

SIMULAÇÃO E PROJETO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA A PARTIR DO ÓLEO DE DENDÊ

C. B. Sousa, V. A. M. Gomes, S. M. P. Lucena

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: caiobragasousa@gmail.com

RESUMO – Uma unidade de produção contínua de biodiesel com carga de 8000 kg/h de óleo de dendê e metanol, com o uso a rota de transesterificação heterogênea, foi simulada e projetada com uso do software Aspen HYSYS 7.3. O pacote termodinâmico NRTL foi empregado para representar as propriedades. Um reator de leito fixo foi operado a 64,8°C com razão álcool/óleo de 17,1. Uma coluna de destilação a vácuo foi projetada para reciclar 99% do metanol em excesso. Após a separação de fases, o biodiesel foi enviado para uma segunda coluna de destilação a vácuo e a fase glicerina para um tanque flash também a vácuo. O biodiesel obtido da coluna teve uma pureza de 99,9% m/m, em acordo com as especificações da ANP. Além disso a corrente de saída de glicerina possuiu uma pureza de 98,7% m/m, com maior valor agregado que o obtido pela rota homogênea.

1. INTRODUÇÃO

Por motivos econômicos, ambientais e geopolíticos, diversos países têm concentrado suas atenções em termos de pesquisa científica no intuito de alterar suas matrizes energéticas, que em nível global é fortemente dependente dos combustíveis fósseis: petróleo, gás natural e carvão mineral. Tal atenção tem-se voltado principalmente para as fontes renováveis de energia, que diferentemente dos combustíveis fósseis, não estão atreladas a prazos de esgotamento. Dentre as diversas opções de energias renováveis, tem ganho destaque o biodiesel, um promissor substituto do óleo diesel derivado de petróleo (Lee *et al.*, 2011).

O biodiesel é produzido a partir de uma reação de transesterificação, geralmente em meio catalítico, onde moléculas de triacilglicerídeos presentes em óleos vegetais e gorduras reagem com um álcool de cadeia curta, em geral metanol e etanol, para produzirem monoalquil ésteres. A Figura 1, adaptada de West *et al.*, (2008), mostra a reação de transesterificação.

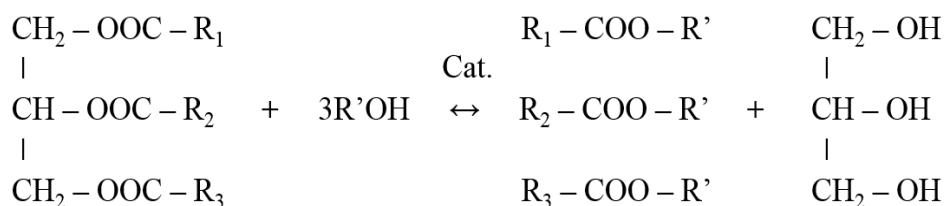


Figura 1 – Reação de transesterificação.

O processo convencional de produção de biodiesel, responsável pela maior parte da produção atualmente, é a transesterificação de óleos vegetais refinados usando metanol como álcool de cadeia curta e um catalisador alcalino homogêneo, principalmente o NaOH (Di Serio *et al.*, 2008). Tal processo é conhecido como rota homogênea básica, ou simplesmente rota homogênea.

Embora a transesterificação pela rota homogênea básica conduza a altas conversões do óleo vegetal em mono-álquil ésteres, esta apresenta uma série de desvantagens: é energo-intensiva; o catalisador tem que ser removido do efluente do reator, o que implica o uso de processos de purificação complexos, com a produção de consideráveis volumes de água residual; ácidos graxos livres presentes no óleo interferem no processo, em virtude da ocorrência de reações competitivas de saponificação (Atadashi *et al.*, 2011).

Outro problema comum referente a transesterificação homogênea está na utilização de óleo vegetal refinado, sendo que o custo da matéria prima graxa representa cerca 75% dos custos totais de produção (Morais, 2010). No cenário brasileiro, a maioria das plantas operam com óleo de soja, o que causa um déficit econômico, sendo este suprido somente por subsídios governamentais. No entanto, a diversificação das matérias primas pode ser uma saída para o impasse, haja visto que algumas fontes de matéria prima, como o óleo de dendê, apresentam grandes disponibilidades de óleo. A palmeira de dendê pode chegar a níveis de produção de até 6 toneladas/hectare. No entanto, o principal problema referente ao óleo de dendê refere-se a sua acidez, que em geral é elevada, fato que inviabiliza o seu uso pela rota homogênea (Santana, 2008).

Neste contexto, a transesterificação usando catalisadores heterogêneos, ou rota heterogênea, apresenta vantagens sobre a rota homogênea. A mais importante delas refere-se a exclusão de seguidas etapas de purificação, que envolvem a neutralização do meio reacional, lavagem e secagem do biodiesel, que na catálise homogênea são etapas fundamentais. Como consequência, há uma redução no número de equipamentos de processo, redução na quantidade de água requerida, redução na quantidade de efluentes com custos ambientais reduzidos, e corrosão em equipamentos (XIAO *et al.*, 2012). Outra importante vantagem da rota heterogênea diz respeito a sua insensibilidade em relação a acidez do óleo, o que torna esta rota ideal para a transesterificação do óleo de dendê em biodiesel. Além disso o processo também produz uma glicerina com elevada pureza, com pelo menos 98% m/m, sendo que esta possui um maior valor agregado (Di Serio *et al.*, 2008).

Até o momento, existem poucos trabalhos publicados sobre simulações de plantas de processo usando a rota heterogênea na produção de biodiesel. O trabalho de West *et al.* (2009) propõe um modelo de processo no software Aspen HYSYS. Entretanto, tal modelo tem por inconveniente o uso de um reator de conversão, um módulo de cálculo contido na maioria dos simuladores de processo, sendo utilizado somente como uma primeira aproximação em cálculos de projeto. O reator de conversão realiza cálculos de reações químicas baseados somente na estequiometria das reações (Towler; Sinnott, 2008). Em simulações de processo mais realísticas, reatores do tipo Tanque Perfeitamente Agitado (CSTR), Reatores Tubulares (PFR) ou Reatores de Leito Fixo (PBR) devem ser utilizados. No entanto, o uso destes reatores requer obrigatoriamente a disponibilidade de dados cinéticos das reações de interesse.

O objetivo deste trabalho foi o de simular e projetar uma unidade contínua de biodiesel com o uso da rota de transesterificação heterogênea no Aspen HYSYS 7.3. Um Reator de Leito Fixo (PBR) foi escolhido para representar o reator industrial, onde os dados cinéticos e de constantes de equilíbrio do modelo de Eley-Rideal para o catalisador foram obtidos do trabalho de Xiao *et al.*, (2010). Posteriormente, os equipamentos de processo foram projetados utilizando-se de ferramentas implementados no próprio software.

2. DADOS ENTRADA PARA A SIMULAÇÃO

Inicialmente foram definidos os componentes químicos participantes da simulação no *Simulation Basis Environment* (Ambiente Básico de Simulação) do Aspen HYSYS 7.3. Os componentes glicerol ($C_3H_8O_3$), metanol (CH_4O) e palmitato de metila ($C_{17}H_{34}O_2$) para representar o biodiesel já se encontravam na base de dados do software. Entretanto, o óleo de dendê não constava na base de dados, sendo que este foi representado como um pseudocomponente do triglicerídeo tripalmitina ($C_{51}H_{98}O_6$). O pseudocomponente foi construído e suas propriedades termodinâmicas foram calculadas com uso de um método de contribuição de grupos do Aspen HYSYS 7.3 (Aspen HYSYS, 2011). Os dados de entrada para os cálculos foram a massa molar da tripalmitina M , a distribuição dos grupos e o ponto normal de ebulição T_b , sendo este último obtido do trabalho de Lee *et al.*, (2011). A Tabela 1 resume esses dados de entrada. O modelo de NRTL foi escolhido para representar o comportamento da fase líquida, em virtude da presença de componentes altamente polares, e o método UNIFAC LLE foi utilizado para calcular os parâmetros de interação binária em falta no banco de dados do software (Lee *et al.*, 2011).

Tabela 1 – Dados de entrada para a simulação

Dados da Tripalmitina	Valores
M (g/mol): massa molar	807,32
T_b (°C): temperatura normal de ebulição ^a	409,3
Dados Cinéticos e de Constantes de Equilíbrio	
A_k (m ⁶ .kmol ⁻¹ .kg cat.s ⁻¹): fator pré-exponencial de k^b	8,69x10 ¹⁵
E_k (J/mol): energia de ativação de k^c	112923
A_B (m ³ .kmol ⁻¹): fator pré-exponencial de K_B^d	7,63x10 ⁻⁰⁷
E_B (J/mol): energia de ativação de K_B^e	-37536,6
A_C (m ³ .kmol ⁻¹): fator pré-exponencial de K_C^f	3,27x10 ⁻¹⁰
E_C (J/mol): energia de ativação de K_C^g	-61238,9
K : constante de equilíbrio a 64,8°C ^h	0,289
Parâmetro do Leito Reacional	
ρ_p (kg/m ³): massa específica das partículas ⁱ	2306,4
ε : porosidade do leito ^j	0,52
^a Lee <i>et al.</i> , (2011); ^{b,c,d,e,fg,h} Xiao <i>et al.</i> , (2010); ^{i,j} Xiao <i>et al.</i> , (2012)	

Em seguida a cinética da reação foi caracterizada com o uso do modelo de Eley-Rideal, representado pela Equação 1 seguinte, e dados cinéticos e de constantes de equilíbrio experimentais do trabalho de Xiao *et al.*, (2010) para o catalisador heterogêneo hidrotalcita KF/Ca – Mg – Al, resumidos na Tabela 1.

$$r_p = \frac{k \left(C_A C_B - \frac{1}{K} \frac{C_C^3 C_D}{C_B^2} \right)}{1 + K_B C_B + K_C C_C} \quad (1)$$

Onde C_A , C_B , C_C e C_D são as concentrações molares de óleo, metanol, glicerol e biodiesel respectivamente em $kmol.m^{-3}$, k a constante de velocidade em $m^6.kmol^{-1}.kg\ cat.s^{-1}$, K a constante de equilíbrio, e K_B e K_C as constantes de equilíbrio de adsorção no catalisador para o metanol e o glicerol em $m^3.kmol^{-1}$, respectivamente.

Para o modelo do reator, os parâmetros do leito foram obtidos do trabalho Xiao *et al.*, (2012), sendo estes a massa específica das partículas ρ_p e a porosidade do ε , mostradas na Tabela 1.

3. METODOLOGIAS DE PROJETO

O Reator de Leito Fixo (PBR) foi projetado para uma conversão global de 97,5%, com as estimativas de seu diâmetro D_r , comprimento L_r em metros (m) e massa de catalisador m_c em kg. Um trocador de calor casco e tubos para aquecimento foi dimensionado de acordo com o *Standard Method* (Metodologia Padrão) implementada no software para obtenção o diâmetro do casco ϕ_c , diâmetro dos tubos ϕ_t , número de tubos N_t e comprimento dos tubos L_t , sendo todas estas medidas em metros. As colunas de destilação foram projetadas de acordo com as correlações de cálculo do diâmetro da torre D_t , espaçamento entre os pratos TS e número de válvula por prato N_v . O tanque flash V-101 foi projeto pelo cálculo do diâmetro D_f e a altura H_f em metros (Aspen HYSYS, 2011). O decantador V-100 para separar as fases biodiesel e glicerina foi projetado de acordo com a seguinte equação para o cálculo do tempo de residência t em horas necessário para separação de fases (McCabe *et al.*, 2005):

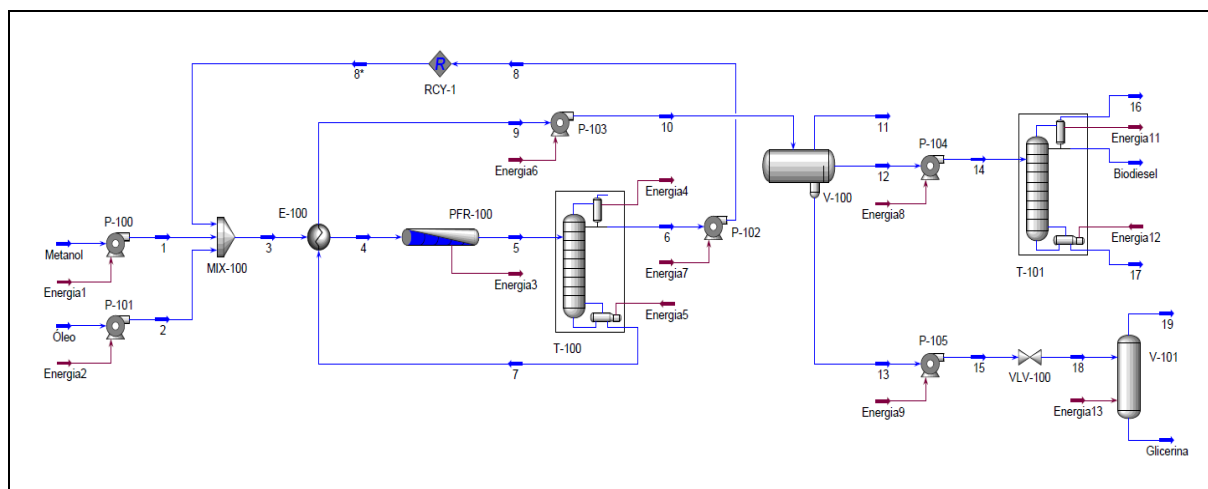
$$t = \frac{100\mu}{\rho_A - \rho_B} \quad (2)$$

Onde ρ_A e ρ_B são as massas específicas das fases biodiesel e glicerina respectivamente em $kg.m^{-3}$, e μ a viscosidade dinâmica da alimentação do decantador em cP. Com o valor de t foi possível obter o volume em metros cúbicos. Por fim o diâmetro D_d em metros foi obtido como sendo cinco vezes o comprimento L_d (McCabe *et al.*, 2005).

Todas as bombas foram dimensionadas pelo cálculo da potência necessária W_b levando em consideração uma eficiência de 75%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A unidade foi construída no software com uma base de cálculo de 8000 kg/h de óleo dendê e metanol, na razão molar álcool/óleo de 17,1, onde a Figura 1 mostra um Diagrama de Fluxo de Processo (PFD) construído a partir dos resultados da simulação. As correntes Óleo e Metanol foram bombeadas separadamente nas bombas centrífugas P-100 e P101. Estas correntes foram misturadas no mixer estático MIX-100, sendo este um equipamento adequado para realizar misturas espécies que tendem a formar sistemas bifásicos, como é o caso de óleos vegetais e álcoois. A corrente 3 formada no mixer foi então aquecida no trocador de calor casco e tubos E-100 até a temperatura de reação. A reação ocorreu no reator PFR-100 de



Corrente	Óleo	Metanol	1	2	4	5	6	8
Componente								
Tripalmitina	1,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,018	0,000	0,000
Metanol	0,000	1,000	1,000	0,000	0,596	0,335	1,000	1,000
Palmitato	0,000	0,000	0,000	0,000	0,404	0,581	0,000	0,000
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,066	0,000	0,000
Total (kg/h)	8000	969,6	969,6	8000	13420	13420	4450	4450
$T(^{\circ}C)$	28,0	28,0	28,4	28,0	64,8	28,0	28,2	156,8
$P(kPa)$	101,3	101,3	1000	1000	1000	101,3	50	50
Corrente	9	10	12	13	14	15	Biodiesel	Glicerina
Componente								
Tripalmitina	0,026	0,026	0,029	0,000	0,029	0,000	0,0002	0,000
Metanol	0,005	0,005	0,002	0,030	0,002	0,030	0,0002	0,008
Palmitato	0,870	0,870	0,968	0,006	0,968	0,006	0,999	0,004
Glicerol	0,099	0,099	0,001	0,964	0,001	0,964	0,0004	0,987
Total (kg/h)	8969	8969	8057	911,9	8057	911,9	7639	12475
$T(^{\circ}C)$	97,7	97,9	97,9	97,9	98,2	98,1	28,3	180,0
$P(kPa)$	50	400,0	100,0	100,0	400,0	400,0	10,0	50,0

Figura 1 - Diagrama de Fluxo de Processo (PFD) da unidade.

modo isotérmico a 64,8°C. A corrente 5 como efluente do reator foi enviada para a coluna de destilação T-100 com 5 estágios teóricos para reciclar o álcool em excesso até o MIX-100. Esta coluna foi operada a vácuo, com uma pressão absoluta de 50 kPa para evitar degradação térmica dos componentes (Zhang *et al.*, 2003). A corrente 7 aquecida do fundo coluna foi utilizada para a troca térmica com a corrente 3 no trocador E-100 configurando-se assim uma integração energética no processo.

A corrente 7, constituída de majoritariamente de palmitato de metila e glicerina, foi bombeada com o auxílio da bomba centrífuga P-103, e enviada para o decantador V-100, no intuito de separar as fases. A corrente 12 de líquido leve, composta majoritariamente de palmitato de metila, foi então bombeada com o auxílio da bomba P-104 até a coluna de destilação T-101, dimensionada com 12 estágios teóricos. Esta coluna, operada também a vácuo para evitar a máxima de temperatura de degradação térmica dos componentes, igual a 250°C, foi utilizada para purificar o palmitato de metila para formar a corrente Biodiesel, o produto principal do processo. As correntes 16 e 17 foram consideradas como resíduos, mas com baixas vazões mássicas. A corrente 13 de glicerina como líquido pesado foi bombeada com o auxílio de P-105 e enviada para o flash a vácuo V-101, onde foi obtida a corrente de Glicerina purificada.

Na Figura 1, o biodiesel obtido da coluna teve uma pureza de 99,9% m/m, estando este valor em acordo com as especificações da ANP. Adicionalmente, a corrente de saída de glicerina possuiu uma pureza de 98,7% m/m, com maior valor agregado que o obtido pela rota homogênea. Este valor de pureza concordou portanto com o trabalho de Di Serio *et al.* (2008), que apontou um valor mínimo de 98% m/m. Esta glicerina purificada poderá compensar uma parte dos custos do processo, que em geral são elevados em virtude do custo da matéria prima.

Os resultados dos projetos dos equipamentos, realizados a partir dos resultados da simulação, estão mostrados na Tabela 2.

O trocador de calor E-100 foi especificado como sendo da classe AES, segundo a norma TEMA. Esta classe de trocador possui um cabeçote flutuante, que é ideal para um intervalo de temperatura maior do 50°C, como é o caso em questão, evitando assim problemas relacionados a tensões térmicas elevadas no casco (Towler; Sinnott, 2008). Os pratos valvulados foram escolhidos para as colunas de destilação em virtude das baixas perdas de carga em cada prato requeridas para colunas do operando a vácuo, com o mínimo de gotejamento entre os mesmos.

Tabela 2 – Dimensões e condições operação dos equipamentos de processo

Equipamento	Identificador	Dimensões e Condições de Operação	Valores
Trocador de Calor	E -100	ϕ_c (m): diâmetro do casco	0,54
		ϕ_t (m): diâmetro dos tubos	0,019
		L_t (m): comprimento dos tubos	2,44
		N_t : número de tubos	356
		Classe na norma TEMA	AES
Reator	PFR-100	D_r (m): diâmetro interno do reator	0,30
		L_r (m): comprimento do reator	40,0
		m_c (kg): massa de catalisador	3129
		Q_{reator} (kW): carga térmica	1926
Coluna de Destilação	T-100	N_e : número de estágios	5
		R : razão de refluxo	0,01
		Recuperação no produto de topo (%)	99
		Q_c (kW): no condensador	959,1
		Q_r (kW): no refeedor	1217
		D_t (m): diâmetro da coluna	0,914
		TS (m): espaçamento entre pratos	0,610
		N_v : número de válvulas por prato	69
Coluna de Destilação	T-102	N_e : número de estágios	12
		R : razão de refluxo	0,09
		Recuperação no produto de topo (%)	0,995
		Q_c (kW): potência no condensador	1370
		Q_r (kW): potência no refeedor	1408
		D_t (m): diâmetro da torre	1,37
		TS (m): espaçamento entre pratos	0,610
		N_v : número de válvulas por prato	1888
Decantador	V-100	t (h): tempo de residência	0,46
		D_d (m): diâmetro do decantador	1,09
		L_d (m): comprimento do decantador	5,45
Vaso Flash	V-102	D_f (m): diâmetro do Flash	0,46
		H_f : altura do flash	2,52
		Q_f (kW): carga térmica	83,8
Bombas	P-100	W_b (kW): potência das bombas	0,41
	P-101		3,02
	P-102		1,37
	P-103		1,36
	P-104		1,07
	P-105		0,09

4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados apresentados neste trabalho, foi possível concluir o seguinte:

- A simulação demonstrou que o catalisador heterogênea utilizado é tecnicamente viável para produção de biodiesel em escala industrial com ótima conversão do óleo de dendê;
- A purificação do biodiesel envolveu etapas menos complexas que na rota homogênea, com o atendimento das especificações da ANP e baixas vazões de resíduos;
- A glicerina produzida no processo apresentou um grau de pureza mais elevado que a rota homogênea, com maior valor agregado.

5. REFERÊNCIAS

- ASPEN HYSYS. *Operation Guide*. Burlington, MA, USA: Aspen Technology, 2011.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, v. 36, p. 437-443, 2011.
- DI SERIO, M. *et al.* Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 207-217, 2008.
- LEE, S; POSARAC, D.; ELLIS, N. Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 2626-2642, 2011.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. New York, USA: Mc Graw Hill, 2005.
- MORAIS, S. *et al.* Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Cleaner Production*, v. 18, p. 1251-1259, 2010.
- SANTANA, G. C. S. *Simulação e Análise de Custos na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Vegetais*. Campinas, SP: Unicamp, 2008. Originalmente apresentada como tese de doutorado.
- TOWLER, G.; SINNOT, R. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Oxford, UK: Elsevier, 2008.
- WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6587-6601, 2008.
- XIAO, Y. *et al.* Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 5829-5833, 2010.
- XIAO, Y. *et al.* Experimental and Modeling Study of Continuous Catalytic Transesterification to Biodiesel in a Bench-Scale Fixed-Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 11860-11865, 2012.
- ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v. 89, p. 1-16, 2003.