

# PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA VIA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

T. M. PERUZZOLO<sup>1</sup>, V. R. WIGGERS<sup>1</sup>, H. F. MEIER<sup>1</sup>, E. L. SIMIONATTO<sup>2</sup>, D. R. SCHARF<sup>1</sup> e L. ENDER<sup>1</sup>

Universidade Regional de Blumenau

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup>Departamento de Química

E-mail para contato: peruzzolo86@gmail.com

**RESUMO** – Investimentos na diversificação da matriz energética abrangem globalmente a busca por fontes preferencialmente renováveis e mais baratas, devido a aspectos econômicos e ambientais. Neste contexto, o biodiesel sendo um combustível alternativo e renovável, surge como alternativa para contribuir e atender a demanda da energia mundial. O objetivo principal consiste em construir e avaliar as características de operação de uma coluna de destilação reativa para promover a reação de transesterificação para a produção de biodiesel de óleo de soja de forma contínua e minimizar os procedimentos operacionais, tradicionalmente utilizados. O estudo busca avaliar mediante planejamento fatorial, os parâmetros do processo de maior impacto sobre a conversão do óleo de soja em biodiesel, destacando-se o tempo de pré-mistura, razão molar álcool etílico:óleo de soja e a concentração de catalisador comercial (KOH). O biodiesel produzido foi caracterizado quanto ao teor de ésteres por cromatografia gasosa e quanto a sua densidade. A melhor condição de operação foi determinada através da regressão de dados pelo software *STATISTICA 7.0*<sup>®</sup> que relacionou como parâmetros mais significativos a razão molar etanol:óleo (6:1) e a concentração de catalisador em 1%. O tempo de pré-mistura não foi estatisticamente significativo para o processo. A maior concentração de ésteres foi de 97,2% em teor de ésteres e com densidade de 0,873, o que comprova a viabilidade técnica do processo via coluna de destilação reativa.

## 1. DESTILAÇÃO REATIVA

Destilação reativa (DR) é um procedimento onde ocorre simultaneamente uma reação química e um processo de destilação em um mesmo equipamento. Esta técnica, que integra processos de reação química e separação, também é conhecida como destilação catalítica (DC). São processos químicos que geralmente acontecem na presença de um catalisador, com reações reversíveis e exotérmicas (PERRY et al., 1986).

A destilação reativa ou catalítica surge em meio a este contexto, como uma alternativa que tem se tornado uma tendência no que diz respeito às separações multicomponentes e têm sido um novo caminho para que se possa reduzir o número de equipamentos em processos clássicos, em que toda energia gerada na reação é utilizada para a separação dos componentes por diferença de volatilidade,

gerando uma grande economia no fator energético (BONIFÁCIO, 1999).

Alguns dos benefícios da coluna de destilação reativa são: simplificação ou eliminação do processo de separação que pode gerar economia de capital e aumento da conversão dos reagentes em ésteres, que reduz o custo com reciclo; melhora a seletividade; reduz significativamente a exigência catalítica para o mesmo grau de conversão; pode eliminar a ocorrência de azeótropos; reduz a produção de subprodutos em reações exotérmicas e há o reaproveitamento da energia da reação, reduzindo o consumo de energia no refeedor (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

A destilação reativa entra como uma promissora alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel, onde os reagentes, depois de separados dos produtos e fracionados, são enviados de volta ao processo e a etapa de separação também ajuda a remover o calor, reduzindo a necessidade de resfriar a zona de reação (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

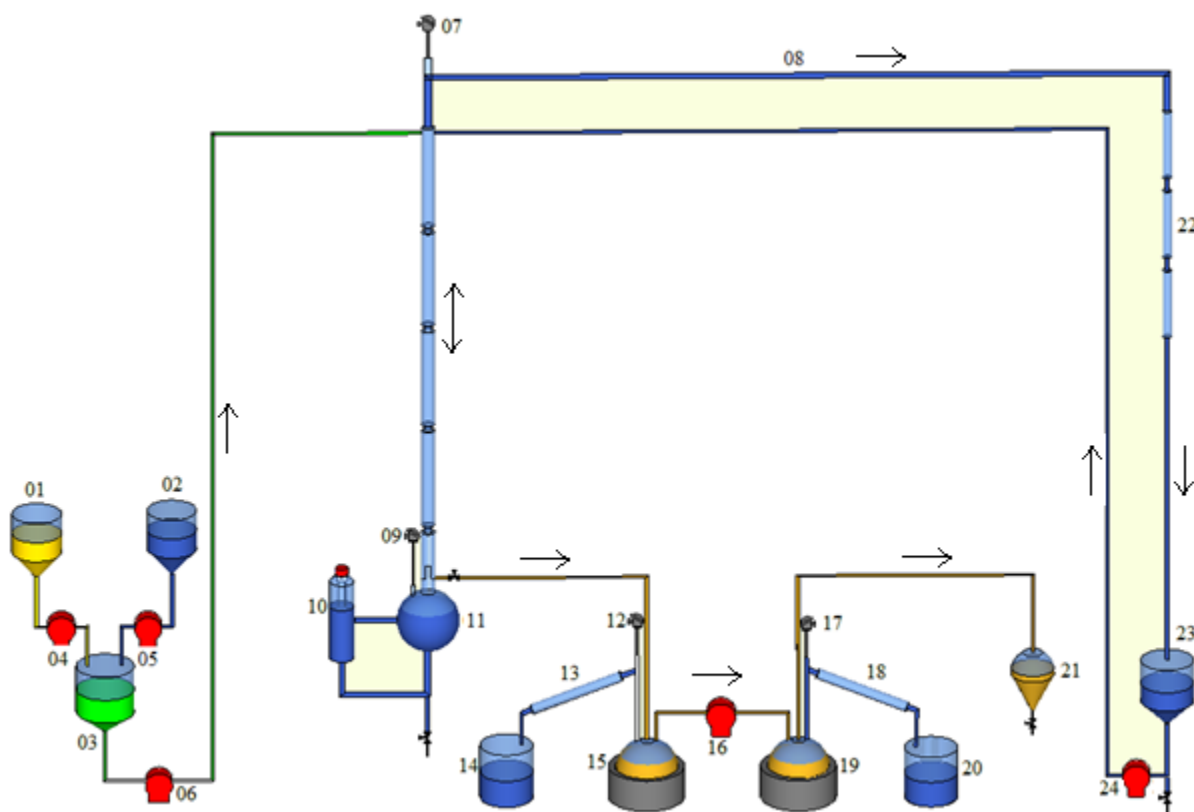
A produção de biodiesel via coluna de destilação reativa é possível devido a grande diferença entre os pontos de ebulição do álcool (metanol e etanol), dos óleos vegetais e dos ésteres produzidos na reação de transesterificação, onde durante a operação, a maior parte do álcool fica na fase vapor enquanto que a conversão do óleo em ésteres ocorre na fase líquida (He et al., 2004).

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Unidade Experimental**

A unidade experimental utilizada é composta por seções de alimentação, reação, destilação primária e destilação a vácuo, que interligadas condicionam o processo em forma contínua, conforme demonstra a Figura 1.

A coluna de destilação reativa especifica-se como um tubo de vidro temperado com 40 mm de diâmetro interno e 2,2 metros de altura e dividida em 4 seções de 450 mm, preenchidos por pequenos tubos de vidro (anéis de Rasching) com 6 mm de comprimento e 5mm de diâmetro, formando um leito poroso e preenchendo 1,8 metros da coluna. A cada seção, há um suporte que sustenta o recheio e também redireciona os líquidos descendentes, evitando a formação de caminhos preferenciais. Na base possui um refeedor com capacidade para 6 litros, aquecido com uma resistência de 2000 W de potência. Ao topo possui um condensador de vidro onde um fluxo de água (fluido refrigerante) resfria e recupera o álcool vaporizado.



**Legenda:**

- |  |   |
|--|---|
| 01 – Tanque de óleo de soja;           | 13 – Condensador da destilação;                                   |
| 02 – Tanque de etanol;                 | 14 – Álcool destilado;  |
| 03 – Tanque de pré-mistura;            | 15 – Balão de destilação secundário;                              |
| 04 – Bomba de dosagem de óleo de soja; | 16 – Bomba de transferência do biodiesel para destilação a vácuo; |
| 05 – Bomba de dosagem de etanol;       | 17 – Termômetro da destilação a vácuo;                            |
| 06 – Bomba de alimentação da mistura;  | 18 – Condensador da destilação a vácuo;                           |
| 07 – Termômetro do topo;               | 19 – Balão da destilação a vácuo;                                 |
| 08 – Condensador do topo;              | 20 – Álcool condensado;   |
| 09 – Termômetro do refeedor;           | 21 – Balão de decantação do biodiesel;                            |
| 10 – Resistência do refeedor;          | 22 – Condensadores;   |
| 11 – Refeedor;                         | 23 – Álcool condensado;   |
| 12 – Termômetro da destilação;         | 24 – Bomba de refluxo do álcool;                                  |

Figura 1 - Coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel.

## 2.2. Catalisador e Reagentes

Utilizou-se como catalisador hidróxido de potássio em lentilhas P.A. (KOH) da marca Vetec® (Vetec Química Fina Ltda, Brasil) e como reagentes o óleo de soja refinado da marca Soya® (Bunge Alimentos S.A., Brasil) e álcool etílico absoluto P.A. (etanol) da marca Vetec® (Vetec Química Fina Ltda, Brasil) na etapa de pré-mistura e álcool etílico absoluto da marca Quimidrol® (Quimidrol Comércio Indústria Importação Ltda, Brasil) no refeedor.

## 2.3. Planejamento Experimental da Dissertação

Foi utilizado como planejamento experimental composto central  $2^3$  os fatores relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 - Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial composto central.

Nível	-1	0	+1
Tempo de pré-mistura (min)	0	5	10
Razão molar álcool/óleo (g)	3:1	4,5:1	6:1
Concentração de catalisador (%)	0,5	0,75	1,0

## 2.4. Procedimento Experimental para Produção de Biodiesel

Abasteceu-se 6 litros de álcool etílico no refeedor, aquecido e mantido a temperatura constante de 80 °C, mantendo a temperatura do topo em aproximadamente 78 °C.

Posteriormente, determinou-se por balanço estequiométrico, as massas dos reagentes e do catalisador necessários para a reação, sendo que para cada experimento, a carga de etanol e catalisador variava em relação a massa do óleo alimentado, seguindo a matriz do planejamento experimental. Tais massas foram quantificadas por pesagem em balança analítica e inseridas em béqueres os quais foram aquecidos a 50 °C e mantiveram essa temperatura até o final do experimento.

Posteriormente efetuou-se a transferência do óleo e da solução de álcool com catalisador para outro béquer através de bombas peristálticas e dosando-os conforme a relação estequiométrica. Neste béquer, denominado como um misturador, os reagentes na presença do catalisador ficarão sob agitação constante e com a temperatura controlada em 60 °C, formando uma pré-mistura e promovendo parcialmente as reações químicas.

A vazão de alimentação do óleo foi de aproximadamente 13,3 g/min, sendo a vazão do álcool ajustada para obedecer as razões molares. Uma vez pré-misturado, efetuou-se a alimentação da mistura ao topo da coluna.

À medida que o óleo de soja, o álcool e o hidróxido de potássio descem pela coluna, os mesmos entram em contato direto com o vapor de álcool em contra corrente, causando uma situação de

turbulência e borbulhamento, condição ideal de mistura e contato entre os reagentes, efeito esse favorecido pelos recheios (anéis de Rasching), que tem como objetivo aumentar a superfície de contato e por sua vez, a resistência de escoamento, propiciando maior tempo de reação. Ou seja, todo o vapor ascendente rico em álcool é forçado a entrar em contato com a fase líquida descendente, resultando em uma alta razão molar álcool:óleo e portanto proporcionando altas taxas de reação.

O tempo de residência do óleo dentro da coluna foi em média de 5 minutos. Ao chegar à base, o biodiesel, o óleo não reagido, o hidróxido de potássio e o álcool são conduzidos por tubulação até um balão de destilação secundário onde foram aquecidos a aproximadamente 90 °C onde o álcool evapora instantaneamente. Por vez, o produto de fundo do balão é coletado por uma bomba peristáltica e enviado para outro balão de destilação, que é mantido a aproximadamente 68 °C e com uma pressão negativa de 500 mmHg, efetuando uma destilação muito mais agressiva, eliminando o álcool residual remanescente no biodiesel ou no glicerol.

Após a destilação a vácuo, o produto remanescente é transferido para um funil de decantação, onde ocorre a separação das fases, sendo a mais leve o biodiesel e a mais pesada o glicerol.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A conversão do óleo em ésteres etílicos de ácidos graxos foi determinada utilizando-se a cromatografia gasosa de acordo com a norma EN 14103:2003.

A influência dos efeitos é visualizado no gráfico de Pareto, conforme a Figura 2, onde o efeito linear da razão molar foi predominante, seguindo o efeito linear do catalisador e por consequente o efeito quadrático do mesmo. O efeito do tempo de mistura apresentou-se praticamente insignificante quando comparado a razão molar, mesmo estando à direita do valor p. As interações entre a razão molar x concentração de catalisador e tempo de pré-mistura x catalisador apresentaram-se insignificantes, estando a esquerda do valor p.

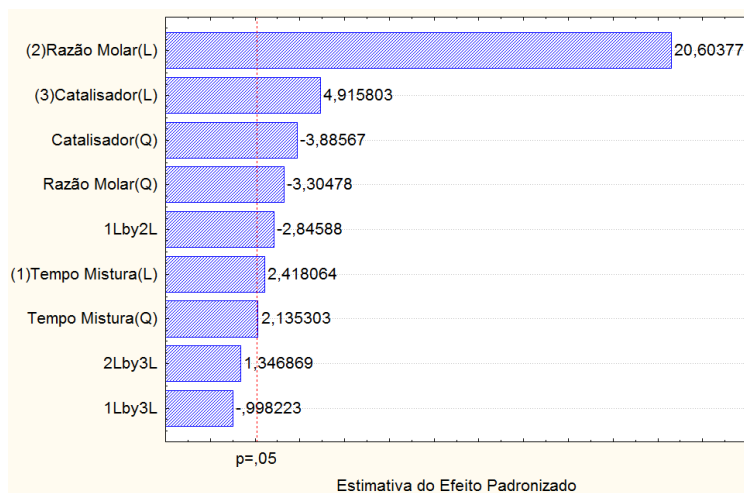


Figura 2 - Gráfico de Pareto demonstrando o nível de significância dos fatores e suas interações

### 3.1 Relação Entre a Razão Molar e Concentração do Catalisador

A análise da 3-a correlaciona a concentração do catalisador com a razão molar e observa-se conversão acima de 95% em teor de éster, quando os ensaios são realizados com uma concentração do catalisador média a alta e com a razão molar alta. O aumento simultâneo dos valores destes dois parâmetros no processo promoveu um aumento progressivo da conversão do óleo refinado em ésteres etílicos.

### 3.2 Relação Entre a Razão Molar e Tempo de Pré-Mistura

As superfícies de resposta correlacionando a razão molar álcool:óleo e o tempo de pré-mistura sobre a conversão em teor de ésteres, de acordo com a Figura 3-b. Observa-se que a conversão máxima é obtida quando a razão molar for máxima, independente do tempo de pré-mistura. Também mostra que a diminuição da relação molar e o aumento do tempo de pré-mistura, através da relação inversa, não promove incremento do desempenho do processo, como se observa nas duas extremidades contidas no gráfico. Por sua vez, o aumento da razão molar mesmo sem o aumento do tempo de pré-mistura, faz com que haja acréscimo da conversão em teor de ésteres no processo. Este comportamento demonstra que o tempo de pré-mistura é pouco significativo ao processo em resposta ao rendimento em teor de ésteres.

### 3.3 Relação Entre a Concentração do Catalisador e Tempo de Reação

Na avaliação da correlação entre os parâmetros de menor impacto explorados nos ensaios experimentais baseados no planejamento experimental, ficou correlacionados a concentração do catalisador e o tempo de pré-mistura, onde a Figura 3-c apresenta a superfície de resposta, obtida da variação destes parâmetros, apresentou em relação ao teor de ésteres, uma insignificante tendência a uma região com melhor resposta, fato que pode ser observado pela característica quase plana do gráfico, não apresentando nenhuma região destacadamente acentuada. Segundo He et al., (2011), o excesso de tempo de reação causa uma diminuição do rendimento devido à reação inversa de transesterificação.

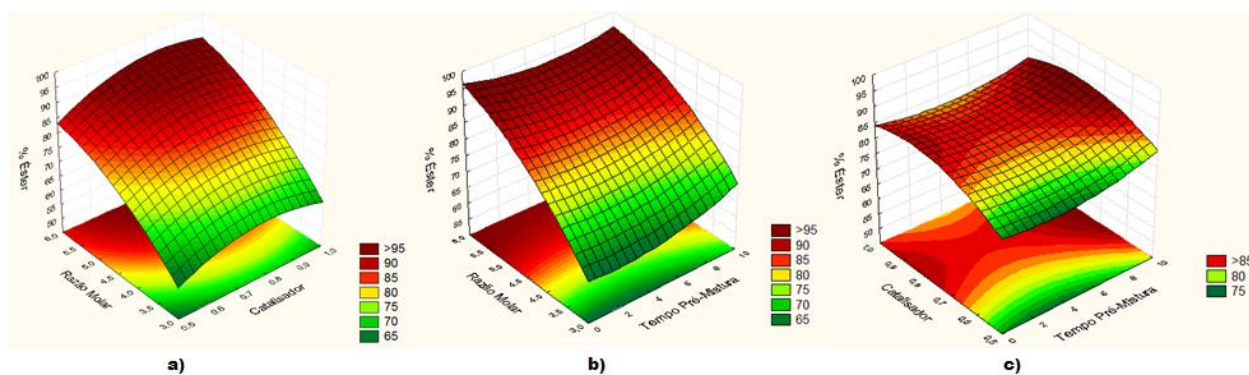


Figura 3 - Coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel.

## 4. CONCLUSÕES

Foi possível conduzir as reações de transesterificação via coluna de destilação reativa, obedecendo o planejamento experimental, obtendo dentre os diversos resultados, um ensaio com teor de éster acima de 96,5%, conforme estabelecido pelas especificações da ANP. Esse resultado foi obtido com a razão molar em 6:1 (álcool etílico:óleo de soja) e concentração de catalisador KOH de 1%. O tempo de pré-mistura, apresentou-se sem significância com relação ao resultado em teor de éster. Como sugestão para trabalhos futuros, verificar outros parâmetros como temperatura de alimentação, taxa de refluxo, pressão e temperaturas de destilação, pois são importantes ao processo e podem interferir diretamente nos resultados do processo.

## 6. REFERÊNCIAS

BONIFÁCIO, W. P. *Simulação e Otimização de Coluna de Destilação Reativa*. Tese de mestrado, Unicampi, 1999.

HE, B.B., SINGH, A.P., THOMPSON, J.C.A *Continuous-flow Reactive Distillation Reactor for Biodiesel Preparation from Seed Oils*, ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper number: 046071, 2004.

PERRY H. R., CHILTON H. C., *Manual de engenharia química, cinética de reação, projeto de reator e termodinâmica*, 5ª ed., Editora: Guanabara Dois, 1986.

TAYLOR. R, KRISHNA. R. *Modelling Reactive Distillation*. Chemical Engineering Science, The Netherlands, 2000.