

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR EM LEITO FIXO PARA 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 – Um reator em leito fixo em escala industrial para produção contínua biodiesel com carga 8000 kg/h de óleo de dendê e metanol, usando a rota de transesterificação heterogênea e dados cinéticos disponíveis, foi modelado e simulado com o uso de software numérico. O modelo matemático do reator foi desenvolvido segundo as hipóteses de regime permanente, velocidade intersticial e porosidade constantes, força motriz linear para a transferência de massa, e operação isotérmica sem dispersão axial. Três casos de estudos foram simulados com a variação dos seguintes parâmetros: temperatura, velocidade espacial horária de líquido (LHSV) e razão álcool/ óleo. Para cada caso, os perfis de conversão do óleo ao longo do reator foram construídos. Deste perfis, foi possível concluir que as melhores de condições de operação foram a seguinte: temperatura de 338 K, LHSV igual 0,25 e razão molar álcool/óleo igual a 13,7. Tais condições poderão ser utilizadas para obtenção de dados técnicos-econômicos de uma unidade industrial completa.

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. O biodiesel, produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta, em geral metanol ou etanol, apresenta-se como uma destas fontes (XIAO *et al.*, 2012).

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 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 é suprido somente por subsídios governamentais. No entanto, a diversificação das matérias primas pode ser uma saída para o impasse, aja 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 pode inviabilizar o uso deste óleo 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 e destilação, 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).

Atualmente existem poucos trabalhos publicados com a modelagem e a simulação de processos de produção de biodiesel com catálise heterogênea. Existe na verdade uma profusão de trabalhos científicos propondo novos catalisadores heterogêneos para o processo, mas destes trabalhos, poucos apresentam dados cinéticos para os catalisadores, sendo estes fundamentais para o projeto de reatores (Fogler, 2012).

Portanto, a proposta deste trabalhos a de modelar e simular um reator em leito fixo industrial para produção de biodiesel, com carga de óleo de dendê e metanol usando a rota de transesterificação heterogênea e dados cinéticos e de constantes de equilíbrio do modelo de Eley-Rideal disponíveis no trabalho de Xiao *et al.*, (2010). Os parâmetros do leito foram obtidos do trabalho de Xiao *et al.*, (2012).

2. MODELAGEM DO REATOR

O modelo matemático para o reator foi desenvolvido com as hipóteses simplificadoras de regime permanente, velocidade intersticial e porosidade constantes, força motriz linear para a transferência de massa, e operação isotérmica sem dispersão axial (Cavalcante Jr., 1998). Uma seção transversal do reator de comprimento dz e área A constantes foi tomada como volume de controle como está esquematizado na Figura 1.

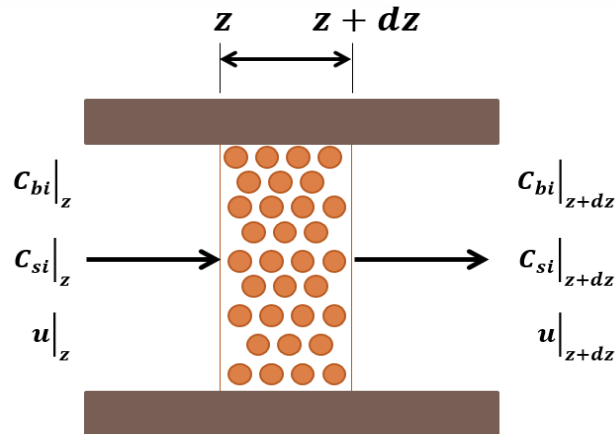


Figura 1 – Seção transversal do reator com comprimento dz .

Balancos molares nas fases fluida e sólida foram realizados para desenvolver a seguinte equação do modelo:

$$-(LHSV \times L) \frac{dC_{bi}}{dz} = v_i \rho_b \eta r_e \quad (1)$$

Onde $LHSV$ é a Velocidade Espacial Horária de Líquido, C_{bi} a concentração do i -ésimo componente na fase líquida, v_i o coeficiente estequiométrico do i -ésimo componente, ρ_b a massa específica aparente do sólido do leito, η o fator de efetividade interno para a transferência de massa na partícula de catalisador, e r_e a velocidade de reação incluindo os efeitos externos de transferência de massa (Fogler, 2012).

O modelo de Eley-Rideal foi utilizado para representar a cinética da reação, sendo descrito pela seguinte equação:

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

Onde C_A , C_B , C_C e C_D são as concentrações molares de óleo, metanol, glicerol e biodiesel respectivamente em $kmol.m^{-3}$ na fase líquida, 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, e η_e o fator de efetividade externo para a transferência de massa no filme externo.

O fator de efetividade externo η_e foi definido a partir da seguinte relação entre a velocidade de reação r_e e a velocidade de reação desprezando os efeitos da transferência de massa r :

$$\eta_e = \frac{r_e}{r} \quad (3)$$

E o fator de efetividade externo η foi definido a partir da seguinte relação entre a velocidade de reação r_e e a velocidade de reação considerando os efeitos da transferência de massa interna e externa r_{ei} :

$$\eta = \frac{r_{ei}}{r_e} \quad (4)$$

A seguinte equação foi utilizada para obter os valores de η como função do Módulo de Thiele Φ :

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right] \quad (5)$$

E Φ foi calculado pelas seguintes equações

$$\Phi = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{r_e}{C_{A0} D_{ef}}} \quad (6)$$

$$\frac{D_{if} \mu_f}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi_s M_s)^{1/2}}{V_i^{0,6}} \quad (7)$$

$$D_{ef} = \frac{D_{if}}{\delta} \theta \quad (8)$$

Onde V_p e S_p são o volume e a área superficial de partícula em m^3 e m^2 , respectivamente, C_{A0} a concentração molar de óleo na entrada do reator ($z = 0$), D_{if} a difusividade do i -ésimo componente na fase fluida em cm^2/s , μ_f a viscosidade da fase fluida em cP , φ_s o fator de associação do solvente igual 1,9 no caso o metanol, M_s a massa molar do solvente, V_i o volume molar do soluto na temperatura de ebulição em cm^3/mol , no caso o óleo, D_{ef} a difusividade efetiva do i -ésimo componente nos poros do catalisador, δ a tortuosidade e θ a porosidade na partícula do catalisador. As Equações 2 a 8 foram definidas de acordo com o trabalho de Xiao *et al.*, (2012).

3. PARÂMETROS DO MODELO

Alguns parâmetros das Equações 1 a 8 obtidos dos trabalhos de Xiao *et al.*, (2010) e Xiao *et al.*, (2012). Entretanto, outros parâmetros foram definidos de acordo com uma condição de escala industrial, pois nos trabalhos supracitados, os parâmetros estiveram relacionados a uma condição de escala laboratorial. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros usados neste trabalho.

Tabela 1 - Parâmetros usados na simulações do reator

Dados de Difusividade	Valores
D_{Af} (m^2/s): difusividade do óleo	$2,26 \times 10^{-10}$
D_{Bf} (m^2/s): difusividade do metanol	$3,00 \times 10^{-10}$
D_{Cf} (m^2/s): difusividade do glicerol	$3,33 \times 10^{-10}$
D_{Df} (m^2/s): difusividade do biodiesel	$2,12 \times 10^{-10}$
Dados Cinéticos e de Constantes de Equilíbrio	
A_k ($m^6.kmol^{-1}.kg\ cat.s^{-1}$): fator pré-exponencial de k	$8,69 \times 10^{15}$
E_k (J/mol): energia de ativação de k	112923
A_B ($m^3.kmol^{-1}$): fator pré-exponencial de K_B	$7,63 \times 10^{-07}$
E_B (J/mol): energia de ativação de K_B	-37536,6
A_C ($m^3.kmol^{-1}$): fator pré-exponencial de K_C	$3,27 \times 10^{-10}$
E_C (J/mol): energia de ativação de K_C	-61238,9
Parâmetro do Leito Reacional	
D (m): diâmetro do reator	0,30
L (m): comprimento do reator	40
ρ_p (kg/m^3): massa específica das partículas	2306,4
d_p (m): diâmetro das partículas de catalisador	0,005
ε : porosidade do leito	0,52
δ : tortuosidade	4,1
θ : porosidade da partícula	0,0713

A viscosidade μ_f da fase fluida foi calculada a partir do método UNIFAC-VISCO descrito em Poling *et al.*, (2004).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As equações do modelo foram resolvidas computacionalmente pelo de método de Runge-Kutta de 4° ordem. Foram realizados estudos de caso com a variação dos parâmetros $LHSV$, razão molar álcool/óleo m e temperatura isotérmica de reação T . A variação destes parâmetros seguiu o mesmo padrão apresentado no trabalho Xiao *et al.*, (2012), de tal forma a validar e comparar os resultados destes trabalho com os do autor. As Figura 1 a 3 mostram os

resultados das simulações, onde os perfis de conversão do óleo ao longo do reator foram construídos para cada caso.

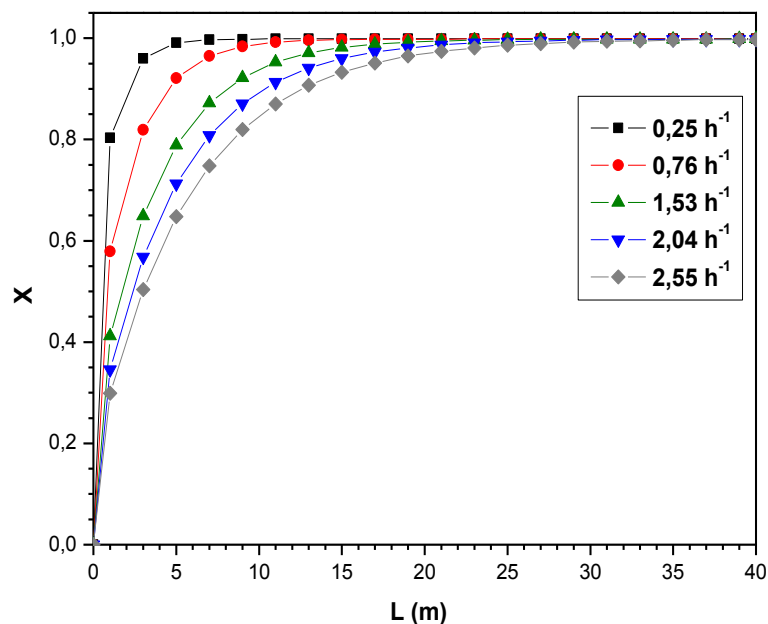


Figura 1 – Variação do $LHSV$. $T = 343$ K e $m = 22,73$.

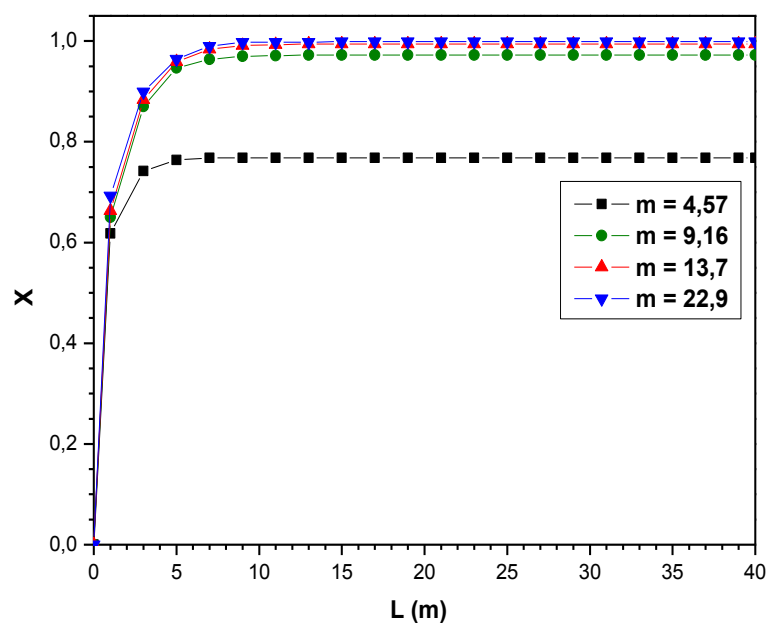


Figura 2 – Variação da razão álcool/óleo m . $LHSV = 0,25 h^{-1}$ e $T = 338$ K.

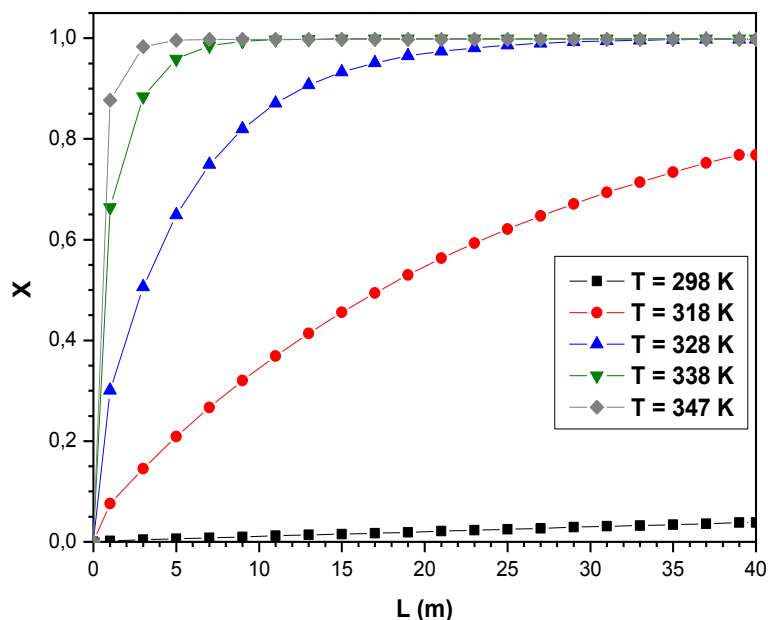


Figura 3 – Variação da temperatura T . $LHSV = 0,25 \text{ h}^{-1}$ e $m = 22,73$.

A Figura 1 demonstra que o decréscimo do $LHSV$ aumenta o valores de conversão ao longo do reator. Este comportamento se explica pelo de que o $LHSV$ é o inverso do tempo espacial tomando como referência a alimentação a 60°F (Fogler, 2012). Como o tempo espacial é igual ao tempo de residência médio das moléculas no reator, quanto maior o seu valor, ou inversamente, quanto menor os valor de $LHSV$, maiores serão os valores de conversão ao longo do reator, como mostrado pelo perfis.

Já na Figura 2, sabe-se a reação de transesterificação tende para um equilíbrio termodinâmico (XIAO *et al.*, 2010). Estequiometricamente, a reação requer uma razão molar álcool/óleo $m = 3$. Entretanto, tal razão estequiométrica não é adequada para se conseguir conversões altas em relação ao óleo no reator, de tal forma que é necessária a utilização de uma estratégia para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. A estratégia mais adequada do ponto de vista econômico é utilizar um excesso em álcool para deslocar o equilíbrio (WEST *et al.*, 2008). Logo, quanto maior razão molar álcool/óleo, maiores serão as conversões ao longo do reator.

Na Figura 3, o aumento de temperatura favoreceu o aumento dos valores dos parâmetros cinéticos e da constante de equilíbrio, esta última relacionada ao deslocamento do equilíbrio termodinâmico no sentido dos produtos.

Por último, os perfis de conversão também mostraram comportamentos similares aos mostrados no trabalho de Xiao *et al.*, (2012). Este fato serviu para validar o modelo proposto.

4. CONCLUSÕES

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

- O modelo foi satisfatório em prever o comportamento da conversão do óleo ao longo do reator;
- O resultados demonstram a validade do modelo proposto;
- Da análise do perfis, foi possível concluir que as melhores condições operacionais foram: temperatura igual 338 K, $LHSV$ igual a 0,25 e razão molar álcool/óleo igual a 13,7.

5. REFERÊNCIAS

- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, v. 36, p. 437-443, 2011.
- CAVALCANTE Jr., C.L. *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. Fortaleza: Tese (Prof. Titular), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, 1998.
- DI SERIO, M. *et al.* Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 207-217, 2008.
- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009.
- 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.
- 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.