ASTM D56), °C	40 mín.	46,5
Viscosidade cinemática @ -20°C (ASTM D445), cSt	8,000 máx.	4,676
Ponto de congelamento (ASTM D2386), °C	-47 máx.	49,5
Poder calorífico inferior (ASTM D4809), MJ/kg	42,8 mín.	42,9
Ponto de Fuligem (ASTM D1322), mm	25,0 mín.	20,0
Ponto de Fuligem (ASTM D1322), mm e	19 mín.	20,0
- Naftalenos (ASTM D1840), % volume	3,00 máx.	2,0
Corrosividade à Prata, 4h @ 50°C (ASTM D4814-04b)	1 máx.	0
Corrosividade ao cobre, 2h @ 100°C (ASTM D130)	1 máx.	1B
JFTOT (ASTM D3241), ΔP @ 260°C, mmHg	25,0 máx.	0,0
- depósito no tubo (visual)	< 3 máx. (2)	< 1
- goma (ASTM D381), mg/100ml	7 máx.	0,5
Tolerância a água (ASTM D1094)	1b Max.	1b
WSIM (combustível sem SDA) (ASTM D3848)	85 máx.	85
Teor de metais (ASTM D3605), µg/kg		
- Na	-	43
- Fe	-	26
- Zn	-	9,4
-Cu	-	< 5
Pb	-	<5
Condutividade elétrica (ASTM D2624), pS/m	50 - 450 (3)	19
Lubricidade BOCLE (ASTM D5001)	0,85 máx. (4)	0,60

Onde:

- (1) claro e brilhante e visualmente livre de água e de material insolúvel na temperatura ambiente;
- (2) o depósito não pode ter depósito de cor anormal ou cor pav;
- (3) limites exigidos no local, hora e temperatura de entrega ao comprador, no caso de o combustível conter aditivo dissipador de cargas elétricas;
- (4) o controle de lubricidade aplica-se apenas a combustíveis contendo mais do que 95% de fração hidroprocessada, sendo que desta fração, no mínimo 20% tenha sido severamente hidroprocessada. O limite é aplicável somente na produção.

TABELA 6

ENSAIOS	Espec. ASTM D1655	BIOQAV-10
Aparência (ASTM D4176)	LIMS (1)	LIMS
Cor Saybolt (ASTM D156)		21
Partículas contaminantes (ASTM D5452), mg/l	1,0 máx.	0,005
Conteúdo de Renováveis (espectrometria de infravermelho (2)), % peso	-	10
Acidez Total (ASTM D3242), mg KOH/g	0,015 máx.	0,011
Aromáticos (ASTM D1319), % volume	25,0 máx.	18,7
Enxofre Total (ASTM D2622), % peso	0,30 máx.	0,00
Enxofre mercaptídico (ASTM D3227), mg/kg	30 máx.	< 2
Temperatura de destilação (ASTM D86)		
- Ponto Inicial de Ebulição, °C	reportar	159
- 10% recuperados, °C	205 máx.	175
- 50% recuperados, °C	reportar	205
- 90% recuperados, °C	reportar	252
- Ponto Final de Ebulição, °C	300 máx.	282
- Resíduo, % volume	1,5 máx.	1,3
- Perdas, % volume	1,5 máx.	0,0
Densidade a 15°C (ASTM D4052), kg/m ³	775 a 840	819,2
Ponto de Fulgor (ASTM D56), °C	40 mín.	47
Viscosidade cinemática @ -20 °C (ASTM D445), cSt	8,000 máx.	4,749
Ponto de congelamento (ASTM D2386), °C	-47 máx.	-47
Poder calorífico inferior (ASTM D4809), MJ/kg	42,8 mín.	41,6
Ponto de Fuligem (ASTM D1322), mm	25,0 mín.	22,0
Ponto de Fuligem (ASTM D1322), mm e	19 mín.	22,0

- Naftalenos (ASTM D1840), % volume	3,00 máx.	1,43
Corrosividade à Prata, 4h @ 50°C (ASTM D4814-04b)	1 máx.	0
Corrosividade ao cobre, 2h @ 100°C (ASTM D130)	1 máx.	1B
JFTOT (ASTM D3241), ΔP @ 260°C, mmHg	25,0 máx.	0,0
- depósito no tubo (visual)	< 3 máx. (3)	< 1
- goma (ASTM D381), mg/100ml	7 máx.	0,5
Tolerância a água (ASTM D1094)	1b Máx.	1b
WSIM (combustível sem SDA) (ASTM D3848)	85 máx.	85
Teor de metais (ASTM D3605) , $\mu g/kg$		
- Na	-	43
- Fe	-	26
- Zn	-	9,4
-Cu	-	< 5
Pb	-	< 5
Condutividade elétrica (ASTM D2624), pS/m	50-450 (3)	19
Lubricidade BOCLE (ASTM D5001)	0,85 máx. (4)	0,49

Onde:

- (1) claro e brilhante e visualmente livre de água e de material insolúvel na temperatura ambiente;
- (2) o depósito não pode ter depósito de cor anormal ou cor pav;
- (3) limites exigidos no local, hora e temperatura de entrega ao comprador, no caso de o combustível conter aditivo dissipador de cargas elétricas;
- (4) o controle de lubricidade aplica-se apenas a combustíveis contendo mais do que 95% de fração hidroprocessada, sendo que desta fração, no mínimo 20% tenha sido severamente hidroprocessada. O limite é aplicável somente na produção.

O BIOQAV-10 produzido neste processo é um produto pronto para ser testado e aprovado dentro do que se considera, no jargão internacional como um produto "Fit for Purpose", ou seja "atende à finalidade a que se destina" e se tornar um substituto ("Drop in") adequado o suficiente para ser utilizado na aviação comercial.

REIVINDICAÇÕES

1- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO, caracterizado por simultaneamente combinar três condições básicas: seleção de matéria-prima; condições de processamento; e controle de determinadas características da qualidade do produto e compreender as seguintes etapas:

- a) produzir uma carga de biodiesel a partir de matéria-prima de origem renovável, que pode ser um óleo vegetal contendo glicerídeos derivados de ácidos graxos de seis a quatorze átomos de carbono em sua cadeia, selecionado de um grupo que compreende, dentre outros, os óleos de coco, babaçu, palmiste, ouricuri, ou misturas dos mesmos em qualquer proporção;
- b) alimentar essa carga de biodiesel, em vaso de carga de uma unidade de fracionamento a vácuo, compreendendo uma coluna de destilação à vácuo;
- c) submeter a referida carga de biodiesel à fracionamento sob vácuo, com pressões variando de 0,13 kPa (1 mmHg) a 13,33 kPa (100 mmHg), de modo que a fração de bioquerosene de aviação seja retirada do topo da coluna de destilação, sob condições tais que minimizem a degradação de produto;
- d) controlar valores de ponto de congelamento do produto de topo da torre de destilação de modo que seja inferior a -10°C.

2- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a corrente retirada do fundo da coluna de fracionamento ser constituída por ésteres alquílicos obtidos à partir da reação de metanol com glicerídeos derivados de ácidos graxos de cadeia contendo mais de 14 átomos de carbono, e ésteres de ácido láurico (cadeias de 12 átomos de carbono).

3- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o produto de topo

da torre de destilação ser constituído por ésteres alquílicos derivados da reação de metanol com glicerídeos derivados de ácidos graxos de 6 a 14 átomos de carbono, e sendo a concentração de ésteres do ácido láurico de até 30%.