

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

P
P
E
Q



**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA
POR DESTILAÇÃO REATIVA, EXTRATIVA E
ABSORTIVA: UMA COMPARAÇÃO
EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL**

Thibério Pinho Costa Souza

Recife / PE

Abril / 2015

PPEQ - Programa de Pós-graduação
em Engenharia Química

CEP. 50740-521 – Cidade
Universitária Recife – PE

Telefax: 0 – xx – 81 - 21267289

10 de Abril de 2015

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA POR DESTILAÇÃO REATIVA, EXTRATIVA E ABSORTIVA: UMA COMPARAÇÃO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

THIBÉRIO PINHO COSTA SOUZA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em engenharia química.

Área de concentração: Processos Químicos Industriais

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Co-orientador: Prof. José Marcos F. da Silva.

Recife – PE

ABRIL, 2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S729p

Souza, Thibério Pinho Costa.

Produção de biodiesel via rota etílica por destilação reativa, extrativa e absortiva: uma comparação experimental e computacional / Thibério Pinho Costa Souza. - Recife: O Autor, 2015.

159 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientador: Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências, Anexos e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Destilação reativa e extrativa.
4. Experimental. 5. Coluna piloto. 6. Simulação. 7. Aspen Plus. I.
Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientador). II. Silva, José
Marcos Francisco da. (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-119

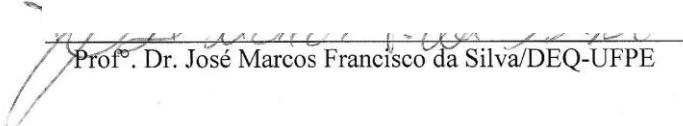
THIBÉRIO PINHO COSTA SOUZA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA POR
DESTILAÇÃO REATIVA, EXTRATIVA E ABSORTIVA: UMA
ABORDAGEM EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL**

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 10 de Abril de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profº. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ-UFPE


Profº. Dr. José Marcos Francisco da Silva/DEQ-UFPE

Profº. Dr. Augusto Knoechelmann/DEQ-UFPE

Profº. Dr. Carlos Costa Dantas/DEN-UFPE

Profº. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE

Profº. Dr. Sérgio Lucena/DEQ-UFPE

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares.

Aos laboratórios de pesquisa LSDPQ, Lateclim, LAC e Cromatografia do DEQ.

Ao Professor Dr. José Marcos Francisco da Silva pela orientação e pelas sugestões.

Ao Professor José Geraldo por ceder o laboratório Lateclim para a pesquisa.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelo apoio e sugestões.

Aos amigos e colegas de estudo, em especial a Josivan Pedro, Luís Fonseca e Ronald Miller.

Aos integrantes do Laboratório de Combustíveis da UFPE pelo apoio e ajuda.

Aos integrantes do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE, em especial à James que ajudou de forma direta para os resultados deste trabalho.

Ao técnico de laboratório Gilvan.

À Propesq pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

“Para o triunfo do mal, basta que os bons não façam nada”.

Edmund Burke (1729 - 1797).

RESUMO

Nos últimos anos o biodiesel se tornou uma alternativa para a demanda crescente de combustível no país e no mundo. O próximo passo é conseguir produzir um biodiesel economicamente competitivo com o diesel fóssil em um processo a nível industrial. Uma tecnologia que vem ganhando espaço ultimamente é a destilação reativa. O objetivo deste trabalho foi estudar do ponto de vista computacional e experimental a produção de biodiesel por destilação reativa. Para isso, foi construída uma coluna piloto com 1,5 m de altura em vidro, dotada de toda parte de controle automático para a aquisição de dados. Foi utilizado o Aspen Plus® para realizar as simulações com base nos resultados obtidos experimentalmente. Também foi realizado neste trabalho uma modelagem cinética da transesterificação do óleo de algodão em rota etílica a fim de se obter parâmetros da reação para serem inseridos no simulador. Em seguida, foi comparada a viabilidade da rota etílica com a metílica via simulação e sugerido um processo de extração com o próprio glicerol. Os resultados mostraram que a destilação reativa apresenta melhor desempenho quando comparado a outros processos como por exemplo reatores PFR também estudados neste trabalho. Por fim, foi sugerido um projeto de uma coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva para a produção de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel; destilação reativa e extractiva; experimental; coluna piloto, simulação; Aspen Plus.

ABSTRACT

In recent years, biodiesel has become an alternative to the increasing fuel demand in the country and the world. The next step is to produce a biodiesel economically competitive with fossil diesel in a process at industrial level. A technology that is becoming more popular lately is the Reactive Distillation. The objective of this work was to study the computational and experimental point of view the influence of a reactive distillation column for the production of biodiesel. For this, a pilot column was built with 1.5 meter high glass, endowed with every part of automatic control for obtaining the experimental results. Aspen Plus® was used to perform the simulations based on the results obtained experimentally. Was also carried out in this work a kinetic modeling of transesterification of cottonseed oil in ethyl route in order to obtain reaction of the parameters to be entered into the simulator. Then we compared the viability of Ethyl course with Methanol via simulation and suggested an extraction process with the glycerol itself. The results showed that the reactive distillation has a better performance when compared to other processes such as PFR reactor also studied in this work. Finally, it was suggested a project of a column of Reactive, Absortive and Extractive Distillation for the production of biodiesel.

KEYWORDS: biodiesel; reactive and extractive distillation; experimental; pilot column, simulation; Aspen Plus.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	ESTADO DA ARTE	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1	Planejamento Fatorial e Análise de Variância.....	23
3.2	Fundamentação Teórica da Cinética de Transesterificação do Biodiesel.....	26
3.3	Fundamentação Teórica do Reator PFR (Plug Flow Reactor)	28
3.4	Fundamentação Teórica da Coluna de Destilação Reativa.....	30
3.4.1	A destilação reativa aplicada ao biodiesel	31
3.4.2	Configurações de destilação reativa aplicada ao biodiesel	32
3.4.3	Hipóteses para a aplicação da destilação reativa	33
3.5	Aspen Plus User Interface®	34
3.6	PACOTES TERMODINÂMICOS	36
	Classificação dos Pacotes	36
	Modelos do tipo Equações de Estado	37
	Modelos de Atividade.....	38
	Modelos Seader e Grayson (para hidrocarbonetos)	39
	Modelos de Pressão de Vapor.....	40
	Miscelânea.....	40
3.7	APLICAÇÃO DA ROTA ETÍLICA	42
3.7.1	Etanol x Metanol.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	Materiais	45
4.1.1	Materiais - Matéria-prima usada.....	45
4.1.2	Materiais - Montagem em Bancada para a Cinética por Rota Etílica.....	45
4.1.3	Materiais - Montagem da Coluna Piloto de Destilação Reativa	46
4.1.4	Materiais - Montagem do Reator PFR	47
4.2	Metodologia.....	50
4.2.1	Metodologia – Cinética da Transesterificação por Rota Etílica	50
4.2.2	Metodologia – Coluna piloto (laboratório).....	55
4.2.3	Metodologia – Usina piloto com reatores PFR (laboratório).....	57
4.2.4	Metodologia – Coluna escala industrial (Usina de biodiesel)	58
4.2.5	Metodologia – Coluna de Extração e Absorção de Água por Glicerol.....	59

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Cinética da transesterificação do óleo de algodão por rota etílica	61
5.2	Simulação de um reator PFR para produção de biodiesel	68
5.3	Simulação de uma Coluna de Destilação Reativa para Produção de Biodiesel	71
5.3.1	Escolha das variáveis de operação	71
5.3.2	Simulação usando o Aspen plus	71
5.3.3	Planejamento experimental	71
5.4	Análise experimental de uma coluna de destilação reativa para produção de biodiesel	76
5.4.1	Escolha das variáveis de operação	76
5.4.2	Planejamento experimental	76
5.4.3	Resultados experimentais	77
5.5	Destilação reativa para biodiesel: Comparação de resultados simulados entre a rota etílica e a rota metílica	87
5.6	Simulação de uma coluna de extração e absorção para purificação do etanol com uso do glicerol	90
5.6.1	Planejamento experimental	90
5.6.2	Resultados simulados	91
6	CONCLUSÕES	95
6.1	CINÉTICA	95
6.2	SIMULAÇÃO E EXPERIMENTAL DO REATOR PFR	95
6.3	SIMULAÇÃO E VALIDAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA	96
6.4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE DR (OTIMIZAÇÃO)	97
6.5	SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO REATIVA, EXTRATIVA E ABSORTIVA	97
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	98
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de transesterificação.	26
Figura 2: Reator PFR com corrente de reciclo (OCTAVE LEVENSPIEL, 1999; FOGLER, 2002).	28
Figura 3: Otimização do layout de um processo complexo aplicando destilação reativa.....	30
Figura 4: Sistema simplificado para produção de biodiesel.	31
Figura 5: Experimento com coluna de destilação reativa para produção de biodiesel por He et al. (2006) (a). Simulação com coluna de destilação reativa em contracorrente por KISS et al. (2006) (b).	32
Figura 6: Sofware Aspen User Interface 7.0.	35
Figura 7: Hardware para comunicação do experimento (coluna de destilação reativa) com o PC.....	47
Figura 8: Software (supervisório) para controle da coluna de destilação reativa (a). Flowsheet da simulação realizada no software Aspen (b).	47
Figura 9: Usina experimental de produção de biodiesel do laboratório LATECLIN/UFPE.	48
Figura 10: Reator usado para a reação (a). Sentido do escoamento de alimentação e de saída (b).	49
Figura 11: Reator usado para a reação de transesterificação (a). Esquema do sistema com agitação, alimentação dos reagentes e controle da temperatura (b).	53
Figura 12: Análise realizada por cromatografia gasosa (a). Amostras coletadas (b).....	54
Figura 13: Coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel.	56
Figura 14: Detalhamento do sistema de refluxo de condensado e dosagem de catalisador.....	57
Figura 15: Fluxograma da simulação montada a partir da planta piloto de produção de biodiesel do Lateclin. As correntes recicladas são identificadas pelos tanques de óleo e álcool.....	58
Figura 16: Estrutura do galpão da usina de Caetés/PE (a). Visão geral da usina (b).....	58
Figura 17: Flowsheet da simulação realizada no software <i>Aspen Plus®</i>	59
Figura 18: Gráfico de Pareto da conversão em éster para as variáveis do processo.....	62
Figura 19: Gráfico de resposta da conversão em função da relação molar e temperatura (a); do percentual de catalisador e da temperatura (b); do percentual de catalisador e da relação molar (c). Comparação do ajuste pelo experimental (d).....	63
Figura 20: Gráfico do consumo de óleo de algodão em função do tempo para um processo a uma temperatura de 70°C, um relação molar de 10 / 1 e 0,5% de catalisador.	64
Figura 21: Gráfico do ajuste para a energia de ativação da reação de Transesterificação.....	65
Figura 22: Gráfico do comportamento das reações consecutivas da transesterificação do óleo de algodão via rota etílica a 60°C.	66
Figura 23: Gráfico da comparação da conversão em função do tempo para a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota metílica e rota etílica.	67

Figura 24: Mapa 3D construído em Matlab® a partir da equação de projeto de reatores PFR provido de corrente de reciclo	69
Figura 25: Tempo de Residência em função da Razão de Reciclo para uma conversão fixa de 98%	70
Figura 26: Resultado experimental comparado com a simulação no Aspen	73
Figura 27: Perfis de temperatura na base (a) e no topo (b) ao longo do tempo de processo.	74
Figura 28: Ajuste não linear para os perfis de temperatura. Aquecimento (a) e resfriamento (b).	75
Figura 29: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 1	77
Figura 30: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 2	77
Figura 31: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 3	78
Figura 32: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 3	78
Figura 33: Gráfico de Pareto para a influência das variáveis do processo na conversão em Éster	80
Figura 34: Gráfico de resposta do Teor de Éster em função da: Relação Molar / Razão de Refluxo (a); Relação Molar x Altura da Coluna (b).	81
Figura 35: Gráfico de resposta do Teor de Éster em função Razão de Refluxo / Altura da Coluna (a); Comparação do Ajuste / Experimental (b).	81
Figura 36: Gráfico de Pareto para a influência das variáveis do processo na conversão em Éster	83
Figura 37: Gráfico de resposta do Teor de Éster em função da Relação Molar / Razão de Refluxo (a); Comparação do Ajuste / Experimental (b).	83
Figura 38: Gráfico de Pareto para a influência das variáveis do processo na conversão em Éster	85
Figura 39: Gráfico de resposta do teor de éster em função da relação molar x razão de refluxo (a); comparação do ajuste / experimental (b).	85
Figura 40: Gráfico de superfície para o metanol	88
Figura 41: Gráfico de superfície para o etanol	89
Figura 42: Gráfico de resposta do teor etílico em função da razão de refluxo e quantidade de solvente (a); comparação do ajuste pelo experimental (b).	90
Figura 43: Gráfico de resposta do teor etílico em função da razão de refluxo e quantidade de solvente (a); comparação do ajuste pelo experimental (b).	91
Figura 44: Análise de sensibilidade dos resultados do teor etílico em função da razão de refluxo e da quantidade de solvente usado no processo de remoção da água.....	93

Figura 45: Configuração de operação da coluna de destilação reativa, extrativa e absorptiva para produção de biodiesel.....	94
Figura 46: Projeto da coluna de destilação reativa, extrativa e absorptiva para a produção de biodiesel.	106
Figura 47: Perspectiva do projeto da coluna de destilação reativa, extrativa e absorptiva para a produção de biodiesel.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados da cinética de transesterificação (MELO 2007)	27
Tabela 2: Condições experimentais do processo de produção do biodiesel via reatores PFR	48
Tabela 3: Variáveis e Níveis do Planejamento Experimental.....	50
Tabela 4: Combinação de Fatores e Níveis e a Ordem dos Experimentos.	51
Tabela 5: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.	60
Tabela 6: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.	60
Tabela 7: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.	60
Tabela 8: Resultados dos fatores e níveis e a ordem dos experimentos.	61
Tabela 9: Formação de éster em função do tempo para os experimentos.	64
Tabela 10: Comparação dos resultados da cinética via rota Etílica e Metílica.....	66
Tabela 11: Relação entre o aumento da Razão de Reciclo (RR) e a Conversão em Ésteres nas condições de operação.....	68
Tabela 12: Planejamento para a operação da Coluna de Destilação Reativa.	71
Tabela 13: Planejamento experimental realizado para a simulação prévia.	72
Tabela 14: Resultados experimentais da conversão ao longo da coluna de destilação reativa.....	73
Tabela 15: Planejamento Experimental para os testes na usina em escala piloto.....	76
Tabela 16: Planejamento experimental para a relação molar, razão de refluxo e altura da coluna.	79
Tabela 17: Planejamento Experimental e Resultados da conversão em Éster.	79
Tabela 18: Planejamento Experimental com Relação Molar de 3 / 1; 12 / 1 e com a presença ou não da Razão de Refluxo de topo da coluna.	82
Tabela 19: Resultado para o Planejamento Experimental com Relação Molar de 3 / 1; 12 / 1 e com a presença ou não da Razão de Refluxo de topo da coluna.....	82
Tabela 20: Planejamento experimental com relação molar de 12 / 1; 17 / 1 e com a presença ou não da razão de refluxo de topo da coluna.....	84
Tabela 21: Resultado para o planejamento experimental com relação molar de 12 / 1; 17 / 1 e com a presença ou não da razão de refluxo de topo da coluna.	84
Tabela 22: Resultados da rota metílica e rota etílica para o planejamento com relação molar de 3 / 1; 6 / 1; 12 / 1 e 18 / 1.	87
Tabela 23: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.	90
Tabela 24: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.	91
Tabela 25: Resultado do teor etílico para o planejamento experimental.	92

1 INTRODUÇÃO

A busca por um combustível capaz de atender as necessidades energéticas do homem moderno existe desde a perfuração do primeiro poço de petróleo em Bibiheybət (Bibi-Heybat), próximo a Baku, no Azerbaijão, no ano de 1846. Esse tipo de combustível impulsionou a economia do mundo principalmente no setor de transporte. Porém com a crise do petróleo, que teve início com o fim da segunda guerra mundial, quando os governos foram forçados a controlar a exploração de petróleo em seus próprios países, devido às terríveis perdas causadas pelas guerras, as grandes nações capitalistas não tiveram outra opção a não ser reconhecer a nova política das nações médio-orientais. Apesar disso, outras questões políticas serviram para que o controle exercido pelas nações do Oriente Médio causasse sérias preocupações aos grandes capitalistas. No começo da década de 1970, as nações produtoras começaram a regular o escoamento da produção petrolífera por conta de sua natureza não renovável. Em 1973, o valor do barril mais que triplicou em um curto período de três meses. Nessa mesma época, a crise entre os produtores orientais e o bloco capitalista piorou com o estouro da Guerra do Yom Kippur. Discordando da ofensiva judaica, as nações árabes vizinhas, produtoras de petróleo, organizaram um boicote contra toda a nação que apoiasse a causa dos israelenses. Não suportando a elevação do barril para a casa dos US\$ 40,00, vários países abandonaram a guerra.

Com o alto preço do barril de petróleo, o Brasil procurou uma alternativa para contornar esse impasse com a criação do Pró-Álcool ou Programa Nacional do Álcool em 14 de Novembro de 1975 com o decreto nº 76.593. Na época, o então governo militar, incentivou o uso de terras para o cultivo da cana. Quanto aos usineiros o governo forçou a produção de álcool, ao invés de açúcar, mediante o fornecimento de subsídios. O programa substituiu por álcool etílico a gasolina, o que gerou 10 milhões de automóveis a gasolina a menos rodando no Brasil, diminuindo a dependência do país ao petróleo importado. A decisão de produzir etanol a partir da cana-de-açúcar por via fermentativa foi por causa da baixa nos preços do açúcar, onde ainda foram testadas alternativas de fonte de matéria-prima, como por exemplo, a mandioca. O programa ganhou força, chegando ao seu auge com 12,3 bilhões de litros em 1986.

Apesar do enorme sucesso, o programa Pró-álcool não pôde ser aproveitado para veículos de transporte de carga pesada que fazem uso de motores do tipo diesel.

Entretanto, no Brasil, da mesma forma que no restante do mundo, existe dependência na matriz energética por combustíveis fósseis. A maior parte do aumento das mudanças climáticas observado desde meados do século XX foi causada por concentrações crescentes de gases do efeito estufa, como resultado de atividades humanas como a queima de combustíveis fósseis. O aquecimento global, uma consequência do aumento das concentrações de poluentes na atmosfera que bloqueiam parte da radiação solar antes que esta atinja a superfície da Terra, mascarou parcialmente os efeitos do aquecimento induzido pelos gases de efeito de estufa. Atualmente os apelos ambientais têm levado à busca por fontes de energia renováveis de menor impacto ambiental (MADRAS et al., 2004).

O fruto desta preocupação com o meio ambiente fez com que os países integrantes da ONU assinassem o Protocolo de Quioto que foi consequência de uma série de eventos iniciada com a Toronto Conference on the Changing Atmosphere, no Canadá (outubro de 1988), seguida pelo IPCC's First Assessment Report em Sundsvall, Suécia (agosto de 1990) e que culminou com a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática (CQNUMC, ou UNFCCC em inglês) na ECO-92 no Rio de Janeiro (MAGNOLI, 2008). Nestas conferências muito se debateu sobre quais as origens reais para tais mudanças ambientais.

Por ser um combustível não renovável, o petróleo será um item cada vez mais caro, fazendo com que a produção de diesel de origem mineral seja comprometida. Devido a esse fato, diversos países a exemplo do Brasil, estão adotando uma solução para reduzir este impacto. Uma das soluções na tentativa de substituir o diesel de origem mineral por outro combustível mais limpo é a aplicação de biocombustíveis em motores automotivos. Uma tecnologia que vem se mostrando promissora é o biodiesel, uma vez que o mesmo pode ser obtido através da reação de um óleo de origem vegetal com um álcool (ARANDA et al. 2009), GONÇALVES et al. 2007, GOMES, et al. 2010 e LEÃO et al. 2009). Além de ser um combustível renovável, o biodiesel pode ser considerado ecologicamente correto por ter seu ciclo de carbono fechado. Atualmente, diversas usinas de produção de biodiesel estão operando no mundo. No Brasil existem algumas usinas em operação construídas pela PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS que produzem biodiesel com o mais alto nível de qualidade, sendo este já incorporado ao diesel de origem mineral disponível nos postos de combustíveis. Hoje a legislação brasileira exige que a mistura diesel/biodiesel comercializada nas bombas de postos de combustíveis tenha uma composição de 7% de ésteres oriundos do combustível renovável. Esta exigência foi imposta pela norma da AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, na qual fiscaliza e regulariza os combustíveis comercializados em todo país.

Por ser uma tecnologia relativamente nova, visto que a primeira usina de biodiesel a entrar em operação no Brasil foi a SOYMINAS na cidade de Cássia (MG) em 2005, o biodiesel produzido em escala industrial ainda é um combustível caro chegando a ser 64% superior em comparação ao diesel de origem mineral (HOLANDA, 2004). A SOYMINAS foi projetada para produzir biodiesel a partir do óleo de girassol e nabo forrageiro, tendo uma capacidade instalada de produção de 12 milhões de litros por ano. A SOYMINAS foi considerada um marco no programa de combustíveis renováveis em escala industrial, visto que anos antes já se realizavam experimentos para a produção de biodiesel a partir de oleaginosas, como soja, mamona, dendê e girassol. O biodiesel foi autorizado para uso comercial no Brasil em dezembro de 2004, inicialmente para uma mistura de 2% ao diesel de petróleo.

Um dos motivos para o alto custo aplicado ao biodiesel é que boa parte da produção nacional do biodiesel utiliza soja como matéria-prima. Por ser uma commodity, a soja é cotada internacionalmente e o crescimento da demanda asiática por alimentos aqueceu o seu mercado. No Brasil, mesmo com um valor cotado acima do diesel de origem mineral (<http://www.anp.gov.br>), o biodiesel ainda se mostra uma alternativa viável, como é visto hoje em outros países como o caso da Europa (FESTEL, 2008). Mesmo sendo mais caro, o biodiesel apresenta algumas vantagens em relação ao diesel de origem mineral, dentre elas, por ser uma energia renovável, contribuir para a geração de empregos no setor primário, além de não ser necessária nenhuma modificação nos atuais motores do ciclo diesel (YUSTE and DORADO, 2006, ARAI, 2008) para usos com até 50% de éster na mistura. Com isso, o biodiesel pode ser usado como combustível de motores diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (DEMIRBAS, 2006; TAPANES, 2008).

Outro motivo que influencia no preço do biodiesel é o custo associado a sua produção. Atualmente as usinas para a produção do biocombustível utilizam uma configuração do processo em regime de batelada. Este tipo de projeto atendeu bem as necessidades de produção com uma ótima qualidade para uma demanda inicial desse combustível. Apesar de ser um processo cuja operação está dominada, a utilização de reatores em regime de batelada apresentam certas desvantagens quando se trata de aumentar a produção e reduzir o custo operacional, visto que cada ciclo de reação necessita de um tempo aproximado de uma hora em cada reator. Contudo para se obter um biodiesel em larga escala e economicamente viável, é necessário que se realizem estudos para torná-lo mais barato do ponto de vista industrial.

Devido a isso, são necessários mais estudos para melhorar esse processo produtivo, garantindo assim um produto de alta qualidade, disponível para atender o mercado, e com preço acessível ao

consumidor. No estado de Pernambuco, mais precisamente na UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE existe uma usina escola para a produção de biodiesel por processo contínuo. A usina foi construída para avaliar as condições de produção fazendo uso de três reatores em série com capacidade de produção de 250 litros por dia. Este tipo de configuração a princípio traria mais vantagens em relação ao processo em batelada por conseguir aumentar a produção do biocombustível, porém estudos ainda precisam ser realizados na própria usina. Os reatores tipo Plug Flow Reactor PFR operam com grandes vazões de produção e o Laboratório de Tecnologias Limpas - LATECLIN da Universidade Federal de Pernambuco conta com uma planta piloto para produção de biodiesel construída com três reatores PRF associados em série munidos de sistema de reciclo individual.

Ainda no estado no estado de Pernambuco funciona uma usina piloto de dimensões industriais para a produção de biodiesel construída pelo CENTRO DE TECNOLOGIAS ESTRATÉGICAS DO NORDESTE – CETENE na qual a sua operação tem como propósitos fins de pesquisa. A usina lotada na cidade de Caetés/PE possui uma capacidade de produção de 2.000 litros/dia fazendo uso da configuração em batelada, onde realiza estudos com diversos tipos de óleos ao exemplo do algodão, oiticica e pinhão manso. A usina tem como objetivo estudar a produção de biodiesel de maneira eficiente para que esses conhecimentos sejam aplicados em novos projetos de produção do biocombustível. A usina opera hoje fazendo uso da rota metílica, onde se conseguiu resultados excelentes para esse tipo de processo. O próximo passo é tentar operar a usina fazendo uso do etanol (rota etílica) para a produção. Sabe-se que o etanol possui complicações no processo em relação ao metanol além de ser mais propício à formação de produtos indesejáveis como é o caso da reação de saponificação. Por ser uma substância hidrofílica, o etanol absorve água o que ajuda a promover a formação de emulsões durante o processo diminuindo assim o rendimento final. Dessa forma, a usina piloto de produção de biodiesel de Caetés-PE/Brasil trabalha hoje para tentar reduzir o custo aplicado ao processo a fim de se obter um produto economicamente viável.

Apesar de se conseguir um bom produto final, a usina possui limitações quanto ao aumento da produção por se tratar de um regime de operação em batelada. Uma solução a esse problema vem de uma tecnologia bastante antiga, porém muito recente quando aplicada na área de biodiesel. Nos últimos anos, a destilação reativa começou a ser usada em estudos para a produção de biodiesel (KISS et al., 2007) onde já se mostrou uma alternativa para a aplicação em novos projetos. Estudos da literatura (B. B. HE et al., 2006) demonstram que a destilação reativa possui uma vantagem produtiva no processo de produção de biodiesel em comparação com o processo convencional (batelada). Por ser um processo que opera continuamente, o mesmo consegue reduzir o custo de projeto e operação, pois concentra as

principais operações unitárias em um único equipamento. Quando comparado com outros processos, o custo de produção de biodiesel (KULCHANAT et al., 2007) aplicado a uma coluna de destilação reativa se torna menor. Baseado nisso, diversos estudos com simulações aplicadas a colunas de destilação reativa estão sendo usados para projetar uma planta industrial, além do qual pode ser visto um ganho na produção com a diminuição do tempo de operação (Kiss et al., 2006).

Para o presente trabalho, procurou-se operar uma coluna de destilação reativa fazendo uso da rota etílica a fim de obter resultados experimentais que foram comparados com simulações feitas no software *Aspen Plus*®. Tomou-se cuidado com a presença de água no processo na qual foi removida por extração e absorção. Os objetivos desse trabalho foram:

1. Encontrar parâmetros para um modelo cinético da reação de transesterificação do óleo de algodão via rota etílica.
2. Realizar simulação da operação de uma coluna de destilação reativa, extrativa e absortiva com a ajuda do software *Aspen Plus*®.
3. Realizar experimentos com uma coluna de destilação reativa, extrativa e absortiva a fim de se obter informações do processo.
4. Comparar os resultados simulados com os resultados experimentais validando assim as simulações.
5. Comparar a viabilidade do processo com uma unidade de produção de biodiesel operando com reatores PFR.
6. Propor um projeto final para a construção de uma coluna de produção de biodiesel em escala industrial.

2 ESTADO DA ARTE

Na literatura existem vários trabalhos que tem como objetivo desenvolver um processo contínuo ótimo para produzir ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) a partir de óleos ou resíduos de óleo fazendo uso de coluna de destilação reativa. NOSHADI e colaboradores (2012) trabalharam com reação catalisada por $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ onde superaram o problema de neutralização que ocorre na transesterificação convencional do óleo de cozinha com alta quantidade de ácidos graxos livres e teor de água em uma coluna de destilação reativa. O processo usado por NOSHADI e colaboradores (2012) se baseava em um tanque de mistura dos reagentes (óleo e metanol) onde os mesmos eram inseridos no topo da coluna de destilação tendo assim reação e destilação. Os autores estudaram quatro parâmetros de operação: vazão de alimentação total, temperatura da alimentação, carga térmica do reboiler e relação de metanol/óleo. As condições ótimas determinadas foram: 116,23 mol/h para o fluxo total da reação; 29,9 °C para a temperatura de alimentação; 1,3 kW para a carga térmica do reboiler e 67,9 metanol/ para cada proporção de óleo usado. O rendimento em éster metílico encontrado foi de 93,94%.

N. NGUYEN e colaboradores (2011) usaram o conceito de coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel usando metanol. Os autores fizeram uso de duas sequências de destilação. Na primeira sequência, o metanol era recuperado na coluna e em seguida era direcionado à coluna de destilação reativa. Na segunda sequência, a coluna de destilação reativa é acoplada termicamente a coluna de recuperação de metanol. Dessa forma, a sequências de destilação associada consumiu menos energia, permitindo que o vapor de interligação e correntes de líquido entre as duas colunas pudessem eliminar o revedor ou o condensador de ambas as colunas. Os autores estudaram a seção de *stripping* termicamente acoplado a coluna de destilação reativa e eliminaram o condensador da coluna da destilação reativa. Ambas as sequências foram otimizadas usando as análises térmicas e hidráulicas usando as ferramentas do simulador Aspen Plus. A comparação das sequências optimizadas mostraram que, na sequência de acoplamento térmico ao consumo de energia foi reduzido em 13,1% na coluna de destilação reativa e em 50,0% na coluna de recuperação do metanol. O total de perdas de energia para as colunas foi reduzido a 21,7%. Além disso, os perfis de composição indicaram que a coluna de destilação reativa termicamente acoplada opera com a concentração mais baixa de água na zona de reação o que reduz a desativação catalítica.

Outros estudos envolvendo coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel foram realizados (HE et al., 2005). Neste estudo, os autores optaram por trabalhar com óleo de canola em uma coluna de destilação reativa (RD) de um sistema de reação. O processo montado consistiu em uma etapa de mistura dos reagentes (álcool e óleo) que, após serem pré-aquecidos, eram alimentados diretamente na coluna de destilação reativa no mesmo ponto. Foi estudado a otimização de seis variáveis do processo experimentalmente e analisados estatisticamente sobre o desempenho global do sistema do reator RD. Essas variáveis incluíram a alimentação de metanol, razão molar, tempo de reação, a temperatura do refervedor, concentração de catalisador, o modo de circulação de metanol, e formulação do catalisador. Um delineamento experimental foi utilizado nos experimentos e modelos estatísticos de regressão múltipla resposta foram utilizados para otimização de processos. Sob as condições de funcionamento explorado, os autores conseguiram rendimentos do produto que variaram de 41,5% para 94,9%. Os autores trabalharam com faixas variáveis de operação e quando maximizada, os rendimentos de produto chegaram a 98,8%. No entanto, os autores tiveram problemas com a formação de sabão que minimizou o rendimento e produtividade chegando a 72% de conversão.

ANTON et al. (2007) estudaram o conceito de destilação reativa como alternativa nova para um processo de esterificação sustentável. O processo se baseou na destilação reativa catalítica. Os autores indicaram os prós e contras de fabricação de biodiesel por esterificação de ácidos graxos usando óxido de metal como catalisador. O processo consistiu em uma simulação de uma coluna onde a corrente de metanol entrava por baixo e a corrente de óleo entrava por cima em contra corrente. Ao centro era distribuído o catalisador usado. Os melhores catalisadores estudados pelos autores foram os óxidos metálicos. Os autores fizeram simulações rigorosas do processo mostrando que a combinação de catalisadores de óxido de metal com a tecnologia de destilação reativa é uma solução viável e vantajosa para a produção de biodiesel.

FERNANDO e colaboradores (2010) estudaram um processo envolvendo a utilização de álcoois de cadeia curta em condições supercríticas evitando assim, o uso de um catalisador e a ocorrência da reação de saponificação. Este processo requer menos equipamentos do que o convencional, mas seus requisitos de alta pressão e a necessidade de materiais especiais que suportam as condições do processo marcam o principal custo elevado do produto final. Neste trabalho, os autores modificaram o processo supercrítico para a produção de biodiesel. O processo envolve a utilização de agentes reativos de destilação ou de destilação reativa acoplada termicamente. Os autores fizeram

simulações usando o simulador *Aspen®* para demonstrar a viabilidade de tais alternativas para produzir o biodiesel com metanol em condições de elevada pressão. Além disso, FERNANDO et al. (2013) compararam as emissões totais das configurações de sistemas alternativos para a produção de biodiesel baseados em destilação reativa com os correspondentes ao método catalítica convencional. O estudo demonstrou os benefícios da utilização de destilação reativa para o passo de esterificação e discute o impacto ambiental do processo de produção supercrítico.

NÍVEA e colaboradores (2010) estudaram o uso de etanol em coluna de destilação reativa. O trabalho da autora consistiu em produzir de biodiesel a partir de óleo de soja e etanol por destilação reativa. Foi estudado um processo com um sistema de produção convencional de biodiesel associado a uma coluna de destilação reativa, onde a primeira etapa da reação ocorria em reatores sendo o produto deste direcionado para o topo de uma coluna de destilação. Para isso, a autora utilizou diferentes variáveis que afetariam o processo de produção de biodiesel convencional, tais como: a concentração do catalisador, temperatura de reação, nível de agitação, a razão molar de etanol/óleo de soja, tempo de reação, e do tipo de matéria-prima. Neste estudo, o delineamento experimental foi usado para otimizar as seguintes variáveis de processo: a concentração de catalisador (0,5% em peso até 1,5% em peso) e razão molar do etanol/óleo de soja (3: 1 até 9: 1). A razão de refluxo coluna reativa foi de 83 ml/min e o tempo de reação foi de 6 minutos onde se conseguiu uma conversão final de 94,54%.

Destilação reativa catalítica oferece novas oportunidades para a produção de biodiesel. Um dos principais problemas é a remoção eficaz da água a fim de proteger o catalisador sólido evitando a dispendiosa recuperação do excesso de álcool. ALEXANDRE e colaboradores (2008) propuseram uma nova abordagem baseada na dupla esterificação de ácidos graxos com álcoois leves e pesados, ou seja, metanol e 2-etyl-hexanol. Estes dois reagentes complementares têm uma função reativa equivalente, mas características termodinâmicas. A configuração se comporta mais como absorção reativa combinada com destilação azeotrópica reativa com álcool pesado como co-reagente e agente de separação da água. Outro elemento de originalidade apresentado foi o controle do inventário de álcoois, fixando o refluxo do álcool pesado na entrada da coluna com pouco álcool. Esta estratégia permite alcançar tanto a taxa de alimentação reagente estequiométrica e grande flexibilidade na produção de ésteres.

KULCHANAT et al. (2013) mostraram que os custos mais elevados de matérias-primas e de processamento para a produção de biodiesel pode ser reduzido através da aplicação de destilação reativa (RD) no processo de transesterificação. Os efeitos da temperatura no revedor, a quantidade de catalisador KOH, metanol a razão molar de óleo e um tempo de residência sobre a pureza do éster metílico foram determinados usando uma RD de escala laboratorial simples coluna de enchimento. Os resultados indicaram que a partir da coluna vazia, o sistema alcançou o estado estacionário em 8 h. A temperatura elevada no revedor e a quantidade de catalisador favoreceram a reação de saponificação no processo. Os autores determinaram que a melhor condição para o funcionamento ideal foi operando a coluna com uma temperatura no revedor de 90 °C, uma razão molar com metanol de 4,5 / 1,0 e 1% de KOH em peso. O tempo de residência da coluna foi de 5 min. Dessa forma, os autores conseguiram diminuir em 25% a alimentação de metanol na coluna em relação ao processo convencional, produzindo uma teor em éster metílico de 92,27%. KULCHANAT et al. (2013) sugerem que a coluna de destilação reativa pode ser aplicada em pequenas ou médias indústrias. MAURO et al. (2014) publicaram trabalhos parecidos.

ENRIQUE et al. (2012) estudaram a possibilidade de se produzir biodiesel com uso de coluna de destilação reativa. Os resultados dos autores mostraram que é possível obter ésteres metílico como produto de elevada pureza adequado para uso como biodiesel. Alguns benefícios adicionais foram encontrados, como por exemplo, a recuperação do excesso de metanol e a remoção da água produzida. Os autores obtiveram uma economia de energia de cerca de 30% com sistemas de destilação reativa acoplados termicamente.

ANTON et al. (2012) também estudaram a possibilidade de produção de biodiesel por coluna de destilação reativa. Os autores discutem que o processo de destilação reativo pode ser reforçado através de integração de calor e alimentado por catalisadores heterogêneos, a fim de eliminar todas as operações relacionadas com catalisador convencional.

MADHU et al. (2012) propuseram um modelo matemático que foi desenvolvido para a produção de biodiesel em uma coluna de destilação reativa. Os resultados foram validado com no CHEMCAD. Os autores investigaram os efeitos dos parâmetros do processo, tais como a razão molar metanol e óleo, a temperatura, e o tempo de reação. Foi realizado uma análise de sensibilidade na qual foi possível mostrar que o rendimento do éster aumenta com relação a razão molar ao longo da coluna. Os autores

usaram o software Matlab com ferramenta de trabalho. Os resultados simulados mostraram que uma relação molar de 5 / 1 produz 90% de éster metílico com um tempo de residência de 4,7 min.

MAURO et al. (2014) trabalharam com ácido oleico como um exemplo de uma cadeia longa e diferentes configurações para várias simulações com coluna de destilação reativa. A configuração com refluxo de topo provou ser a melhor solução, uma vez que melhora a reação devido a um grande excesso de metanol mesmo que a coluna seja alimentada com valores estequiométricos de relação molar.

Apesar de se usar destilação reativa para a produção de biodiesel, muitos trabalham se baseiam apenas em simulações ou fazendo uso de metanol como reagente. A rota etílica é pouco usada em virtude do etanol apresentar uma menor eficiência em relação ao metanol. Outro problema apresentado quando trabalhado com etanol, é a formação de reações indesejadas como a saponificação devido a presença de água no álcool. Por este motivo, é necessário se trabalhar com etanol anidro. Muitos dos trabalhos encontrados na literatura não abordam o uso do etanol, tanto em simulações, quanto em dados experimentais. Tais dificuldades apresentadas se somam a necessidade de se ter um modelo cinético da rota etílica a fim de se usar nas simulações. É visando preencher esta lacuna que neste trabalho, de forma inovadora, se procurou estudar de forma computacional e experimental um projeto de coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel por rota etílica lidando com problemas de uso do etanol e da presença da água.

Além disso, procurou-se estudar o real conceito de destilação reativa dentro da própria coluna, visto que muitos trabalhos fazem uso de um tanque de mistura de reagentes (álcool e óleo) antes de serem inseridos na coluna que muitas vezes são no mesmo ponto de alimentação (topo da coluna). Isto quebra o conceito de destilação reativa e passa a ser reação e destilação. Por fim, procurou-se resolver neste trabalho, o problema causado pela presença de água no processo dividindo a coluna em duas seções (zona de reação e zona de absorção e extração).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Planejamento Fatorial e Análise de Variância

O planejamento fatorial de experimentos é uma ferramenta estatística importante, pois permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (BARROS et al., 2002).

Alguns conceitos importantes, a seguir descritos, são necessários para o entendimento do planejamento fatorial (CUNICO et al., 2008).

- Fator: cada variável do sistema em estudo;
- Nível: condição operacional dos fatores;
- Modelo estatístico: modelo matemático oriundo do método de ajuste por mínimos quadrados, que correlaciona os fatores isoladamente (x_1 , x_2 e x_3), ou entre si (x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3), em equações lineares, quadráticas, cúbicas, etc;
- Efeito: qualquer mudança ocorrida na resposta (a) em função de uma mudança de nível.

Um dos modelos estatísticos presente neste trabalho será um modelo quadrático (Equação 1), considerando as interações entre os fatores, do tipo:

$$a = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_3^2 + b_7x_1x_2 + b_8x_1x_3 + b_9x_2x_3 \quad (1)$$

Sendo estes coeficientes (b_0 a b_9) determinados pelo método de ajuste dos mínimos quadrados (95% de confiança) por uso do software Statistica ME.

O método dos mínimos quadrados consiste em diminuir ao máximo a diferença existente entre os valores experimentais obtidos (a_i) e os valores preditos pelo modelo matemático (\hat{a}_i), tornando mínimo o resíduo (e_i), ou seja, a diferença entre o valor observado e o valor predito ($e_i = a_i - \hat{a}_i$).

Além de calcular os coeficientes da equação do modelo estatístico, pode-se realizar um estudo dos efeitos provocados pelos fatores na variável resposta. Para isto, pode-se obter um gráfico de Pareto, que indicará quantitativamente esta influência das variáveis. O Software Statistica ME também pode ser usado para concretizar este estudo.

A Análise de Variância (ANOVA) é uma ferramenta que permite avaliar a qualidade do ajuste de um determinado modelo aos resultados observados.

Para o estudo sobre a análise de variância, alguns conceitos sobre soma quadrática são importantes.

O primeiro é a soma quadrática devido à regressão (SQ_R), que relaciona os valores preditos pelo modelo (\hat{a}_i) e a média global de todos os resultados experimentais (\bar{a}), conforme descreve a Equação 2.

$$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{a}_i - \bar{a})^2 \quad (2)$$

O segundo é a soma quadrática devido aos resíduos (SQ_r), que relaciona os valores experimentais (a_{ij}), no i ésimo nível com a j ésima repetição, e os preditos pelo modelo (\hat{a}_i), conforme descreve a Equação 3.

$$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (a_{ij} - \hat{a}_i)^2 \quad (3)$$

O terceiro conceito é a soma quadrática devida a falta de ajuste (SQ_{faj}), que relaciona os valores preditos pelo modelo (\hat{a}_i) e a média experimental no i ésimo nível (\bar{a}_i), ou seja, no ponto de estudo, conforme descreve a Equação 4.

$$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{a}_i - \bar{a}_i)^2 \quad (4)$$

Finalmente, o último conceito é a soma quadrática devida a falta ao erro puro (SQ_{ep}), que relaciona os valores experimentais (a_{ij}), no i ésimo nível com a j ésima repetição, e a média experimental no i ésimo nível (\bar{a}_i), conforme descreve a Equação 5.

$$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (a_{ij} - \bar{a}_i)^2 \quad (5)$$

Ainda sobre ANOVA, outros conceitos, como as médias quadráticas também são importantes. As médias quadráticas são o resultado do quociente entre as respectivas somas quadráticas e os números de graus de liberdade (NGL). O NGL para a SQR é uma unidade a menos que o número de

parâmetros da equação do modelo (p), ou seja, é $p - 1$. Já o NGL para a SQR é o número de repetições totais no nível i (n) menos o número de parâmetros da equação do modelo (p), ou seja, $n - p$. Para a SQfaj, o NGL é o número de variações da variável resposta (m') menos o número de parâmetros do modelo (p), ou seja, $m' - p$. Finalmente, Para a SQep, o NGL é o número de repetições totais no nível i (n) menos o número de variações da variável resposta (m'), ou seja, $n - m'$.

Desta forma, calcula-se a média quadrática devido à regressão (MQR), aos resíduos (MQr), à falta de ajuste (MQfaj) e ao erro puro (MQep), de acordo com as Equações 6-9.

$$MQR = \frac{SQR = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (\hat{a}_{ij} - \bar{a})^2}{p-1} \quad (6)$$

$$MQ_r = \frac{SQ_r = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (a_{ij} - \hat{a}_{ij})^2}{n-p} \quad (7)$$

$$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (\hat{a}_{ij} - \bar{a}_i)^2}{m'-p} \quad (8)$$

$$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (a_{ij} - \bar{a}_i)^2}{n-m'} \quad (9)$$

Com os resultados das somas quadráticas e das médias quadráticas, pode-se fazer um estudo detalhado sobre o ajuste do modelo aos resultados experimentais.

Inicialmente, calcula-se o percentual de variação explicada, que é o valor percentual do ajuste do modelo, sendo este representado pelo quociente $SQR/(SQR + SQR)$. Também se calcula o percentual de máxima variação explicável, que é o valor percentual máximo que poderia ter sido obtido, sendo este representado pelo quociente $(SQR + SQR - SQep) / (SQR + SQR)$.

Finalmente, para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa, realiza-se o teste F. Se este modelo é estatisticamente significativo, é porque a razão entre a média quadrática devido à regressão e a média quadrática devido aos resíduos é muito superior ao $F_{p-1, n-p}$ (tabelado), conforme ilustra a Equação 10.

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{p-1,n-p} \quad (\text{modelo estatisticamente significativo}) \quad (10)$$

Já para evidenciar o ajuste do modelo, realiza-se outro teste F. Desta vez se este modelo está bem ajustado, é porque a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro é inferior ao $F_{m'-p,n-m'}$ (tabelado), conforme mostra a Equação 11.

$$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} < F_{m'-p,n-m'} \quad (\text{modelo bem ajustado}) \quad (11)$$

A análise de variância pode ser resumida para o ajuste pelo modelo através do método dos mínimos quadrados (BARROS et al., 2002).

3.2 Fundamentação Teórica da Cinética de Transesterificação do Biodiesel

A reação de transesterificação ocorre quando um óleo de origem vegetal, ou gordura animal, entra em contato com um álcool (YEE et al. 2010; BARBOSA et al. 2010). O produto desta reação é uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol como apresentado na Figura 1.



Figura 1: Reação de transesterificação.

A presença de um catalisador é importante para auxiliar a reação, e a operação com excesso de álcool, se faz necessária quando se deseja deslocar a reação para o lado dos produtos. O estudo da etapa reativa foi feito com base nos estudos realizado por MELO (2007). A cinética proposta por MELO (2007) foi utilizada, conforme Equação 12, Equação 13, Equação 14 abaixo.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_i C_{TG} C_A \quad (12)$$

$$C_A = C_{A0} - 3(C_{TG0} - C_{TG}) \quad (13)$$

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad (14)$$

Onde C_A , C_{A0} são respectivamente as concentrações do óleo ao longo do processo e no estado inicial do processo.

A Tabela 1 mostra os resultados encontrados por MELO (2007), que foram incorporados ao programa Aspen plus® para a realização das simulações por rota metílica a fim de se comparar com os resultados simulados por este trabalho via rota etílica.

Tabela 1: Resultados da cinética de transesterificação (MELO 2007).

TIPO DE REAÇÃO	Energia de ativação	Termo pré-exponencial
	Ea [KJ/mol]	K_0 [dm ³ /(mol•min)]
TRANSESTERIFICAÇÃO	29,3	$0,332 \times 10^4$

KURAMOCHI *et al.* (2009) analisaram os modelos termodinâmicos utilizados em sistemas de produção do biodiesel, e o modelo UNIFAC foi selecionado pelos autores como modelo para representar o equilíbrio de fases utilizado no processo. Segundo eles, os modelos UNIFAC original e o Dortmund-UNIFAC foram os mais adequados para representar o ELV. O modelo UNIFAC-LLE proporcionou uma melhor representação do ELL (equilíbrio líquido-líquido) do metanol, oleato de metila e glicerina e metanol-água.

3.3 Fundamentação Teórica do Reator PFR (Plug Flow Reactor)

Estudo da Equação de Projeto de Reatores PFR com Corrente de Reciclo

O correto dimensionamento dos reatores químicos é necessário para que o produto final atenda às especificações requeridas além de ser importante para minimizar o custo do projeto. Devido a presença de correntes de reciclo nos reatores tubulares a expressão da equação de projeto desses tipos de reatores tornou-se uma premissa para a correta análise da influência do reciclo na conversão final em ésteres. A Figura 2 mostra um reator PFR que faz uso de uma corrente de reciclo

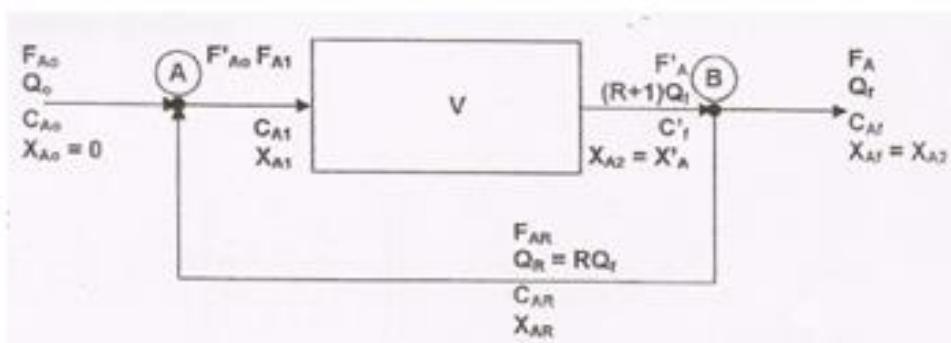
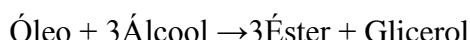


Figura 2: Reator PFR com corrente de reciclo (OCTAVE LEVENSPIEL, 1999; FOGLER, 2002).

Levenspiel et al. (1999) mostram que para um reator tipo PFR com corrente de reciclo esquematizado como na Figura 3 a equação (Equação 15) de projeto desse reator é expressa por:

$$V = F_{A0}(1 + R) \int_{(1+R)}^{X_f} \frac{R X_f}{(-r_A)} dX_A \quad (15)$$

MELO et al (2007) propuseram uma cinética da reação de transesterificação do óleo de algodão com metanol admitindo que a reação:



$$\frac{-dc_{TG}}{dt} = kC_{TG}C_A$$

Seja expressa por $\frac{-dc_{TG}}{dt} = kC_{TG}C_A$, nos quais C_{TG} e C_A correspondem as concentrações do triglicerídeo e do álcool respectivamente.

Pela estequiométrica da reação $C_A = C_{AO} - 3(C_{TG0} - C_{TG})$, pode-se chegar a expressão da cinética para $-r_G$ que sendo inserida na Equação 15, é representada pela Equação 16:

$$\frac{V}{F_{AO}(1+R)} = \frac{1}{3kC_{TGO}^2} \int_{\frac{RXG}{(1-XA)}}^{XG} \frac{dX_G}{(1-X_G)(1-(1-X_G))} \quad (16)$$

Integrando a Equação 16 obtemos a seguinte expressão (Equação 17):

$$\tau = \frac{(1+R)}{(3C_{TGO}k)} \ln \left(\frac{(2-X_G)(1+R(1-X_G))}{(1-X_G)(2+R(2-X_G))} \right) \quad (17)$$

Onde τ equivale ao tempo de residência e k é a constante cinética. MELO et al (2007) realizaram um estudo cinético da reação de transesterificação do óleo de algodão em meio alcalino a 60°C e determinaram uma constante $k=0,901 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{min}$.

A Equação 17 mostra a dependência entre o tempo de residência, a razão de reciclo R e a conversão X_G em um reator tubular. Ela serviu como diretriz para que fosse construída um mapa 3D em Matlab® de maneira a evidenciar o tipo de interdependência entre estas variáveis. Além disso, a Equação 17 permitiu estimar o tempo de residência requerido para que, nas condições de operação da planta, se obtivesse uma conversão em biodiesel equivalente a 98%. Foi adotado este valor para garantir um teor em éster acima do valor estipulado pela ANP (96,5%). Também é possível verificar a evolução do tempo de residência necessário para esta mesma conversão de 98%, variando-se a razão de reciclo R desde 0 até 100%.

3.4 Fundamentação Teórica da Coluna de Destilação Reativa

Desde a década de 80 têm discutido sobre mudanças de paradigmas na indústria química (NATIONAL ACADEMY PRESS: WASHINGTON, DC, 1988). Dentre alguns dos paradigmas, questionava-se o porquê de tanta operação unitária em um único processo para produzir um determinado produto. Foi dessa forma que surgiu o conceito de destilação reativa, onde se consegue processar diversas etapas distintas em um único equipamento conforme Figura 3 abaixo.

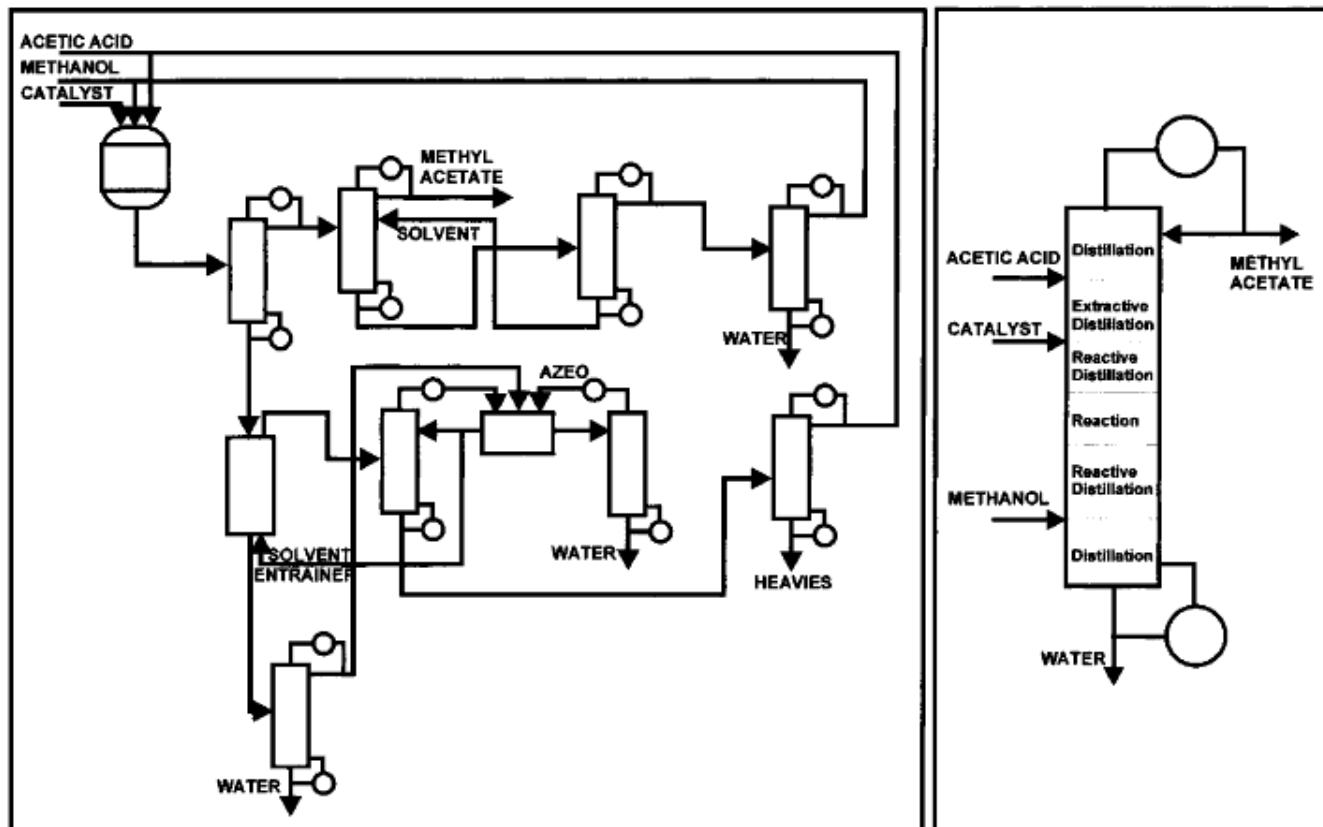


Figura 3: Otimização do layout de um processo complexo aplicando destilação reativa.

Este tipo de conceito ajudou a reduzir muito o custo de projeto e produção de diversos processos industriais. Em alguns casos apresentados na literatura (ANDRZEJ and JACOB, 2002), o sistema convencional do processo de síntese de uma planta de acetado de metila pode ser substituído por um processo quase 100 vezes menor.

3.4.1 A destilação reativa aplicada ao biodiesel

A hipótese de utilizar destilação reativa (RD) para produzir biodiesel é que este tipo de processo reduz a quantidade de álcool em excesso no fluxo de alimentação, chegando-se a trabalhar próximo da quantidade estequiométrica da reação. Isso faz com que menos energia seja necessária no processo para recuperar o excesso de álcool (metanol ou etanol) reduzindo assim o custo de operação.

Para produzir biodiesel a partir do processo convencional, uma usina de biodiesel requer pelo menos um reator e uma coluna de destilação (Figura 4).

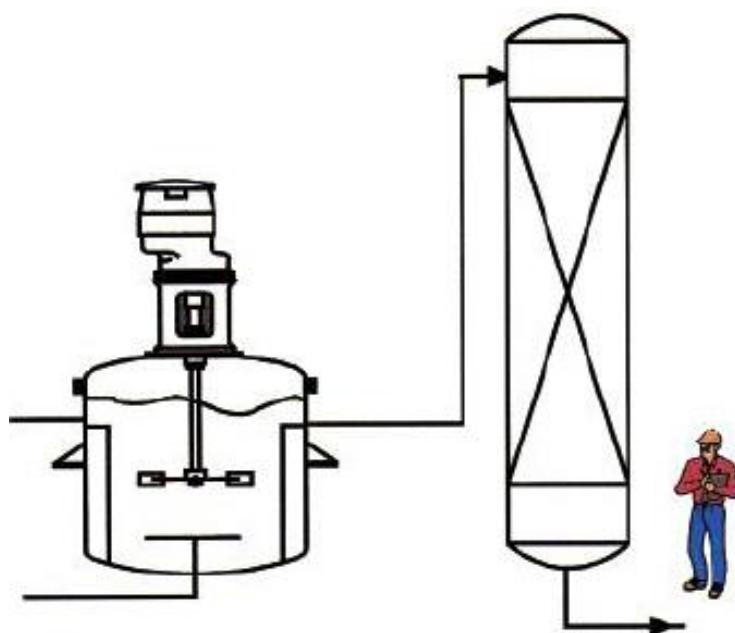


Figura 4: Sistema simplificado para produção de biodiesel.

CHOKCHAI et al. (2010) estudaram a viabilidade do processo usando uma coluna de destilação reativa (DR) em substituição do processo em batelada, para produzir biodiesel de óleo de palma. Os autores conseguiram uma relação molar de 4:1 (metanol / óleo), temperatura de 150 ° C no revedor e uma conversão em éster metílico de 97,36% com apenas 5,6 minutos de operação na coluna, demonstrando assim o potencial da destilação reativa aplicada ao processo de produção de biodiesel.

3.4.2 Configurações de destilação reativa aplicada ao biodiesel

Para se trabalhar com colunas de destilação reativa, a literatura indica pelo menos dois tipos de configurações de alimentação dos reagentes no equipamento. Alimentação em um único estágio dos reagentes (óleo e álcool), e alimentação dos reagentes em estágios separados.

He et al. (2006) trabalharam com o conceito de alimentação no mesmo estágio. Os autores realizam experimentos em laboratório (Figura 5-a) utilizando óleo de canola e metanol, onde constataram uma relação molar no processo de 4 / 1 (álcool / óleo), uma conversão de 95% em éster e uma redução no tempo de residência para apenas 3 min.

Já com relação a operação da coluna de destilação reativa com correntes cruzadas, KISS et al. (2006) trabalharam com simulação do processo de produção de biodiesel (Figura 5-b) e obtiveram uma grande redução no número de etapas do processo. As principais vantagens observadas pelos autores foram a redução do capital investido, redução dos custos operacionais do processo, redução no consumo de energia, aumento da produtividade da unidade (5 à 10 vezes maior do que os processos convencionais), redução do excesso de álcool (relação estequiométrica), altas conversões de ésteres formados.

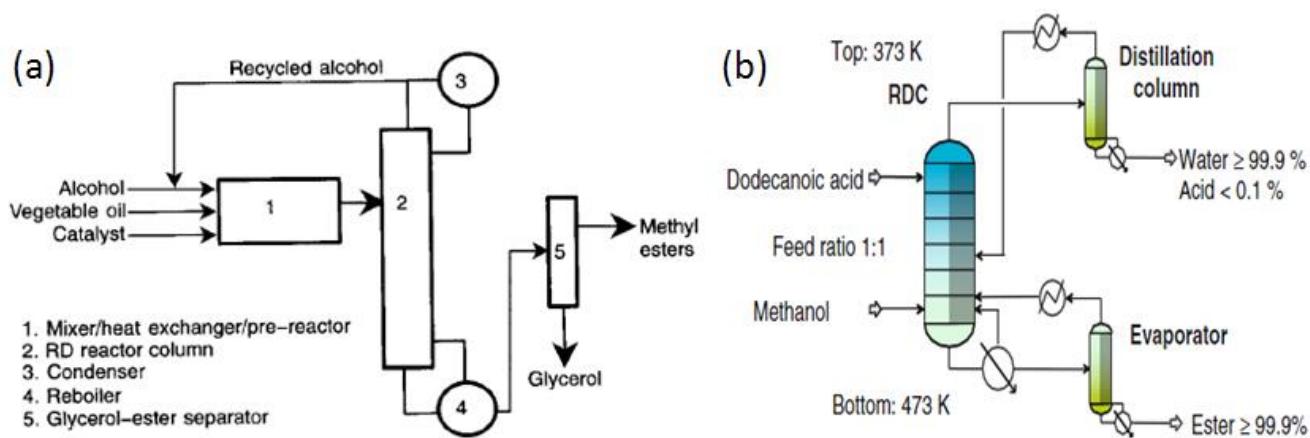


Figura 5: Experimento com coluna de destilação reativa para produção de biodiesel por He et al. (2006) (a). Simulação com coluna de destilação reativa em contracorrente por KISS et al. (2006) (b).

3.4.3 Hipóteses para a aplicação da destilação reativa

Na simulação de colunas de destilação reativa, diferentes graus de particularizações podem ser aplicados, desde modelos que levam em conta as taxas de transferência de massa e de reação nos pratos a modelos que admitem equilíbrio químico e de fases em cada estágio.

Em muitos casos, a modelagem desenvolvida parte da consideração de que não há equilíbrio químico nos estágios, mas sim a ocorrência de estado estacionário, uma vez que a simulação se deu toda em estado estacionário. Neste caso, as taxas de reação são consideradas explicitamente no modelo de cada estágio. Em termos de eficiência nos estágios, pode-se optar por simplicidade considerando a eficiência de Murphree de separação igual a 100%.

Dentre as considerações adotadas para a simulação de processos que utilizam colunas de destilação reativa estão:

- (1) Nos balanços de energia, o calor de reação é considerado desprezível quando comparado ao valor do calor de vaporização.
- (2) Em cada estágio o volume de retenção da fase vapor é desprezado, enquanto que o da fase líquida é base dos cálculos.
- (3) A reação química ocorre apenas nesta fase líquida e é controlada pela cinética química, sendo considerado cada estágio reativo como um reator contínuo de mistura perfeita (CSTR).
- (4) A reação que ocorre no seio de cada um destes estágios é considerada como sendo pseudo-homogêneo, não levando em conta a influência da absorção como etapa limitante na cinética da reação química.
- (5) As correntes de líquido e vapor que deixam os estágios estão em equilíbrio de fases.
- (6) Considera-se que a fase vapor tem comportamento de gás ideal.
- (7) A fase líquida é considerada com solução não ideal e o seu comportamento é descrito por modelos de energia livre de Gibbs de excesso.
- (8) Excetuando o revedor e o condensador, os estágios interiores da coluna são adiabáticos.

3.5 Aspen Plus User Interface®

Segundo HANGOS E IAN (2001), os princípios gerais por trás do desenvolvimento computacional são ambientes baseados em Processos de Modelagem Auxiliada (PMA). A atual gama ferramentas de processo *flowsheeting* é largamente utilizada em PMA, mas a ênfase principal está nas ferramentas recentemente desenvolvidas, especificamente destinadas, a modelos de desenvolvimento efetivo do processo, ou seja, construir, testar e documentar processos.

A modelagem é fundamental para a comercialização efetiva do processo, de ideias e da produção contínua de bens e serviços. Foi encontrada grande utilidade na concepção, controle e otimização de sistemas de processo e, mais recentemente, na área geral de avaliação de risco. Na realização dos estudos de simulação, a maioria dos processos faz uso de modelos oferecidos em pacotes comerciais de simulação como Aspen Plus, Aspen Dynamics ou Hysys para gerar soluções ao processo. Às vezes, a personalização dos modelos existentes é necessária e, em alguns casos, modelos completamente novos devem ser desenvolvidos. Ferramentas como o Aspen Custom Modeler podem fornecer extensões para simuladores de fluxograma, deixando o usuário livre para criar seus modelos em linguagens como C ou Fortran e, inclusive, ligá-los aos modelos do *Aspen®*.

Na maioria dos casos, ferramentas comerciais *flowsheeting* não apoiam devidamente o usuário que deseja construir, testar e documentar os novos modelos baseados em uma compreensão fundamental da química e física do sistema. Alguns profissionais modeladores de processo, na maioria das vezes, combinam diversas ferramentas, ou seja, escrevem aplicações autônomas em C/C++, Fortran, Java ou fazem uso de outras ferramentas tais como MATLAB *Simulink* para desenvolver aplicações de processo. Embora abordagens mais avançadas, como a combinação de várias ferramentas e modelos, sejam necessárias, comercialmente, pacotes como os da Aspen, constituem a espinha dorsal da simulação de processos de engenharia.

O software de uso comercial *Aspen Plus® User Interface®* da *Aspen Tech®* é uma ferramenta de modelagem de processo apropriada para o projeto conceitual, otimização e monitoramento do desempenho para a indústria química.

O software *Aspen Plus®* pode ser utilizado em um número grande de processos críticos de engenharia química juntamente com os problemas operacionais que aparecem durante todo o ciclo de

vida de um processo químico, tal como o desenvolvimento de projetos de novos processos, a pesquisa de defeitos de uma unidade de processo ou a otimização das operações de um processo completo. As potencialidades deste simulador de processos permitem aos engenheiros predizer o comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia tais como balanços de massa e energia, equilíbrio de fase e químico e cinética das reações. O *Aspen Plus®* possui interface gráfica que permite ao usuário visualizar todas as etapas do processo que está sendo montado bem como todos os dados de entrada que estão sendo inseridos pelo usuário, o que permite uma melhor compreensão do processo que está sendo projetado (Figura 6).

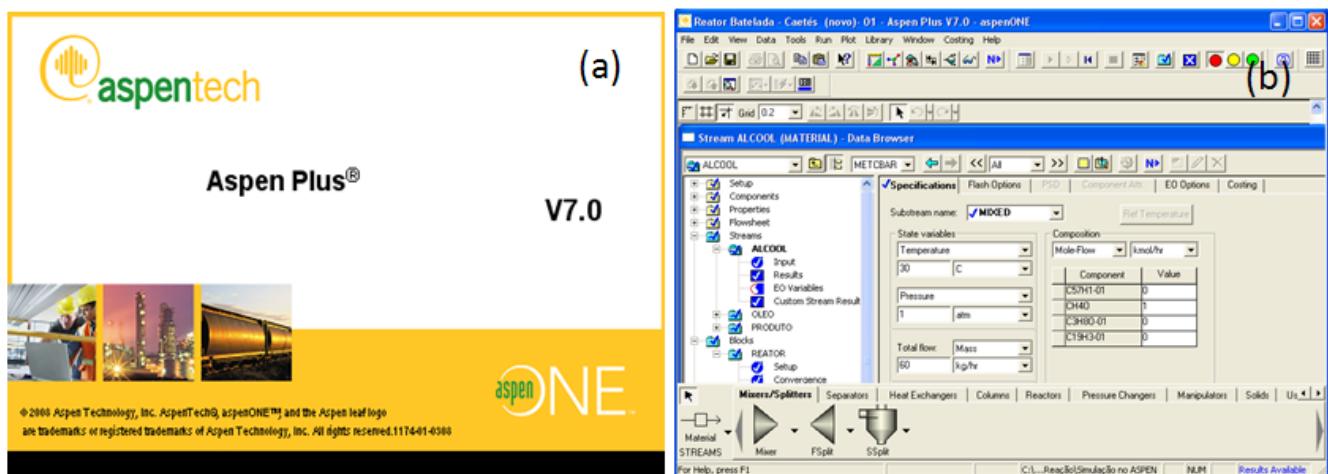


Figura 6: Sofware Aspen User Interface 7.0.

Na literatura é possível encontrar uma vasta gama de estudos relacionados à produção de biodiesel via DR (destilação reativa) utilizando o *Aspen Plus User Interface®*: GOMEZ-CASTRO *et al.* (2010) estudaram a viabilidade de um processo de destilação reativa acoplado termicamente para a produção de biodiesel utilizando mesmo software, DIMITIAN *et al.* (2008) estudaram um processo inovador de ésteres de ácidos graxos por destilação reativa dupla também utilizando o *Aspen Plus®*. KISS *et al.* (2007) estudaram a produção de biodiesel por destilação reativa utilizando integração energética, encontrando formas ainda mais eficazes de baratear a produção de biodiesel via DR utilizando o mesmo software da *Aspen Tech®* como simulador.

3.6 PACOTES TERMODINÂMICOS

Neste contexto, pacotes termodinâmicos podem ser definidos como uma coletânea de equações matemáticas e algorítimos, bem definidos, os quais recebem entradas de dados termodinâmicos gerando saídas quantitativas à cerca do processo.

Pacotes Termodinâmicos são absolutamente essenciais para sistemas de processo de modelagem na Engenharia Química. Na verdade, eles formam a espinha dorsal da maioria das simulações de sucesso dos sistemas de processo. Quase todos os sistemas baseados no processo de simulação têm um extenso pacote de propriedades físico-químicas a eles associados. Na maioria dos casos, serão usadas correlações simples, aplicável ao intervalo de validade do modelo. Em outros casos, pode-se recorrer ao cálculo da propriedade através de um pacote de propriedades físicas como PPDSou DIPPR.

Existem vários pacotes termodinâmicos à disposição. Entretanto, a escolha incorreta pode levar a uma diferença significativa nos resultados da simulação. Em contra partida, qualquer pacote, dentre os corretos, não gera resultados com diferenças significativas entre si. Neste último caso, como critério de desempate pode-se usar pacotes eleitos por convenção de uma dada linha de pesquisa.

Classificação dos Pacotes

Os pacotes termodinâmicos podem ser classificados da seguinte forma:

- a) Equações de estado;
- b) Modelos de atividade de líquidos;
- c) Modelos Seader e Grayson (para hidrocarbonetos);
- d) Modelos de Pressão de Vapor;
- e) Miscelânea.

Modelos do tipo Equações de Estado

Para óleo, gás e aplicações petroquímicas, o pacote Peng-Robinson é geralmente o mais apropriado. Este pacote de equações de estado é preciso para uma variedade de sistemas e com grande gama de condições extensivas. Resolve com precisão a maioria dos sistemas de única fase e sistemas de duas e três fases com um grau alto de eficiência e confiança. Dentre os modelos de equações de estado, encontram-se:

GCEOS	Este modelo o permite definir e implementar sua própria equação cúbica generalizada de estado incluir que mistura regras e tradução de volume.
Lee-Kesler Plocker	Este modelo é o método de general mais preciso para substâncias não-polares e misturas.
Peng-Robinson	Este modelo é ideal para cálculos de VLE como também densidades líquidas calculadas para sistemas de hidrocarbonetos.
PRSV	Esta é uma modificação dobro da equação de PR de estado que estende a aplicação do método de PR original para sistemas moderadamente não-ideais.
SRK	Em muitos casos provê resultados comparáveis a PR, mas sua gama de aplicação é limitada significativamente mais. Este método não é como seguro para sistemas não-ideais.
Sour PR	Combina equações de estado de PR com o modelo Wilson's API-Sour para controlar sistemas com água.
Sour SRK	Combina Soave Redlich Kwong e o Modelo Wilson API-Sour.
Zudkevitch Joffee	É uma modificação do Redlich Kwong. Este modelo foi expandido para melhor predição de equilíbrios vapor-líquidos para sistemas de hidrocarboneto e sistemas que contêm Hidrogênio

Modelos de Atividade

Embora os Modelos de Estado sejam muito seguros para predição das propriedades da maioria dos hidrocarbonetos, a aplicação deles é limitada a componentes não-polares ou ligeiramente polares. Neste caso, os modelos aconselhados, para sistemas altamente não-ideais, são os Modelos de Atividade.

Chien Null	Provê um modelo consistente para Modelos de Atividade binários. Permite selecionar o melhor Modelo de Atividade para cada par.
Extended NRTL	Esta variação do modelo de NRTL lhe permite introduzir valores pelos parâmetros A_{ij} , B_{ij} , C_i , α_{1ij} e α_{2ij} de j , desta forma, definindo os coeficientes de atividade de componente.
General NRTL	Esta variação do modelo de NRTL lhe permite selecionar o tipo de equação, modificando os parâmetros da equação. Aplica-se este modelo a sistemas quando o ponto de ebulação dos componentes são matematicamente distantes. Também quando requer solução simultânea de VLE e LLE, e existe uma grande diferença de pontos de ebulação ou de concentração entre os componentes.
Margules	Esta foi a primeira representação desenvolvida para a Energia Livre de Gibbs. A equação não tem nenhuma base teórica, mas é útil para estimativas rápidas e interpolação de dados.
NRTL	Esta é uma extensão da equação de Wilson. Usa estatísticas mecânicas e a teoria de cela líquida para representar a estrutura líquida. É capaz de representar VLE, LLE e VLLE.
UNIQUAC	Usa estatísticas mecânicas e a teoria de Guggenheim para representar a estrutura líquida. A equação é capaz de representar LLE, VLE e VLLE com precisão comparável para a equação de NRTL.

van Laar	Esta equação é ajusta para muitos sistemas e, particularmente, para LLE. Pode ser usado para sistemas que têm divergências positivas ou negativas da Lei de Raoult, porém, não pode predizer máximos ou mínimos no coeficiente de atividade. Então, geralmente, é ruim para sistemas com hidrocarboneto halogenados e alcoóis.
Wilson	Usa o coeficiente de atividade para derivar a equação da Energia Livre de Gibbs. Oferece uma aproximação termodinamicamente consistente para predizer o comportamento de sistemas multicomponentes, regredindo dados sobre o equilíbrio binário. Porém o modelo de Wilson não pode ser usado para sistemas com duas fases líquidas.

Modelos Seader e Grayson (para hidrocarbonetos)

O Chao Seader e o Grayson Streed são métodos semi-empíricos mais antigos. A correlação de Grayson Streed é uma extensão do método Chao Seader, com ênfase especial em hidrogênio. Só o HYSYS usa os dados deste equilíbrio produzidos por estas correlações. O método Lee-Kesler é usado para líquido e usa entalpias de vaporização e entropias.

Chao Seader	Use este método para hidrocarbonetos pesados, pressão inferiores a 10342 kPa (1500 psia) e temperaturas entre 17.78 and 260 °C (0-500 °F).
Grayson Streed	Recomendado para simulações de hidrocarbonetos pesados, onde são relevantes as pontes de hidrogênio.

Modelos de Pressão de Vapor

Modelos de Pressão de Vapor (modelos de valor de K) são usados para misturas ideais a baixas pressões, incluindo: hidrocarbonetos, cetonas, alcoóis e casos onde a fase líquida é aproximadamente ideal. Entretanto, estes modelos são apenas usados para uma primeira aproximação para sistemas não ideais.

Antoine Este modelo é aplicado para baixas pressões e condições próximas da idealidade.

Braun K10 Este modelo é estritamente aplicado a hidrocarbonetos a baixa pressão. A convergência considera o ponto de ebulação, K, temperatura e pressão de 10psia (68,95kPa).

Esso Tabular Este modelo é estritamente aplicado a hidrocarbonetos a baixa pressão. Este modelo é uma modificação do modelo Maxwell-Bonnel, para pressão de vapor.

Miscelânea

O grupo das miscelâneas contém propriedades diferentes e únicas para os pacotes termodinâmicos, as quais não são tratadas nos grupos anteriores.

Amine Pkg Modelo termodinâmico desenvolvido por D.B. Robinson at All, proprietário da Amine Plant Simulator (AMSIM).

ASME Steam Restritamente utilizado para um único componente, a água.

NBS Steam Restritamente utilizado para um único componente, a água. Trata-se de uma versão mais moderna do ASME Steam.

MBWR Versão modificada da original equação Benedict/Webb/Rubin. Contém 32 termos para serem aplicados, restringindo as condições de operação.

OLI_Electrolyte Desenvolvido pela OLI Systems Inc. é usada para predição, nas condições de equilíbrio, em sistemas que incluem reações em fase aquosa. Usado para soluções eletrolíticas.

Dentre os modelos apresentados, um que representa bem o sistema para produção de biodiesel é o modelo UNIFAC DORTMUND MODIFIED. O método de contribuição de grupos UNIFAC modificado (Dortmund) se tornou muito popular devido à sua ampla gama de aplicabilidade e os resultados confiáveis previstos para equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio sólido-líquido, coeficientes de atividade à diluição infinita, dados de azeotropia e excesso de entalpia durante uma ampla faixa de temperatura. Este modelo representa bem o equilíbrio líquido-vapor do processo. Além disso, novos grupos de diferentes amidas, utilizados como solventes seletivos foram introduzidos.

3.7 APLICAÇÃO DA ROTA ETÍLICA

O biodiesel, utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos, são ésteres produzidos pela rota metílica. O processo da obtenção dos ésteres metílicos emprega o metanol como uma das matérias-primas. O metanol, também chamado de álcool metílico é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis não-renováveis, gás metano, por meio de gás de síntese, a partir do gás metano. Entretanto, o metanol, em quantidades menores, pode ser obtido por destilação seca da madeira. A tecnologia de produção de biodiesel pela rota metílica é totalmente dominada.

O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol. No entanto, o metanol tem uma toxicidade muito mais elevada. Ele traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e ainda o importa, não para uso como combustível. O metanol é normalmente encontrado como subproduto da indústria do petróleo. O etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável. Destaque-se também que o Brasil produz anualmente cerca de 12 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e que tem uma capacidade ociosa de mais de 2 bilhões de litros por ano. Ressalte-se, ainda, que o Brasil tem uma grande área disponível para a produção de oleaginosas e cana-de-açúcar. O Brasil cultiva 56 milhões de hectares e tem mais 90 milhões de hectares. Existem, ainda, 225 milhões de hectares de pastagens que poderão, devido ao avanço tecnológico, ser reduzidos em 15% nos próximos anos, sem diminuição da produção de bovinos. Apenas com a substituição de pastagens, o país terá mais 30 milhões de hectares de terras disponíveis que poderão ser usadas na produção de matérias-primas para a produção de biodiesel.

3.7.1 Etanol x Metanol

Apesar de muitas pesquisas com Biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, todos os países que utilizam o Biodiesel, o faz via metílica. Isso ocorre porque na maioria desses países a disponibilidade de etanol derivado de biomassa é bastante reduzida. Assim, entre etanol e metanol fósseis, evidentemente, escolhe-se o mais barato (atualmente) e o mais reativo, ou seja, o metanol. Entretanto, devido a imensidão territorial, o cenário brasileiro é atípico. É fato bastante conhecido, a importância do álcool etílico (etanol) no mercado energético brasileiro. A utilização de ambos os alcoóis possui suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma

análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, mostrado a seguir:

USO DO METANOL

Vantagens

O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro.

O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol

É mais reativo

Para uma mesma taxa de conversão, o tempo de reação utilizado o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol.

Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade.

Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e qualidade.

Desvantagens

Apesar de pode ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil.

É bastante tóxico.

Maior risco de incêndios. Chama invisível.

Transporte é controlado pela Policia Federal, por se tratar de matéria prima para extração de drogas.

Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção brasileira de metanol só garantiria o estagio inicial de programa de âmbito nacional.

USO DO ETANOL

Vantagens

Produção alcooleira no Brasil já consolidada.

Produz biodiesel com uma maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico.

Se for feito a partir de biomassa produz um combustível 100% renovável.

Gera ainda mais economia de divisas.

Não é tão tóxico como o metanol.

Menor risco de incêndios.

Desvantagens

Os ésteres etílicos possuem maior afinidade a glicerina, dificultando a separação.

Possui azeotropia, quando misturado em água.

Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.

Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para rota etílica, para mesma produtividade e qualidade.

Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser ate 100% maiores que o metílico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais usados nos experimentos se dividiram em matéria-prima e equipamentos. Também foram usados *softwares de simulação* como o *Aspen Plus®*, o programa *Statistica®* e o *Matlab®*.

4.1.1 Materiais - Matéria-prima usada

A matéria-prima usada nos experimentos em bancada foram adquiridas da Usina de Biodiesel de Caetés/PE (CETENE). O óleo usado foi do óleo de algodão previamente tratado. Foi usado etanol anidro (99,5%) como reagente e NaOH como constituinte do catalisador.

4.1.2 Materiais - Montagem em Bancada para a Cinética por Rota Etílica

Para a realização das reações, foram utilizados os seguintes materiais:

Vidrarias:

6 funis de decantação de 50 mL para coleta das amostras ao longo do tempo; 1 frasco de 1 L para coleta do óleo da bombona antes da pesagem; 1 frasco âmbar de 1L para pesar o óleo e secá-lo; 1 bêquer de 500ml para pesar o KOH e depois o álcool no mesmo bêquer, 1 espátula para o KOH; 6 frascos âmbar de 50 mL para coleta das amostras; 1 pipeta de 1mL para H_2SO_4 para interromper a reação; 6 erlenmeyers de 50 mL para deixar separado o ácido sulfúrico e coletar a amostra; 1 pipeta para coletar a água destilada para lavagem 3 pipetas de boca larga de 10 ml para coleta das amostras; 1 funil, 1 papel de filtro e 1 kitassato para secagem do etóxido de sódio.

Equipamentos:

1 Reator de vidro de 1000 mL com controlador de temperatura e agitador magnético; 1 banho termostático ou sistema de aquecimento do reator, 1 agitador magnético para preparar etóxido de potássio (C_2H_5OK), 1 centrífuga para separação das fases heterogêneas, 1 estufa para secagem, balança semi-analítica, 1 termopar/termômetro digital.

Reagentes:

Óleo de algodão, álcool etílico anidro, NaOH, H₂SO₄ concentrado e água destilada e Na₂SO₄ anidro como agente dessecante para secar a solução de etóxido de potássio.

4.1.3 Materiais - Montagem da Coluna Piloto de Destilação Reativa

Montou-se uma coluna de destilação reativa em vidro com 1 ponto de alimentação do óleo, 1 ponto de alimentação do álcool, 5 pontos de amostragem ao longo da coluna, sistema de refluxo de topo para o condensado, condensador do tipo total, sistema de dosagem de catalisador com 3 níveis de concentração, reboiler, sistemas de bombeamento dos reagentes e da água de refrigeração, sistema de medição de vazão do reagente e válvula reguladora de fluxo de álcool para a relação molar. A coluna possui 1,5 m de altura e 3 cm de diâmetro. A mesma foi empacotada com recheio do tipo anel de raschig (7 mm de diâmetro) e com 5 poços de coleta de amostra. Estes poços de coleta tiveram como finalidade obter uma amostra líquida do produto reacional a fim de se traçar um perfil de conversão ao longo da coluna. A coluna é toda operada por computador com o objetivo de se obter maior controle na sua operação. Para isso, foi desenvolvido um hardware para comunicação da coluna com o computador como mostrado na Figura 7 e um software (supervisório). O hardware possui duas opções de acessibilidade (porta paralela e porta USB) para a comunicação. O software foi desenvolvido em ambiente Delphi com linguagem Pascal orientada a objeto conforme mostrado na Figura 8. Também pode ser visto na Figura 8 o fluxograma da simulação realizada no *Aspen®*. O supervisório possui controle da vazão de alimentação de óleo, vazão de alimentação de álcool, válvula de regulagem da relação molar (álcool/óleo), medidor de vazão, válvula do refluxo de condensado líquido no topo da coluna, nível de dosagem de catalisador no processo, temperatura da base da coluna e temperatura do topo da mesma. Além disso, é possível criar um registro da operação do processo.

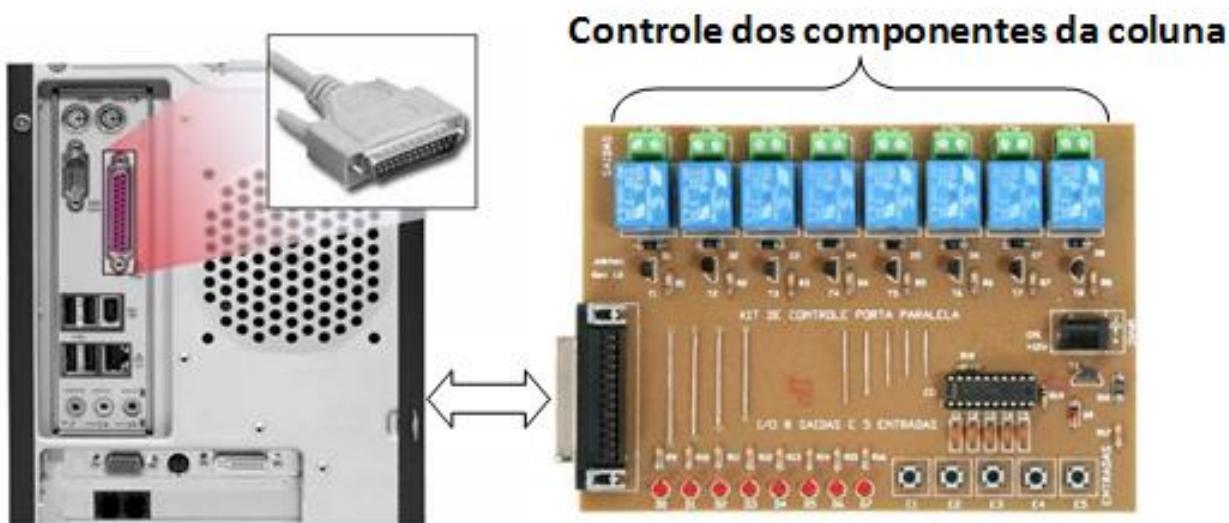


Figura 7: Hardware para comunicação do experimento (coluna de destilação reativa) com o PC.

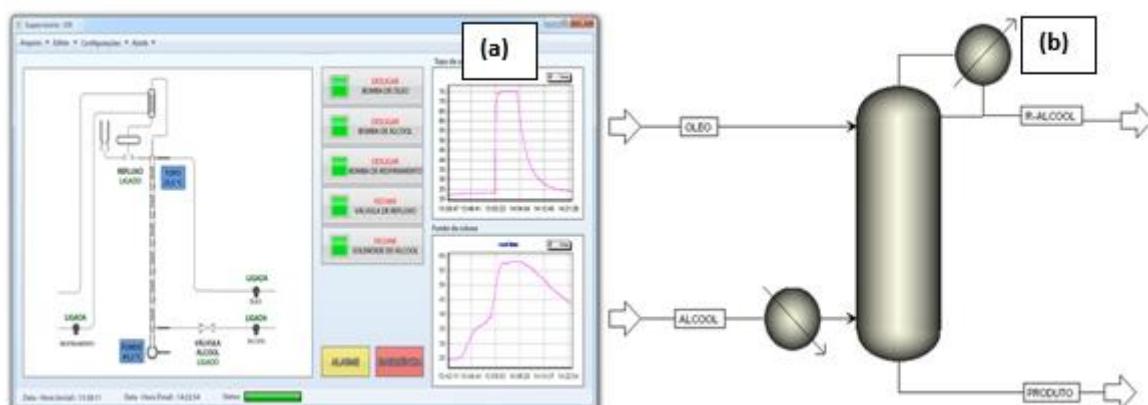


Figura 8: Software (supervisório) para controle da coluna de destilação reativa (a). Flowsheet da simulação realizada no software Aspen (b).

4.1.4 Materiais - Montagem do Reator PFR

A simulação é uma importante ferramenta para otimização, teste e design de um processo químico, podendo ser aplicada ainda para o estudo de dimensionamento dos equipamentos utilizados (DHAR, 2009). A planta piloto existente no laboratório LATECLIN /UFPE para produção de biodiesel faz uso de reatores PFR utilizando correntes de reciclo. O modelo termodinâmico utilizado foi o UNIFAC-DMD. Foi utilizado a trioleína para representar o óleo, o etanol como álcool e soda cáustica como catalisador. A base das simulações e outras informações são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Condições experimentais do processo de produção do biodiesel via reatores PFR

Dados da simulação	Informações
<i>Catalisador homogêneo</i>	NaOH
<i>Óleo usado</i>	Trioleína
<i>Razão Álcool / óleo</i>	6/1
<i>Vazão da Corrente de Alimentação</i>	123,1 (kg/h)
<i>Tipo de reator</i>	PFR (Plug Flow Reactor)
<i>Temperatura</i>	60°C
<i>Pressão</i>	1 atm
<i>Dimensões do Reator (Diâmetro x Altura)</i>	0,05 x 0,7 (m x m)

A Figura 9 mostra a usina experimental de produção de biodiesel do laboratório LATECLIN.



Figura 9: Usina experimental de produção de biodiesel do laboratório LATECLIN/UFPE.

A Figura 10-a mostra o reator PFR da usina com atenção para o detalhe do sentido do fluxo de alimentação e de saída (Figura 10-b).

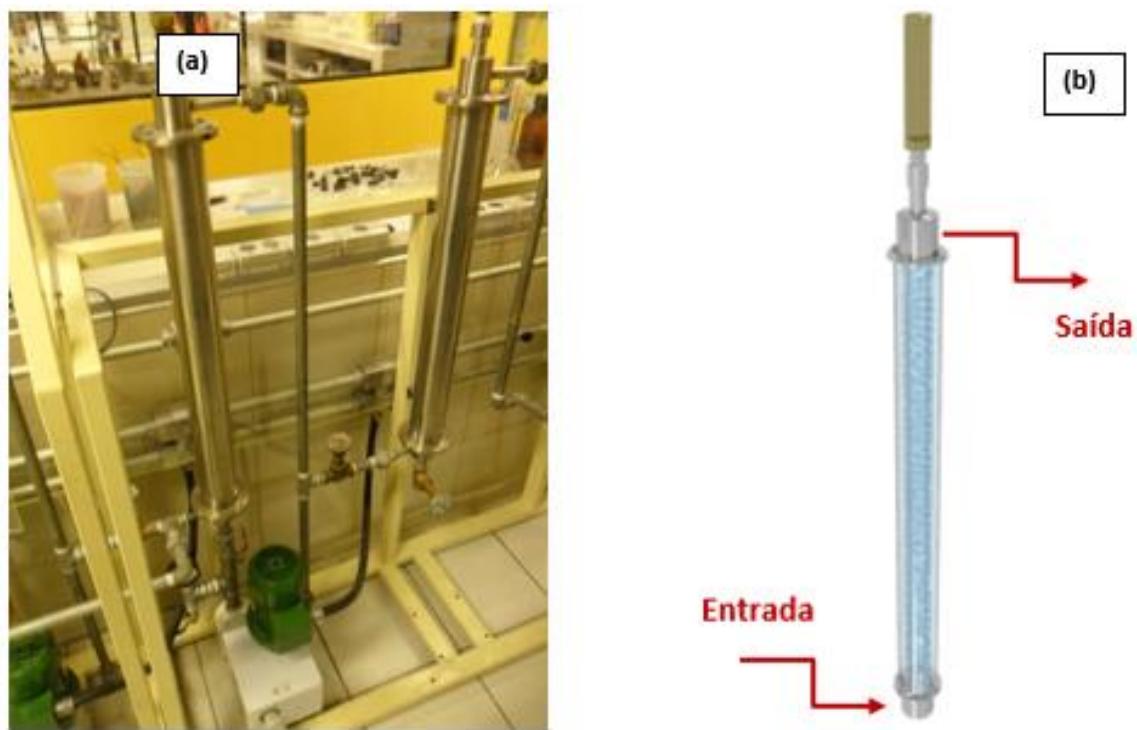


Figura 10: Reator usado para a reação (a). Sentido do escoamento de alimentação e de saída (b).

4.2 Metodologia

É de fundamental importância possuir informações sobre a natureza dos componentes que serão inseridos no simulador a fim de se ter uma representação dos compostos que serão usados. Para apoiar este trabalho, fez-se necessário o uso de laboratórios para análises das amostras que foram coletadas em campo. Os laboratórios LUC (Laboratório da Usina de Caetés), LSDPQ (Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos Químicos), LAC (Laboratório de Combustíveis), LCUAG (Laboratório de Cromatografia da Unidade Acadêmica de Garanhuns) e Lateclim (Laboratório de Tecnologias Limpas) contam com uma equipe preparada para realizar as análises desde a chegada do óleo até o produto final (biodiesel). O trabalho também contou com a ajuda do laboratório de cromatografia do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE para caracterizar as amostras coletadas na usina. Além dos laboratórios da indústria e do DEQ, este trabalho também contou com os serviços prestados tanto de informação, quanto de análises, do laboratório de combustíveis da UFPE. O laboratório possui toda a infraestrutura necessária para a realização da caracterização das amostras coletadas na usina, além de ser referência em análises de combustíveis e biocombustíveis. O laboratório de combustíveis da UFPE está lotado no Departamento de Engenharia Química e possui certificação NBR ISO/IEC 17025

4.2.1 Metodologia – Cinética da Transesterificação por Rota Etílica

Foi seguido um planejamento experimental 2^3 fracionado com 2 ensaios no ponto central, definido com base em condições experimentais testadas pela literatura (SOUZA et al., 2014). Todas as reações tiveram uma duração total de 90 min, com agitação variando de 500 rpm a 560 rpm. A massa de óleo processada nas reações variou entre 350 e 450 g. A faixa de temperatura usada foi de 50°C a 70°C. A Tabela 3 apresenta as variáveis e níveis do planejamento:

Tabela 3: Variáveis e Níveis do Planejamento Experimental.

Variável	Nível -1	Nível 0	Nível 1
Temperatura	50	60	70
Relação Molar Álcool/Óleo	6/ 1	10/ 1	14/ 1
Porcentagem mássica de Catalisador*	0,50%	0,75%	1,00%

*(massa de KOH/massa de óleo) x100%

Realizou-se, então todas as combinações possíveis dos níveis -1 e 1 de cada variável e mais 2 ensaios no ponto central, totalizando 10 corridas. A Tabela 4 representa as ordens dos experimentos do planejamento.

Tabela 4: Combinação de Fatores e Níveis e a Ordem dos Experimentos.

Ensaio	Temperatura	Relação molar Etanol/Óleo	NaOH
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0

Em cada experimento, coletou-se o óleo no frasco âmbar, onde o mesmo foi secado por 2 h na estufa, a 110°C. Em seguida, foi pesado a massa do conjunto óleo + frasco e transferida uma parte do óleo contido para o reator, pesando posteriormente a massa do óleo restante + frasco. Pela diferença entre as massas, obteve-se a massa de óleo da reação. A partir da massa de óleo obtida, foi calculado a massa de álcool necessária para a reação, conforme a Equação 18:

$$m_{ALCOOL} = \frac{m_{ÓLEO} \cdot (A/O) \cdot 46}{848,3} \quad (18)$$

em que: m_{ALCOOL} é a massa de álcool a ser usada; A/O é relação molar álcool/ óleo que foi utilizada no experimento, através do planejamento experimental ; 46 g/mol é a massa molar do etanol e 848,3 g/mol é a massa molar do óleo de algodão.

Calculou-se, também, a massa de KOH a partir da massa de óleo, através da Equação 19:

$$m_{KOH} = m_{ÓLEO} \times \% \text{Cat} \quad (19)$$

em que : $m_{ÓLEO}$ é a massa de óleo pesada; %Cat é a porcentagem de catalisador em relação à massa de óleo, determinada pelo planejamento experimental.

Com o objetivo de se interromper a reação em cada intervalo de tempo para amostragem, foi medido o volume de H_2SO_4 concentrado com excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica para neutralizar o KOH contido na amostra de 30 mL de biodiesel.

O volume é calculado pela Equação 20:

$$v_{H_2SO_4} = \frac{m_{KOH_{USADA}} \times 98 \times 1,2 \times 30}{0,98 \times 2 \times 56,1 \times 1,84 \times m_{totaldareação}} \quad (20)$$

em que : $v_{H_2SO_4}$ é o volume de H_2SO_4 a ser usado em cada amostra; $m_{KOH_{USADA}}$ é a mesma massa de KOH obtida anteriormente, na Equação 20; 98g/mol é a massa molar do ácido sulfúrico; 1,2 representa os 20 % em excesso do ácido sulfúrico; 30 é a massa de biodiesel aproximada correspondente a 30 mL da amostra; 0,98 corresponde a concentração do ácido sulfúrico (98%); 2 representa a relação estequiométrica entre o KOH e o H_2SO_4 ; 56,1g/mol é a massa molar do KOH; 1,84g/ml é a massa específica do ácido sulfúrico, $m_{totaldareação}$ é a massa total inicial do sistema reacional correspondente à soma das massas de óleo + álcool + KOH, onde estas 2 últimas foram obtidas, respectivamente, nas Equações 18 e 19.

Preparo do etóxido de potássio:

Pesou-se a massa de KOH em um bêquer de 250 mL previamente tarado, numa balança analítica. Foi misturado com álcool e pesado no mesmo recipiente. O bêquer contendo a mistura alcoólica foi coberto com filme plástico (PVC). Em seguida foi agitado até completar a homogeneização.

Reação:

Com o óleo já inserido no reator, ajustou-se o sistema de agitação e fixou-se o termopar de controle de temperatura. A temperatura do banho foi ajustada para ser igual à temperatura de reação desejada. A agitação mecânica foi mantida na velocidade de 500 rpm. O sistema reacional é mostrado na Figura 11.

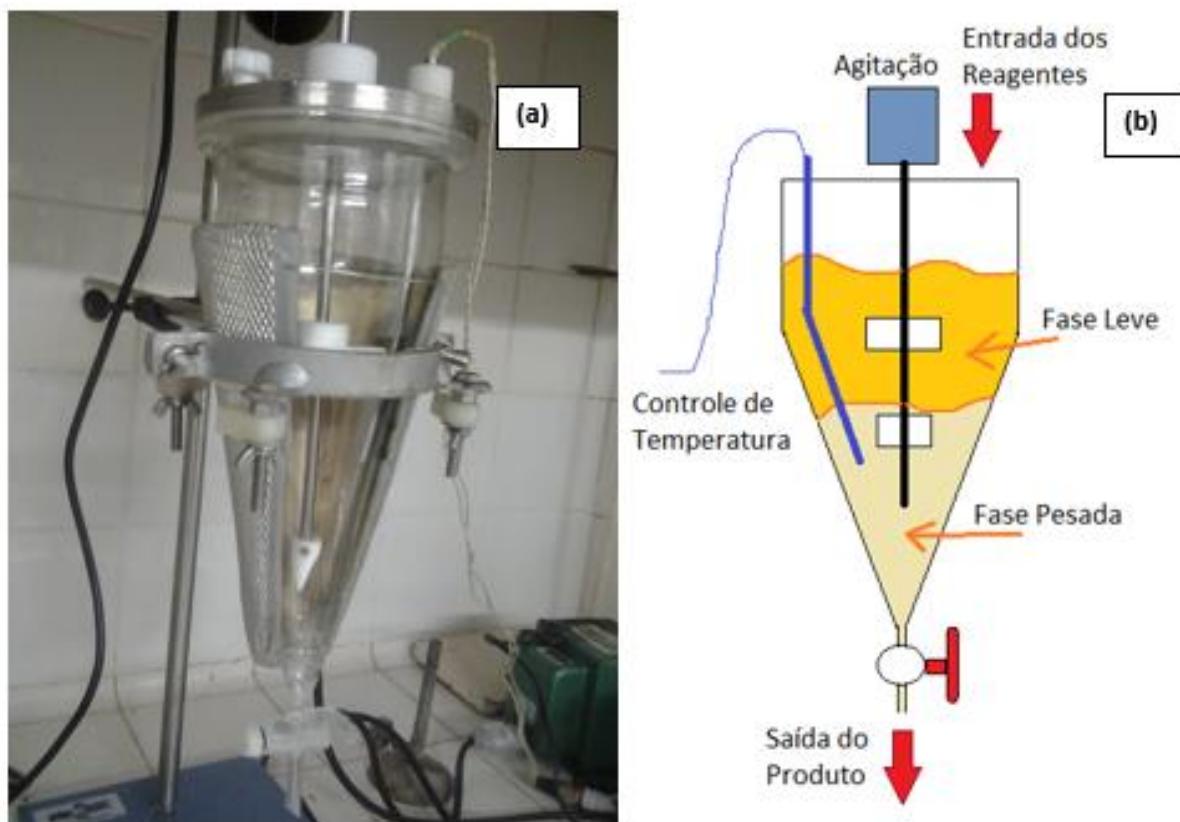


Figura 11: Reator usado para a reação de transesterificação (a). Esquema do sistema com agitação, alimentação dos reagentes e controle da temperatura (b).

Coleta de amostras ao longo do tempo:

Efetuou-se a coleta de 30 mL de biodiesel com pipeta para os erlenmeyers contendo o ácido nos intervalos determinados agitando imediatamente para parar a reação. Em seguida, foi lavado 2 vezes com água destilada numa proporção de 10% em relação à massa de biodiesel. Após a etapa de lavagem, as amostras foram centrifugadas a fim de se obter a fase leve contendo o éster. Por fim, o biodiesel foi secado na estufa por 2 horas a 110°C.

A análise do teor em éster foi feita por cromatografia gasosa seguindo a norma EN 14103. O cromatógrafo usado foi o da marca Varian modelo CP3800 mostrado na Figura 12-a. Na Figura 12-b pode ser visto as amostras coletadas durante o experimento com o biodiesel já tratado para ser analisado mostrando uma coloração típica do biocombustível. O óleo utilizado para o experimento foi o óleo de algodão cedido pela usina de biodiesel de Caetés/PE (CETENE).

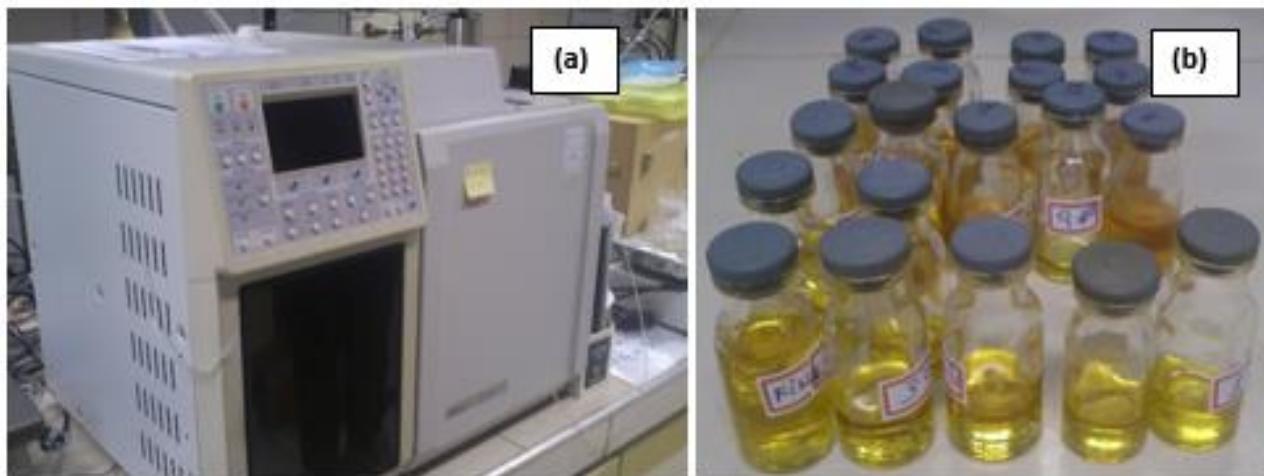


Figura 12: Análise realizada por cromatografia gasosa (a). Amostras coletadas (b).

Modelagem cinética:

A cinética da reação de transesterificação do óleo de algodão em rota etílica que foi proposta, levou em conta um modelo cinético de primeira ordem para a taxa de reação, ou seja, uma cinética homogênia de pseudo primeira ordem conforme mostrado na Equação 21.

$$r_A = -k_\alpha \cdot C_A^n \quad (21)$$

Onde C_A é a concentração do óleo na etapa consecutiva, k_A é a constante da reação e n é a ordem de reação que para uma reação de primeira ordem é igual a unidade. Apenas para efeito de registro de dados para a trabalhos futuros, foi levado em consideração as etapas consecutivas da reação sugerindo as Equações 22, 23 e 24 para a velocidade de reação.

$$r_{Trioleina} = -k_1 \cdot C_0 \quad (22)$$

$$r_{Dioleina} = -k_2 \cdot C_0 \quad (23)$$

$$r_{Monoleina} = -k_3 \cdot C_0 \quad (24)$$

Onde k_1 , k_2 e k_3 são as constantes da reação e C_0 é a concentração do óleo inicial. A taxa de consumo do óleo nas etapas consecutivas da reação de transesterificação pode ser representado pelas Equações 25, 26, 27, 28, 29 e 30.

$$\frac{d(C_{Trioleina})}{dt} = r_{Trioleina}(t) \quad (25)$$

$$\frac{d(C_{Dióleina})}{dt} = r_{Dióleina}(t) - r_{Trióleina}(t) \quad (26)$$

$$\frac{d(C_{Monóleina})}{dt} = r_{Monóleina}(t) - r_{Dióleina}(t) \quad (27)$$

$$\frac{d(C_{Etanol})}{dt} = r_{Trióleina}(t) + r_{Dióleina}(t) + r_{Monóleina}(t) \quad (28)$$

$$\frac{d(C_{Glicerina})}{dt} = -r_{Monóleina}(t) \quad (29)$$

$$\frac{d(C_{Biodiesel})}{dt} = -r_{Trióleina}(t) - r_{Dióleina}(t) - r_{Monóleina}(t) \quad (30)$$

O modelo cinético para a reação global da transesterificação é dada pela Equação 31.

$$r_A = -k_r \cdot C_{óleo} \quad (31)$$

Onde k_r é a constante global da reação que varia com a temperatura conforme Equação 32.

$$k_r = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (32)$$

Em que k_0 representa um parâmetro relacionado com a constante de reação e E_a representa a energia de ativação da reação de Arrehnius, R a constante universal dos gases (8,134 J/(mol.K)) e T a temperatura da reação.

4.2.2 Metodologia – Coluna piloto (laboratório)

Com base nos resultados preliminares obtidos durante a simulação, foram realizados ensaios na coluna de destilação reativa seguindo os mesmos parâmetros de operação obtidos no Aspen. O óleo, inicialmente, foi pré-aquecido a uma temperatura de 55°C antes de ser bombeado para o estágio superior da coluna (topo). A vazão de alimentação do óleo foi fixada em 43,2 L/h. O álcool etílico foi bombeado a uma vazão de 8,98 L/h responsável por uma relação molar (álcool/óleo) de 6/1 que, ao passar pelo revedor, foi totalmente vaporizado antes de entrar no estágio inferior da coluna (base). A temperatura média da coluna foi mantida em 75°C e o produto final da operação foi recolhido na base. À medida que o vapor de álcool sobe ao longo da coluna, este reage em contracorrente com o óleo que desce pela mesma formando éster etílico e glicerol. O excesso de álcool usado no processo foi retirado no topo da coluna e circulado por um sistema de refrigeração (condensador) que no final foi acondicionado em um reservatório na parte superior da coluna. Parte desse condensado retornou

para a coluna na forma de reciclo no qual foi adicionado o catalisador. O catalisador, dosado no topo, fluiu ao longo da coluna seguindo um fluxo descendente a fim de promover uma boa operação. Foi dosado 0,01% de massa de catalisador (NaOH) em relação ao óleo alimentado visando se aproximar das condições simuladas, pois no modelo simulado não foi levado em consideração o nível de catalisador. O NaOH em solução alcoólica forma o etóxido de sódio que tem por função reduzir a energia de ativação catalisando assim a reação. Nos estudos preliminares não foram considerados a variação do nível de catalisador, pois este fará parte de estudos continuados deste trabalho visto que a coluna foi configurada para atender a este grau de liberdade. A montagem experimental e o esquema de operação do processo podem ser vistos na Figura 13, onde a carga de óleo entra no topo da coluna e o álcool etílico vaporizado entra na base da mesma. O vapor de álcool fornece a energia necessária para o processo de aquecimento que é exigido pela reação de transesterificação.

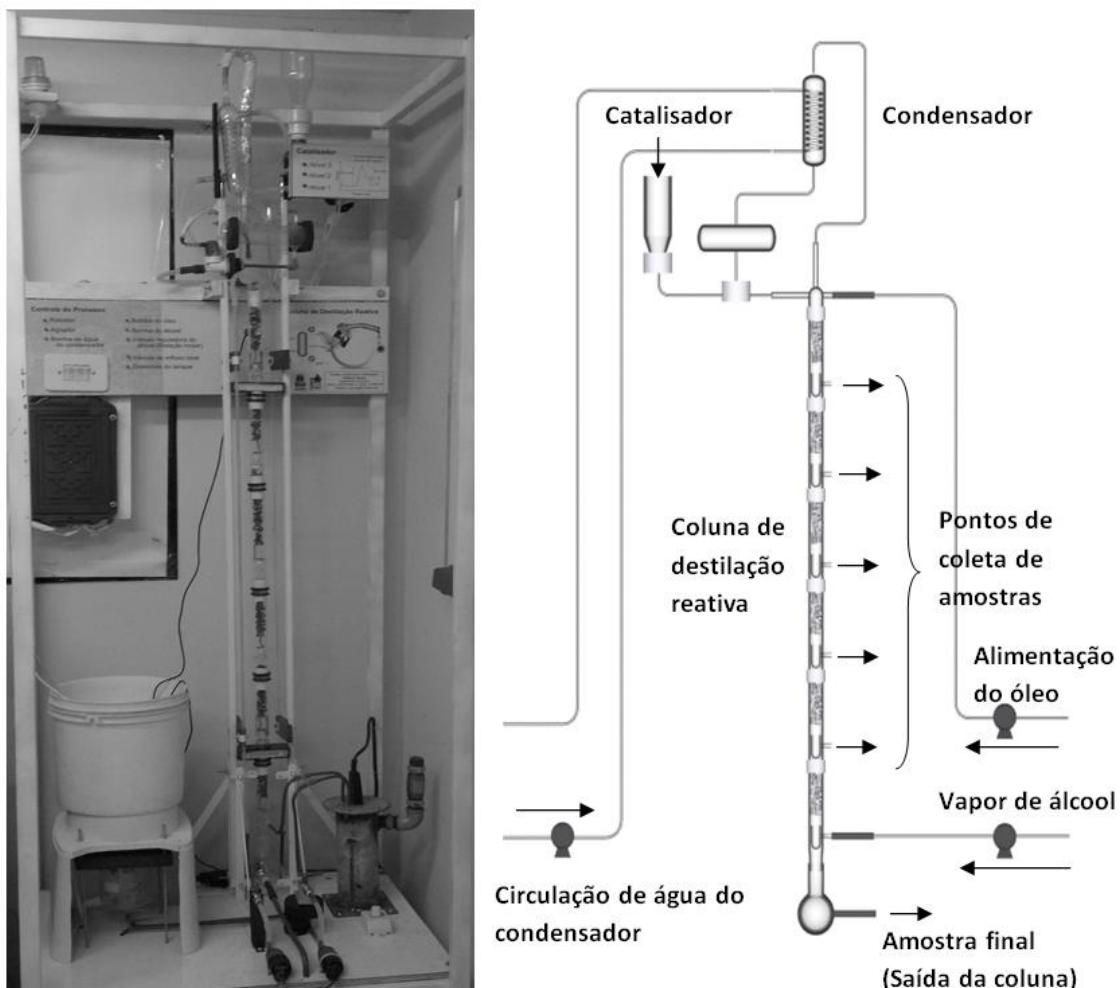


Figura 13: Coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel.

O excesso de álcool usado no processo é condensado no topo da coluna recebendo assim o catalisador no qual retorna ao processo como refluxo sendo detalhado na Figura 14.

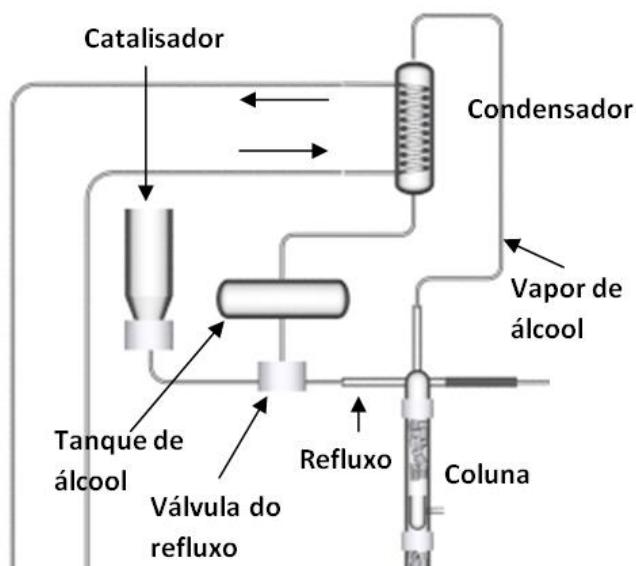


Figura 14: Detalhamento do sistema de refluxo de condensado e dosagem de catalisador.

As amostras coletadas ao longo da coluna foram tratadas com uma solução de ácido sulfúrico com o objetivo de cortar a reação e eliminar a soda usada no processo. Os sais formados nesta etapa foram removidos pela lavagem do biodiesel que em seguida foi secado e submetido a uma análise por cromatografia gasosa (Vide Metodologia – Cinética da Transesterificação por Rota Etílica).

Foi realizada uma lavagem ácida e uma lavagem neutra nas amostras de biodiesel que em seguida passou por um processo de centrifugação com 8.000 rpm para separar a água de lavagem. Após esta etapa as amostras passaram por uma secagem em estufa a 120°C por 4 horas.

4.2.3 Metodologia – Usina piloto com reatores PFR (laboratório)

Para realizar o estudo dos reatores PFR do laboratório de Tecnologias Limpas (Lateclim) foi utilizado o Aspen Plus® e uma comparação com os resultados obtidos na usina.

A usina ainda está passando por melhorias, visto que análises preliminares indicaram a necessidade de ajustes no projeto. Procurou-se focar na taxa de reciclo dos reatores PFR da usina, uma

vez que estudos iniciais indicaram uma baixa conversão em éster. As simulações realizadas no *Aspen Plus®* seguiram o fluxograma da usina indicado na Figura 15.

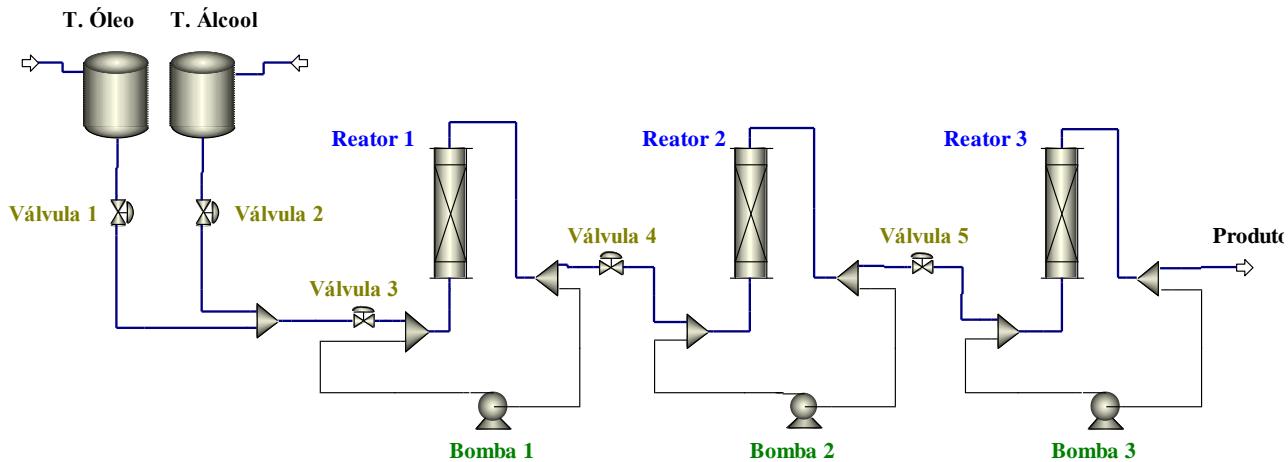


Figura 15: Fluxograma da simulação montada a partir da planta piloto de produção de biodiesel do Lateclin. As correntes recicladas são identificadas pelos tanques de óleo e álcool.

4.2.4 Metodologia – Coluna escala industrial (Usina de biodiesel)

Todo estudo realizado neste trabalho será com objetivo de aplicar os resultados na usina piloto. A usina de biodiesel do CETENE localizada na cidade de Caetés/PE (Figura 16) será operada com uma coluna de destilação reativa. Esta coluna está sendo construída de acordo com os dados de projeto e configuração obtidos através dos testes realizados por este trabalho. As principais variáveis de operação da destilação reativa e extractiva, tais como razão de refluxo, relação molar, estágios de equilíbrio e quantidade de solvente foram levadas em consideração.

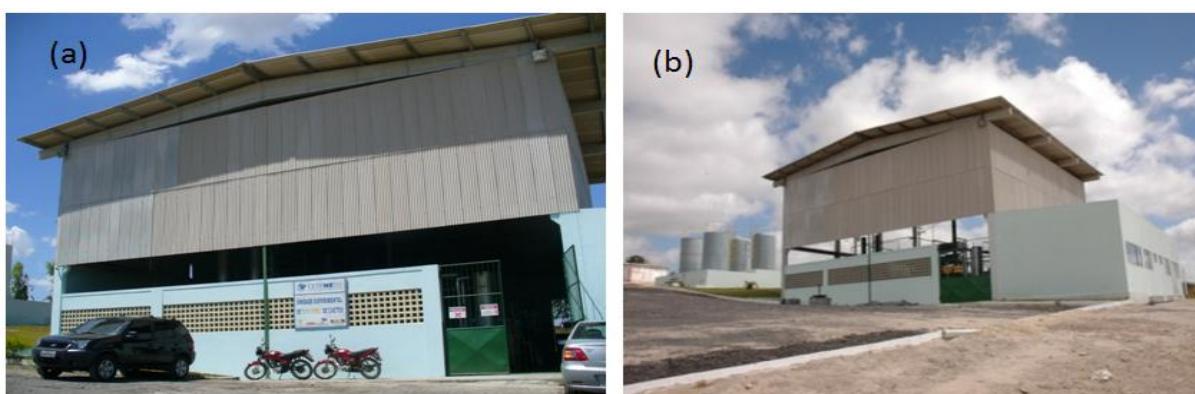


Figura 16: Estrutura do galpão da usina de Caetés/PE (a). Visão geral da usina (b).

4.2.5 Metodologia – Coluna de Extração e Absorção de Água por Glicerol

Por se utilizar álcool anidro no processo (99,5%), esta pequena quantidade de água poderá ocasionar problemas ao processo. A extração de água é de fundamental importância, visto que a água na presença de NaOH (catalisador) junto com o óleo pode favorecer reações indesejadas como é o caso da saponificação (formação de sabão). Devido a isso, faz-se necessário o uso de um processo no qual se retire a água. Aproveitando a estrutura da própria coluna de destilação reativa, foi sugerido a operação também como absorção e extração visto que podemos ter fluxo de vapor e/ou líquido de álcool. A coluna de destilação por si só não é capaz de obter uma pureza de etanol acima de 96% visto que existe um ponto de azeotropia. Logo a melhor operação unitária adotada é a coluna de destilação extractiva e absorptiva. A extração e absorção se dá com a presença do glicerol (oriundo da própria transesterificação) inserido na coluna. Por tanto a coluna adotada neste trabalho passaria a ser uma coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva. A simulação da retirada da água usando o glicerol (solvente) foi realizada usando o programa *Aspen Plus®* da Aspen Tech. A Figura 17 mostra o Flowsheet do processo.

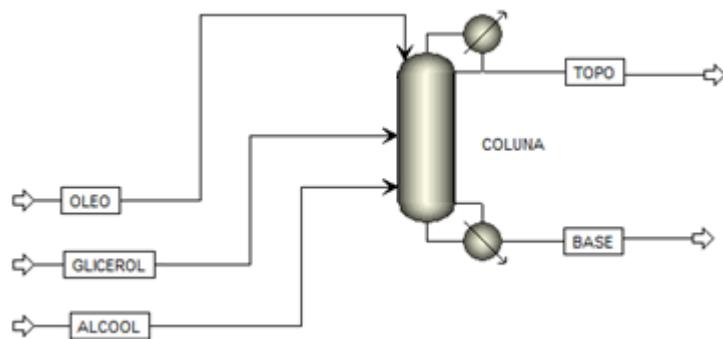


Figura 17: Flowsheet da simulação realizada no software *Aspen Plus®*.

Foram adotadas como variáveis a serem estudadas a razão de refluxo no topo da coluna e a quantidade de solvente usado (glicerol). A variável dependente estudada foi o teor de álcool etílico obtido no topo da coluna. Foi usado etanol hidratado (80% etanol e 20% água) no processo. A coluna foi operada com razão de refluxo variando de 10 até 100 com intervalos de 10. Foi montado um processo onde a coluna possui 20 estágios de equilíbrio com óleo e solvente entrando no topo da coluna e o etanol entrando na base da coluna. O condensador usado foi do tipo total e o revedor do tipo parcial. A Tabela 5 mostra as condições de operação para o óleo, etanol e glicerol usados em cada simulação. Foram feitas 5 simulações com diversos níveis de solvente, onde em cada simulação foi variada a razão de refluxo 10 vezes. Ao todo foram realizados 50 simulações para esse processo. Para

esta etapa do trabalho, foi montado um planejamento experimental 2^2 com as variáveis adotadas (teor etílico, razão de refluxo e quantidade de solvente). Procurou-se realizar este experimento em duas etapas na qual a primeira parte abordaria uma vazão de solvente de 1 kg/h e 2 kg/h e a outra parte abordaria uma vazão de solvente de 4 kg/h e 5 kg/h conforme mostrado nas Tabelas 6 e 7. Em ambas as partes do experimento foi adotado o mínimo refluxo (10) e o máximo refluxo (100) para representar o intervalo estudado.

Tabela 5: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.

Simulação	Óleo (kg/h)	Etanol (kg/h)	Glicerol (Solvente) (kg/h)
1	270	255	1
2	270	255	2
3	270	255	3
4	270	255	4
5	270	255	5

Tabela 6: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.

Ensaio	Razão de Refluxo	Quantidade de Solvente (kg/h)
1	10	1
2	100	1
3	10	2
4	100	2

Tabela 7: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.

Ensaio	Razão de Refluxo	Quantidade de Solvente (kg/h)
1	10	4
2	100	4
3	10	5
4	100	5

Também fez parte deste trabalho, a análise de sensibilidade dos resultados (teor etílico) em função da razão de refluxo e da quantidade de solvente pelo programa *Aspen Plus®*. Neste caso fixou-se uma das variáveis enquanto que a outra varreu todo o intervalo proposto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos em:

1. Cinética da transesterificação do óleo de algodão por rota etílica;
2. Simulação de um reator PFR para produção de biodiesel;
3. Validação da simulação da coluna de destilação reativa com resultados experimentais;
4. Simulação de uma coluna de destilação reativa para produção de biodiesel;
5. Comparação de resultados simulados entre a rota etílica e a rota metílica;
6. Simulação de uma coluna de extração para purificação do etanol com uso do glicerol.

5.1 Cinética da transesterificação do óleo de algodão por rota etílica

Com os resultados apresentados na Tabela 8 e utilizando o programa *Statistica®*, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro (razão óleo x álcool, temperatura e percentual de catalisador) sobre o teor de ésteres. Efetuou-se a análise da influência dos parâmetros em função das respostas. Para tanto foi necessário determinar quais parâmetros realmente apresentam influência estatística significativa ao nível de significância de 95 %, podendo ser observado por meio do Diagrama de Pareto (Figura 18).

Tabela 8: Resultados dos fatores e níveis e a ordem dos experimentos.

Ensaio	Temperatura	Relação molar Etanol/Óleo	NaOH	Rendimento
1	-1	-1	-1	97,0%
2	1	-1	-1	95,2%
3	-1	1	-1	99,1%
4	1	1	-1	98,2%
5	-1	-1	1	89,5%
6	1	-1	1	87,7%
7	-1	1	1	99,3%
8	1	1	1	98,4%
9	0	0	0	96,8%
10	0	0	0	96,0%

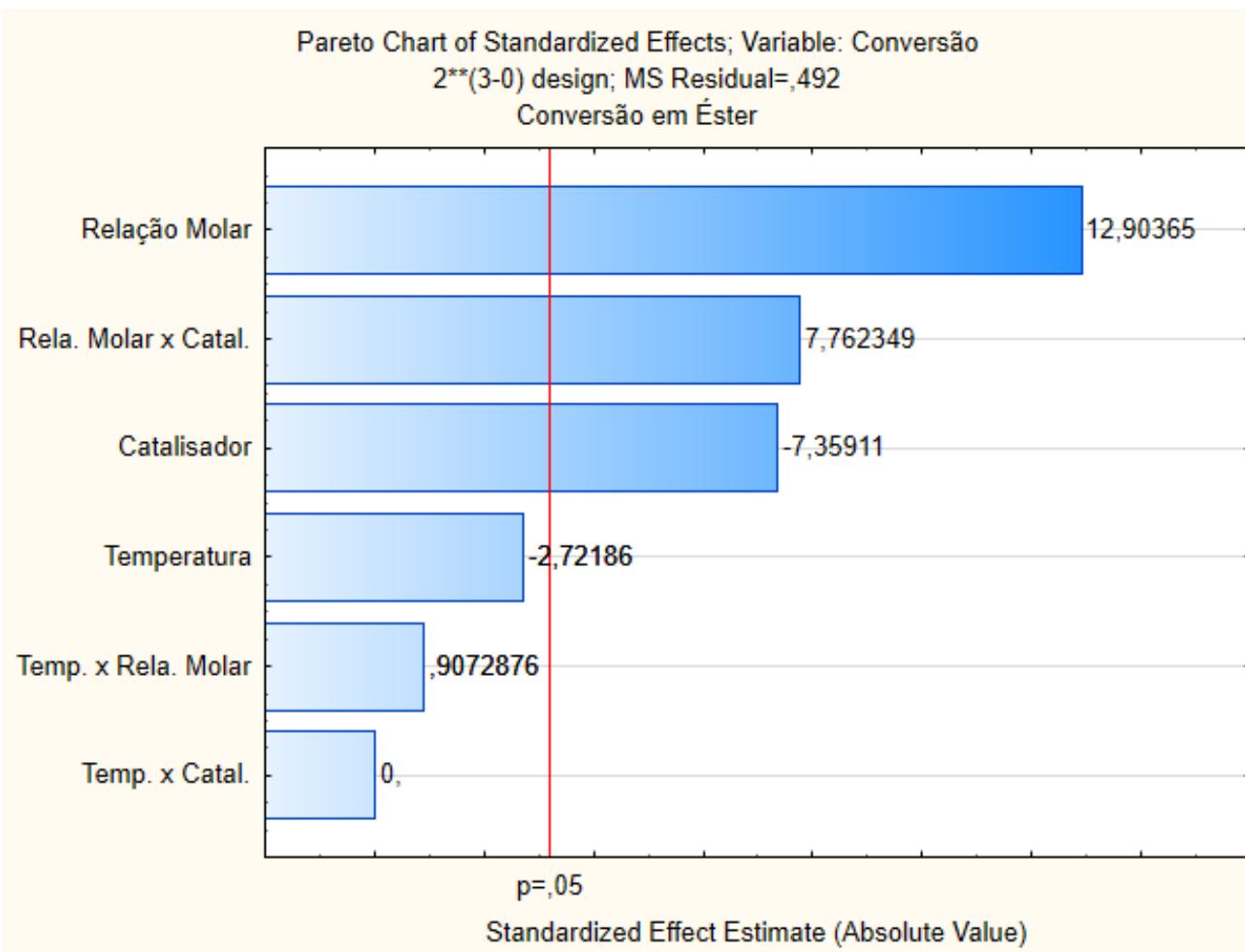


Figura 18: Gráfico de Pareto da conversão em éster para as variáveis do processo.

Pode-se verificar que as variáveis relação molar óleo x álcool e percentual de catalisador, todas do modelo linear, se mostraram significativas. E para o teor de ésteres foi observado que existem diferenças significativas quando se varia a razão óleo / etanol e KOH, no grau de significância estatística adotada de 95%. Também é possível observar que a combinação das variáveis Relação Molar e Catalisador tem contribuição significativa na reação. A Figura 19 mostra a contribuição de duas variáveis na conversão em éster.

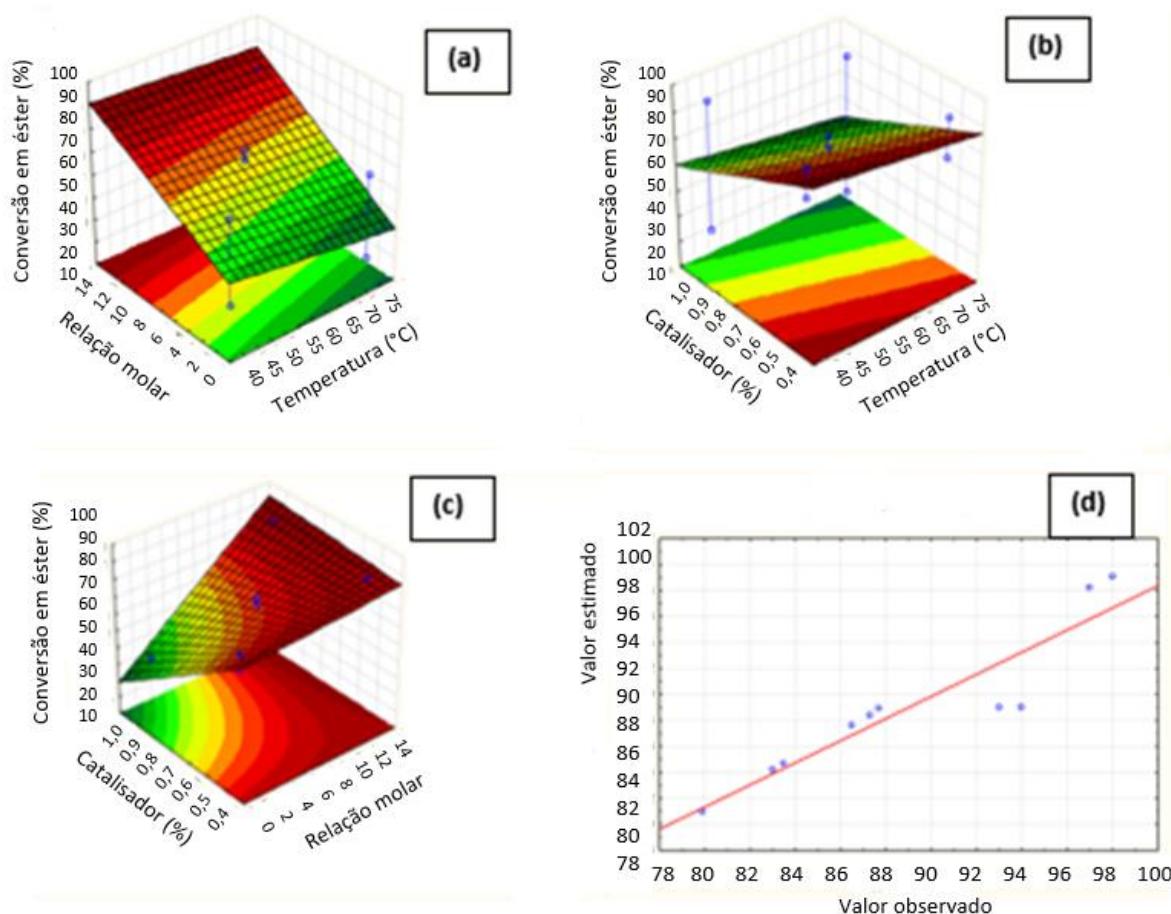


Figura 19: Gráfico de resposta da conversão em função da relação molar e temperatura (a); do percentual de catalisador e da temperatura (b); do percentual de catalisador e da relação molar (c). Comparação do ajuste pelo experimental (d).

A utilização da MSR possibilita a pesquisa das duas variáveis simultaneamente e a determinação de regiões máximo de rendimento e teor de ésteres. Na Figura 19, constata-se que os valores de conversão obtidos com a concentração de KOH baixa e razão molar óleo / álcool alta, resultaram em rendimentos em massa acima de 97 % (Figura 19-c). Concentrações elevadas de hidróxido influencia a formação de sais de ácidos graxos (sabão), dificultando assim o processo de purificação e ocasionando perda do produto. A Figura 19-d exibe a comparação do ajuste obtido para o modelo empírico da cinética com os dados observados. A Equação 33 mostra o modelo cinético sugerido com R^2 igual a 0,9897.

$$X(T, RR, C) = -0,675 \cdot T + 3,200 \cdot RR - 1,825 \cdot C + 0,225 \cdot TRR + 1,925 \cdot RRC \quad (33)$$

Onde T, RM, C são respectivamente as variáveis temperatura, relação molar e concentração. Enquanto que TRM e RMC são as interações entre as variáveis.

Em seguida, foi proposto um modelo cinético mais detalhado para a transesterificação do óleo de algodão por rota etílica. Para isso, foi registrado a formação de éster em função do tempo para cada experimento realizado conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Formação de éster em função do tempo para os experimentos.

Ensaio	5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	90 min
1	64,8%	81,5%	83,6%	93,0%	94,4%	97,0%
2	79,9%	80,1%	84,8%	85,7%	90,3%	95,2%
3	86,7%	87,3%	94,5%	96,5%	98,2%	99,1%
4	82,0%	83,3%	83,5%	86,1%	92,3%	98,2%
5	65,7%	85,6%	85,9%	86,5%	89,5%	89,5%
6	67%.1	83,4%	84,7%	85,1%	86,8%	87,7%
7	82,2%	86,5%	91,3%	93,8%	96,1%	99,3%
8	84,7%	87,8%	90,6%	92,4%	96,7%	98,4%
9	82,7%	84,9%	88,6%	91,5%	94,1%	96,8%
10	83,4%	83,9%	85,7%	90,6%	94,6%	96,0%

O gráfico mostrado na Figura 20 mostra o consumo de óleo de algodão (trioleína) em função do tempo para um processo a 70°C.

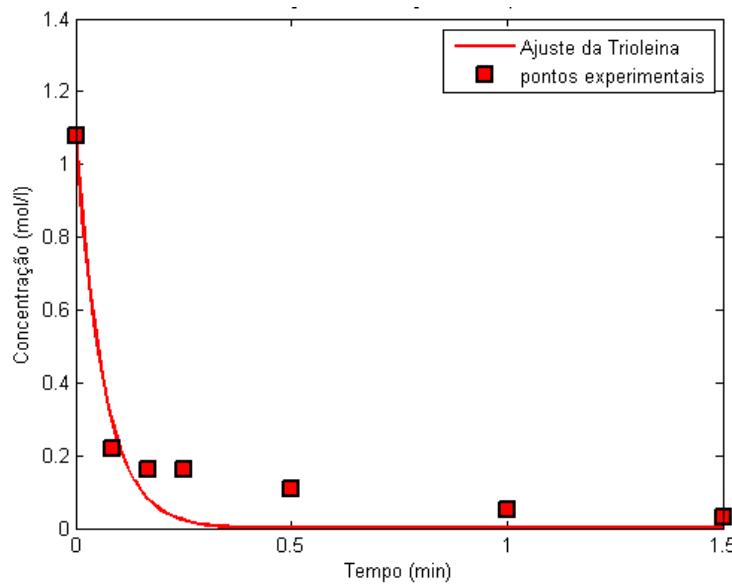


Figura 20: Gráfico do consumo de óleo de algodão em função do tempo para um processo a uma temperatura de 70°C, um relação molar de 10 / 1 e 0,5% de catalisador.

Foi adotado um modelo cinético de primeira ordem para a cinética de transesterificação do óleo de algodão conforme mostrado nas Equações 34 e 35.

$$\ln \left(\frac{C_{\text{Óleo}}}{C_{\text{Óleo}_0}} \right) = -k t \quad (34)$$

$$\frac{d(C_{\text{Trioleina}})}{dt} = r_{\text{Trioleina}}(t) \quad (35)$$

O modelo cinético de primeira ordem para a transesterificação foi ajustado, utilizando-se a regressão não linear múltipla no *Software Matlab®* (CONSTANTINEDES & MOSTOUFI, 2000). A função utilizada no *Matlab®* foi *FIT*. Com a ajuda desta função, foi possível encontrar o valor da constante global sem a necessidade de linearização. O valor da constante de reação foi de $k_0 = 4185 \text{ min}^{-1}$ com coeficiente de regressão (R^2) 0,9863, caracterizando um bom ajuste não linear conforme mostrado na Figura 20. O valor da constante cinética global de primeira ordem calculado foi de $k_r = 0,2745 \text{ min}^{-1}$. Este valor está na mesma ordem de grandeza da cinética com metanol encontrada por MELO et al. (2007), ($k_r = 0,45 \text{ min}^{-1}$). Foi possível encontrar o valor da energia de ativação através do mesmo método de ajuste (Figura 21).

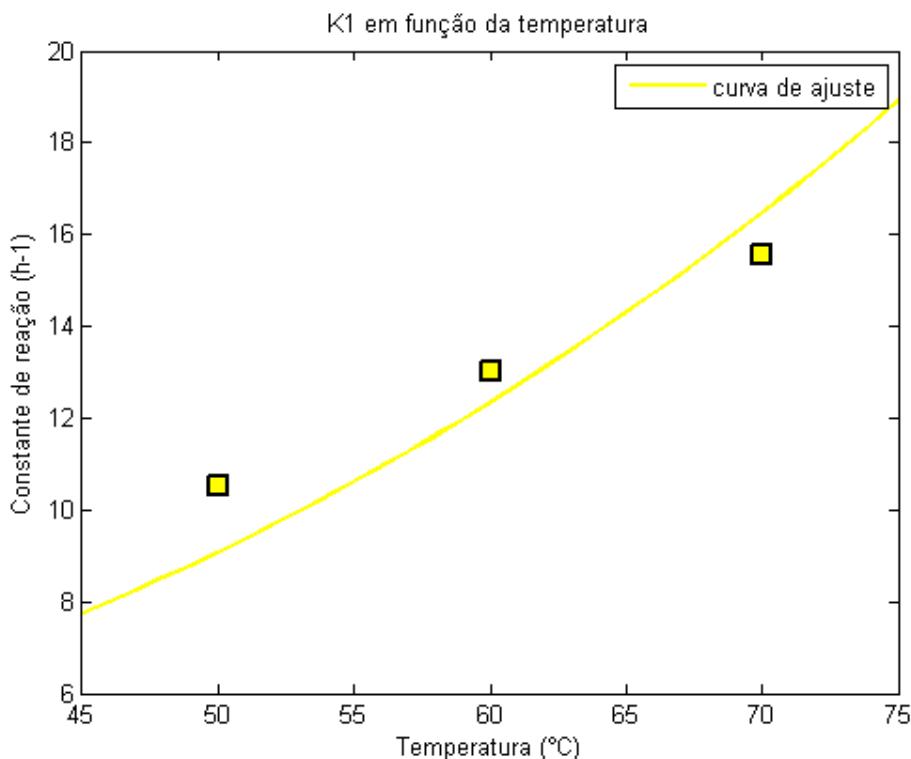


Figura 21: Gráfico do ajuste para a energia de ativação da reação de Transesterificação.

Também foi possível calcular as constantes da reação consecutiva para servir de base para trabalhos futuros, pois não foram levadas em consideração neste trabalho. O ajuste foi feito através de um método iterativo implícito para a resolução numérica (aproximação) de soluções de equações diferenciais ordinárias. O método usado foi o Runge–Kutta de 4^a ordem. Os valores das constantes da reação consecutiva para o mecanismo mostrado nas Equações 22, 23 e 24 são:

$$k_1 = 0,22 \text{ min}^{-1}, k_2 = 0,67 \text{ min}^{-1} \text{ e } k_3 = 1,33 \text{ min}^{-1}.$$

O gráfico mostrado na Figura 22 representa o comportamento das reações consecutivas da Transesterificação do óleo de algodão via rota etílica.

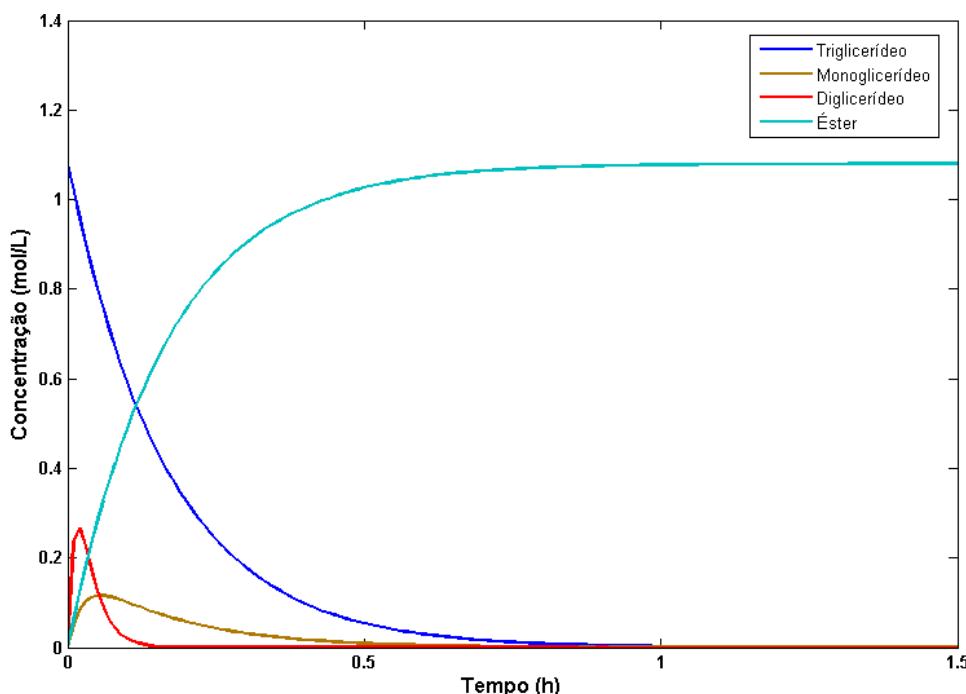


Figura 22: Gráfico do comportamento das reações consecutivas da transesterificação do óleo de algodão via rota etílica a 60°C.

A Tabela 10 mostra os valores de k_0 , k_r e E_a para a cinética deste trabalho (etanol) comparado com o valor da cinética por rota metílica encontrado na literatura (MELO et al., 2007).

Tabela 10: Comparação dos resultados da cinética via rota Etílica e Metílica.

Resultados	k_0 (min ⁻¹)	k_r (min ⁻¹)	E_a (J/mol)
Cinética Etanol (este trabalho)	4.185	0,2745	27.480
Cinética Metanol (Melo et.al. 2007)	1.700	0,45	29.300

Em seguida, foi possível plotar um gráfico da conversão do óleo de algodão pelo tempo para as cinéticas de transesterificação por rota metílica e rota etílica (Figura 23).

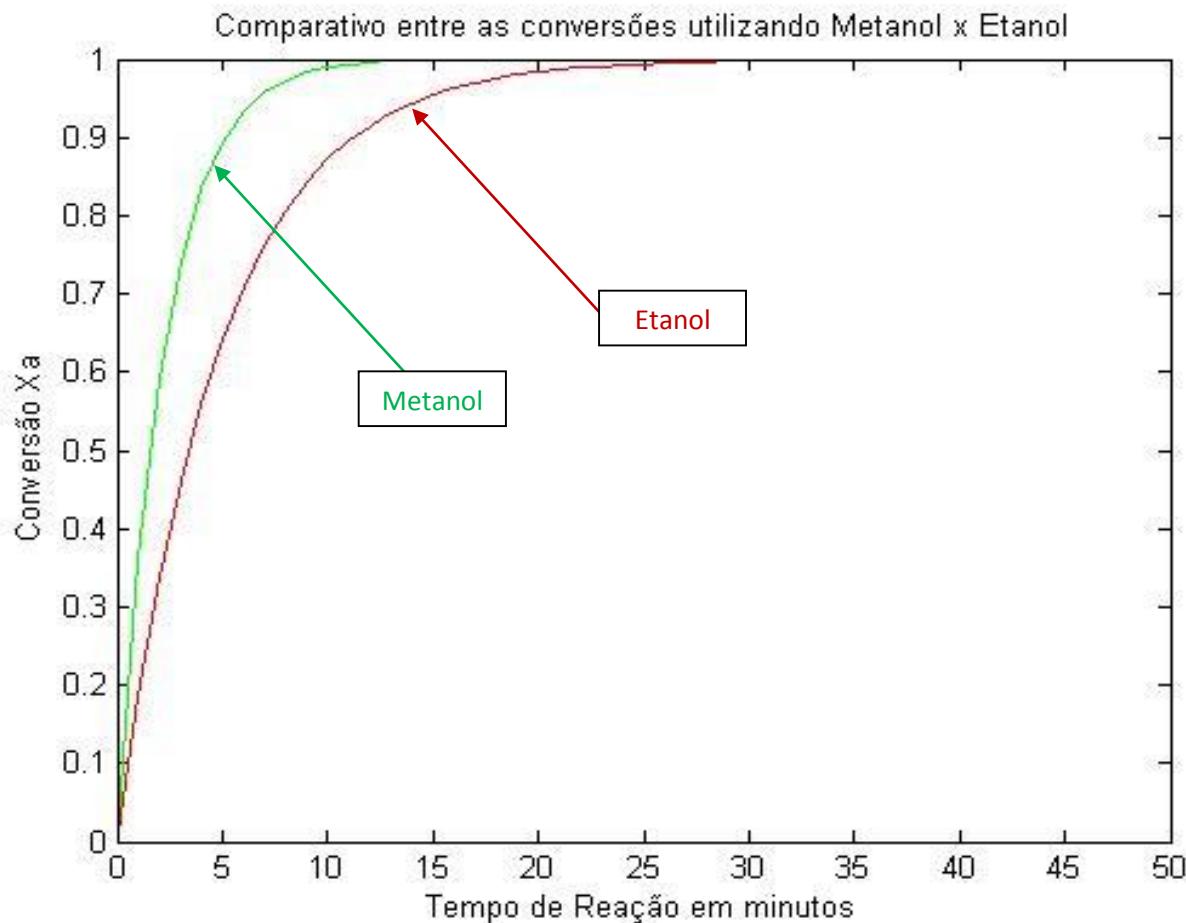


Figura 23: Gráfico da comparação da conversão em função do tempo para a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota metílica e rota etílica.

Pode-se perceber que a reação de transesterificação do óleo de algodão via rota metílica é mais rápida do que a reação de transesterificação via rota etílica. Este resultado é visto de fato na prática, pois boa parte deste trabalho contou com a ajuda da Usina de Biodiesel de Caetés localizada na cidade de Caetés no estado de Pernambuco no Brasil. A Usina é administrada pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação do governo brasileiro e opera com diversos tipos de óleo, sendo um deles o de algodão. A Usina também faz uso das rotas etílica e metílica em seu processo.

5.2 Simulação de um reator PFR para produção de biodiesel

Os resultados da simulação no *Aspen Plus®* para verificação do comportamento da conversão em ésteres à medida que se aumenta a razão de reciclo é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11: Relação entre o aumento da Razão de Reciclo (RR) e a Conversão em Ésteres nas condições de operação.

	RR (0%)	RR (10%)	RR (20%)	RR (30%)	RR (40%)
Conversão (%)	14,490	13,863	10,235	10,000	8,582

Na etapa de projeto da planta piloto, a proposta da utilização de correntes de reciclo foi promover vários graus de mistura em reator pistonado, buscando assim aumentar a conversão em ésteres devido ao maior contato entre as fases. Os resultados simulados indicam que o efeito do aumento da razão de reciclo diminui a conversão e que mesmo a mais alta conversão obtida ainda não se enquadra no preconizado por órgãos internacionais e pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que especifica uma pureza de 96,5%. Sendo assim, o estudo da equação de projeto dos reatores tubulares juntamente com a identificação do menor tempo de residência requerido para que se atinja uma conversão de 98% tornou-se imprescindível para propor uma solução que objetivou conversão final de 98% em ésteres.

Estudo da Equação de Projeto dos Reatores PFR

Através da construção de uma malha 3D, mostrada na Figura 24, a partir da equação de projeto que relaciona razão de reciclo, conversão e tempo de residência foi possível visualizar a interdependência entre essas três variáveis.

Pela Figura 24, verifica-se que para um mesmo tempo de residência, a conversão diminui à medida que a razão de reciclo aumenta, mostrando assim uma característica própria de reatores PFR. Conclui-se pelo gráfico da Figura 3 que, para uma dada conversão em éster, à medida que se aumenta a razão de reciclo os tempos de residência associados a essa conversão também aumentam, visto nas cores de tons amarelos e vermelhos. Portanto um projeto que faça uso de reatores tipo PFR deve ser estruturado de maneira a reduzir o tempo de processo aumentando assim a sua produtividade. Pelo mapa 3D (Figura 3), os tempos para uma boa produtividade correspondem a uma região em que a razão de reciclo é nula, visto que altas conversões com zero de reciclo propiciam os menores tempos de

residência possíveis. Tal justificativa é sugerida em virtude de que aumentando a razão de reciclo em um reatores PFR (*Plug Flow Reactor*), este tende a se tornar um reator CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*) que possui uma conversão teórica menor que o PFR.

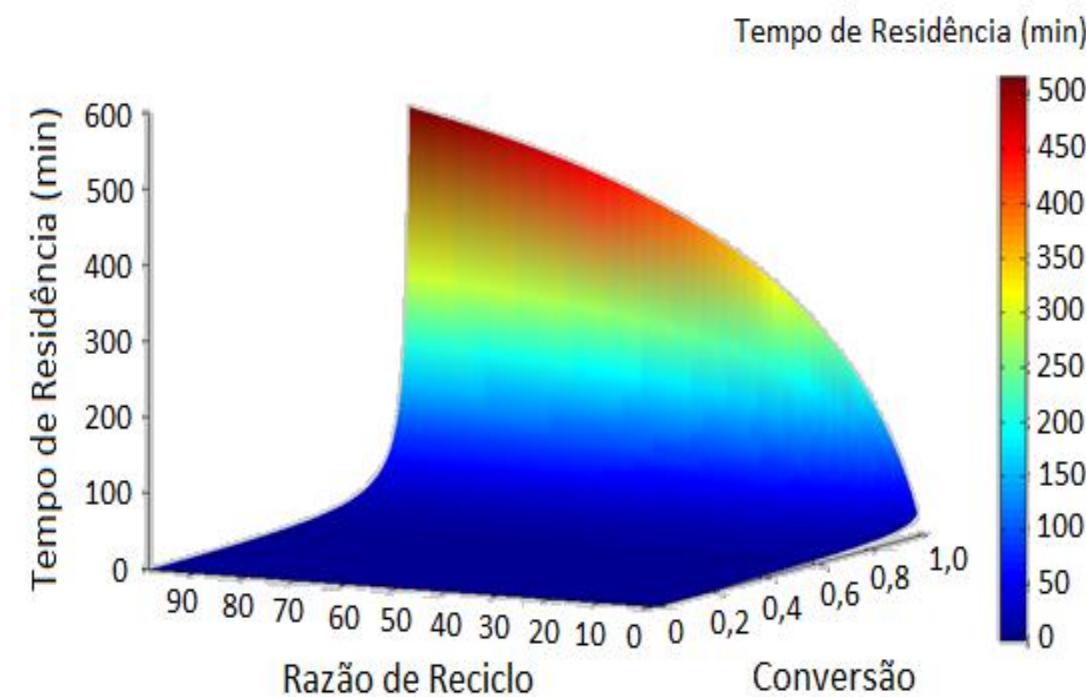


Figura 24: Mapa 3D construído em Matlab® a partir da equação de projeto de reatores PFR provido de corrente de reciclo.

Levando-se em consideração que os testes iniciais (simulação) da planta piloto mostraram uma conversão aquém do esperado, conforme os dados da Tabela 1, a proposta de uma alta conversão em ésteres, equivalente a 98%, foi simulada fixando-se na equação de projeto o valor constante (conversão) para $X_G = 0,98$. A relação entre o tempo de residência e a razão de reciclo para esta conversão é mostrada na Figura 25.

O aumento do tempo de residência necessário para que a reação ocorra a medida que a razão de reciclo avança mostra a influência negativa sobre o processo como um todo, pois minimiza a produtividade da planta, sendo assim para a proposta de 98% de conversão a condição de processo escolhida, mantendo-se os demais parâmetros de operação constantes é a de 0 Reciclo.

Para a condição sem reciclo verificamos que o tempo de residência necessário para que a reação ocorra como esperado é equivalente a 24,53 minutos (0,41 h). Admitindo-se o fluxo da corrente de entrada igual ao usado na planta piloto que é de 123,20 kg/h e fazendo uso do software Aspen Plus®, volume ótimo do reator para atender as exigências de conversão de 98% é de 0,095 m³.

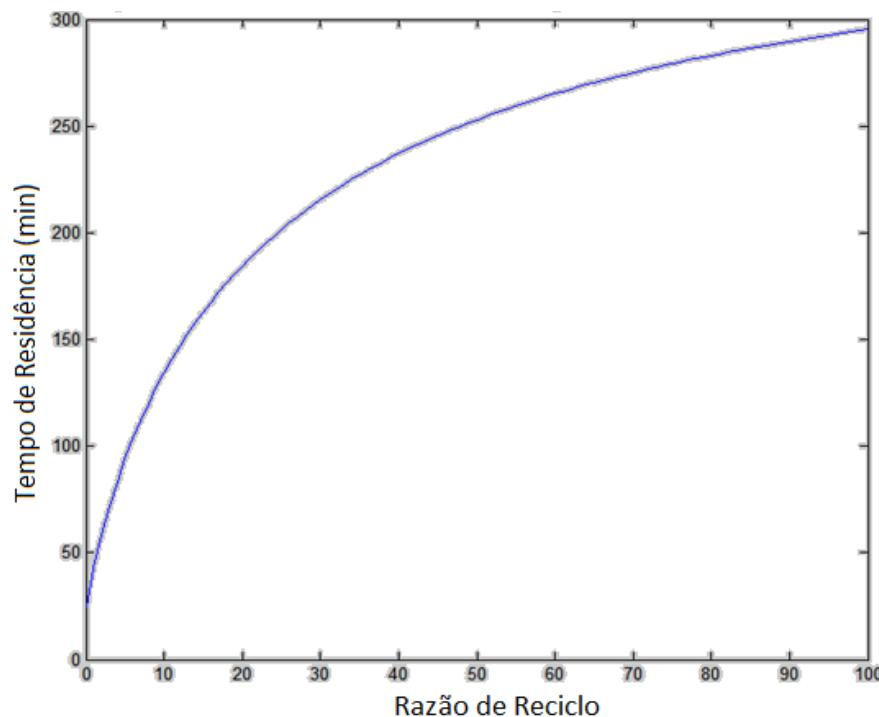


Figura 25: Tempo de Residência em função da Razão de Reciclo para uma conversão fixa de 98%.

Na planta piloto estudada (Lateclim/UFPE), cada reator possui um volume equivalente a 0,0001374 m³, portanto para que, nas condições de operação da planta piloto, se obtenha uma conversão em ésteres de 98% é necessário que existissem 70 reatores tipo PFRs em série, ou seja, um tubo com 50 m de comprimento.

Por fim, foi realizado um experimento real na planta piloto. Foi utilizado o óleo fornecido pela usina de biodiesel de Caetés/PE e o álcool usado foi o etanol anidro. O catalisador usado no processo foi o NaOH. A corrida experimental na usina seguiu as mesmas condições de operação utilizada na simulação. A conversão máxima alcançada para a usina foi de 10,68% de conversão em éster sugerindo assim uma boa validação dos estudos realizados pelas simulações. As simulações junto com os resultados obtidos na planta piloto indicam que o uso de reatores PFR em série para produção de biodiesel da planta piloto do Lateclim/UFPE apresenta uma baixa conversão em éster. Contudo, testes mais específicos ainda precisam ser realizados a fim de se obter melhores resultados.

5.3 Simulação de uma Coluna de Destilação Reativa para Produção de Biodiesel

5.3.1 Escolha das variáveis de operação

A escolha das variáveis de estudo (baseado no estudo da cinética da etanólise), assim como seus níveis, foram: A Relação Molar de álcool para óleo (4x1 e 6x1), a Razão de Refluxo de condensado líquido no topo da coluna (0,1% e 100%) e a Temperatura no topo da coluna (60°C e 70°C).

5.3.2 Simulação usando o Aspen plus

Embora as equações de estado sejam muito seguros para predição das propriedades da maioria dos hidrocarbonetos, a aplicação deles é limitada a componentes não-polares ou ligeiramente polares. Neste caso, os modelos aconselhados, para sistemas altamente não-ideais, são os modelos de atividade. O modelo adotado neste trabalho foi o UNIFAC, Dortmund-UNIFAC e UNIQUAC.

5.3.3 Planejamento experimental

O planejamento experimental para realizar a corrida na coluna piloto, a fim de se validar a simulação pode ser visto na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Planejamento para a operação da Coluna de Destilação Reativa.

Ensaio	Relação Molar	Razão de Refluxo	Temperatura
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

5.3.3.1 Validação da Simulação da Coluna DR com Resultados Experimentais

Antes de realizar o experimento, foi feito uma simulação da coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel no software Aspen plus. O objetivo dessa simulação prévia foi o de se obter parâmetros de projeto e condições de operação ótimas de processo. Com isto, evitou-se o gasto com reagentes ao longo de todo o trabalho. A simulação contou com os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos Químicos (LSDPQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em parceria com o Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

A simulação seguiu o planejamento experimental mostrado na Tabela 13. Este planejamento tomou como variáveis de estudo a relação molar de álcool para óleo, a razão de refluxo de condensado líquido no topo da coluna e a temperatura na base da mesma.

Tabela 13: Planejamento experimental realizado para a simulação prévia.

Parâmetro	Nível (-1)	Nível (+1)
Relação molar	4/1	6/1
Razão de refluxo	0,1%	100%
Temperatura	60°C	75°C

Os estudos indicaram conversões da ordem de 60% do óleo em éster, sendo que as melhores condições de operação foram: Relação molar de 6/1; Refluxo total (100%); Temperatura 75°C.

O resultado preliminar mostrou que ocorreu uma taxa de reação ao longo da coluna variando do ponto de alimentação do óleo localizado no topo da mesma até o ponto de coleta final (base da coluna). Inicialmente foi alimentado o álcool etílico em forma de vapor na base da coluna. Após a presença de condensado alcoólico no topo, foi, então, liberado a dosagem de catalisador mínima (0,01%). O tempo total de operação foi de 20 minutos (experimentalmente) indicando que para um processo operando com coluna de destilação reativa, a produção de biodiesel se torna, pelo menos, 3 vezes mais rápido do que o processo com reatores em batelada. Outro fator relevante foi o fato de se ter operado o processo com um nível baixo de catalisador. O NaOH ajuda na reação de transesterificação e o nível de catalisador usado é de fundamental importância, pois operar um processo com doses altas de NaOH (acima de 2%) pode favorecer reações paralelas de saponificação. Conseguir

conversão em éster com valores baixos de NaOH mostra que o processo de produção de biodiesel por destilação reativa possui uma vantagem em relação ao processo convencional por reatores em batelada.

Os resultados das amostras coletadas podem ser vistos na Tabela 14 e comparado graficamente com os resultados simulados (Figura 26). As condições são usadas no experimento foram: Relação molar de 6/1 (álcool/óleo); razão de refluxo total do condensado; 0,01% de NaOH em relação ao óleo e temperatura média da coluna em 75°C.

Tabela 14: Resultados experimentais da conversão ao longo da coluna de destilação reativa.

	Est. 1	Est. 2	Est. 3	Est. 4	Est. 5	Fundo
Conversão	7,5%	16,3%	30,1%	45,2%	53,4%	60,1%

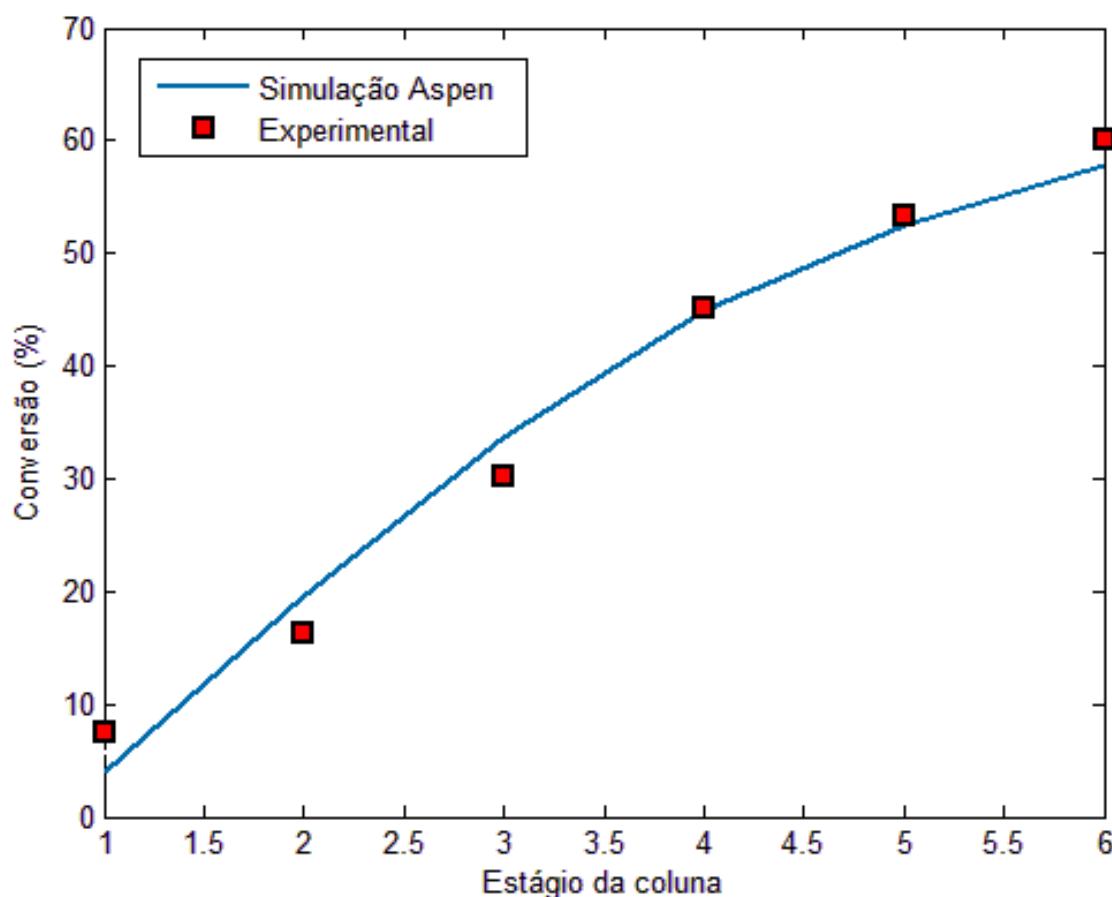


Figura 26: Resultado experimental comparado com a simulação no Aspen.

Nota-se que, de imediato, houve uma taxa de reação no início do fluxo reacional representando 7,5% de teor de éster. Nos estágios seguintes, percebe-se que a reação continua ocorrendo chegando a um valor de 60,1% no fundo da coluna. A presença de recheios ao longo da coluna contribui para o tempo de reação e o contato íntimo das fases e dos reagentes, sugerindo assim empacotamentos com pequeno grau de vazio para trabalhos futuros. Utilizando um método comparativo para os resultados experimentais e os resultados simulados, obteve-se um valor de 0,9874 para o R^2 mostrando assim uma boa aproximação entre os resultados. A coluna possui uma altura total de 1,5 m com seções de coletas a cada 0,25 m totalizando 6 pontos de amostragem. Os resultados simulados para 6 estágios (pratos) estão próximos aos resultados experimentais sugerindo um HETP (Altura equivalente do estágio teórico) para a coluna experimental de 0,25 m.

Também foram analisados os perfis de temperatura ao longo do tempo de processo (Figura 27). Foram tomadas como referência as temperaturas no topo e na base da coluna. Percebe-se que a temperatura no produto de base onde se encontra a mistura formada por óleo não reagido, éster, glicerol e álcool, possui um gradiente de temperatura mais elevado motivo este que é justificado pela maior variedade de componentes encontrados nesta etapa da coluna (zona de esgotamento).

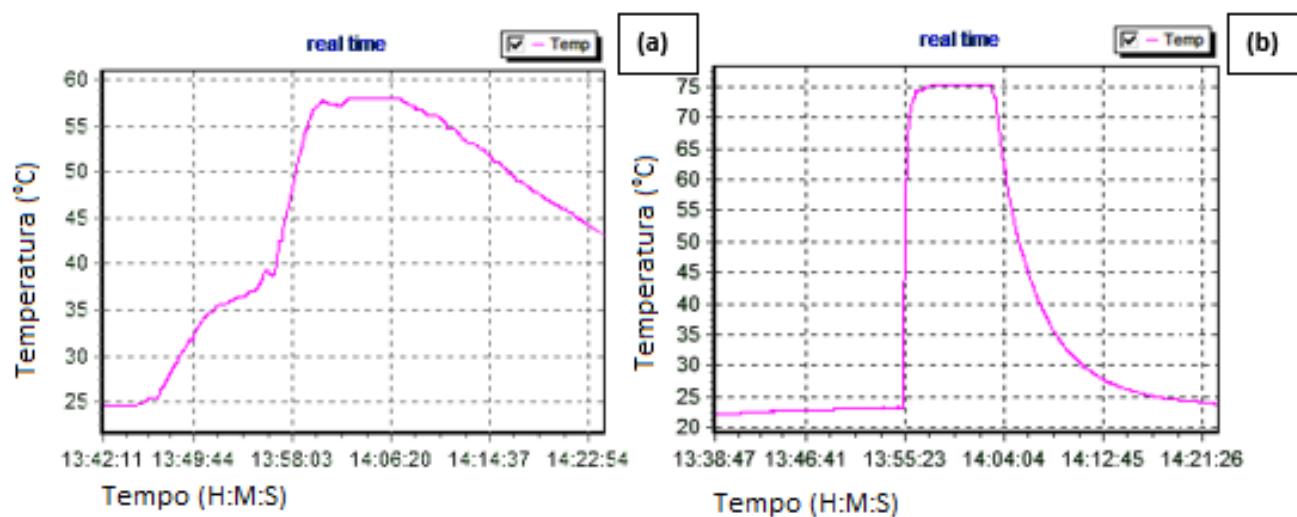


Figura 27: Perfis de temperatura na base (a) e no topo (b) ao longo do tempo de processo.

Foi realizado um ajuste não linear para o perfil de temperatura da coluna a fim de se representar o seu comportamento ao longo do tempo de processo como visto na Figura 28.

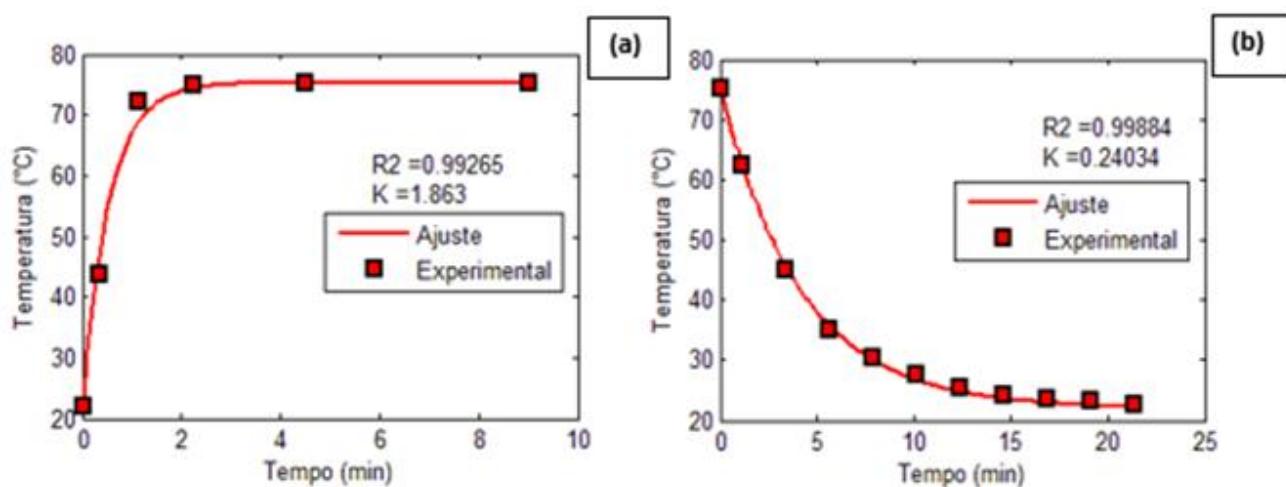


Figura 28: Ajuste não linear para os perfis de temperatura. Aquecimento (a) e resfriamento (b).

As equações que representam o aquecimento e o resfriamento ao longo do tempo são dadas

por $T_{aquecimento}^{topo} = (T_{max} - T_{amb}) \cdot (1 - e^{(-K_a \cdot x)}) + T_{amb}$ e $T_{resfriamento}^{topo} = (T_{max} - T_{amb}) \cdot e^{(-K_r \cdot x)} + T_{amb}$ com $K_a = 1,863 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99265$) e $K_r = 0,24034 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99884$).

5.4 Análise experimental de uma coluna de destilação reativa para produção de biodiesel

5.4.1 Escolha das variáveis de operação

Foi adotado a relação molar, razão de refluxo e o ponto de coleta das amostras como variáveis de estudo. Os pontos de coleta correspondem a altura da coluna (150 cm) que possui 6 seções de reação (cada parte tem 25 cm).

5.4.2 Planejamento experimental

O experimento em escala de laboratório (usina piloto) seguiu o planejamento fatorial conforme mostrado na Tabela 15. Pode-se ver os resultados do Teor de Éster para cada experimento.

Tabela 15: Planejamento Experimental para os testes na usina em escala piloto.

EXPERIMENTO	COLETA DE AMOSTRAS	RELAÇÃO MOLAR	CONDIÇÃO DO REFLUXO	RESULTADO EM ÉSTER
1	Ponto de Coleta 1	12 / 1	Sem	11%
2	Ponto de Coleta 2	12 / 1	Sem	23%
3	Ponto de Coleta 3	12 / 1	Sem	42%
4	Ponto de Coleta 4	12 / 1	Sem	50%
5	Ponto de Coleta 5	12 / 1	Sem	73%
6	Ponto de Coleta 6 (Base)	12 / 1	Sem	75%
7	Ponto de Coleta 1	12 / 1	Com	44%
8	Ponto de Coleta 2	12 / 1	Com	54%
9	Ponto de Coleta 3	12 / 1	Com	67%
10	Ponto de Coleta 4	12 / 1	Com	78%
11	Ponto de Coleta 5	12 / 1	Com	86%
12	Ponto de Coleta 6 (Base)	12 / 1	Com	97%
13	Ponto de Coleta 1	17 / 1	Sem	50%
14	Ponto de Coleta 2	17 / 1	Sem	59%
15	Ponto de Coleta 3	17 / 1	Sem	70%
16	Ponto de Coleta 4	17 / 1	Sem	75%
17	Ponto de Coleta 5	17 / 1	Sem	84%
18	Ponto de Coleta 6 (Base)	17 / 1	Sem	98%
19	Ponto de Coleta 1	17 / 1	Com	55%
20	Ponto de Coleta 2	17 / 1	Com	63%
21	Ponto de Coleta 3	17 / 1	Com	71%
22	Ponto de Coleta 4	17 / 1	Com	82%
23	Ponto de Coleta 5	17 / 1	Com	91%
24	Ponto de Coleta 6 (Base)	17 / 1	Com	98%

5.4.3 Resultados experimentais

A análise realizada através dos resultados experimentais na coluna piloto, foi dividida em 4 condições que envolvem as variáveis do processo conforme mostrado a seguir:

Condição 1 (Experimento 6): Relação molar com 12 (álcool) /1 (óleo) e sem a razão de refluxo.

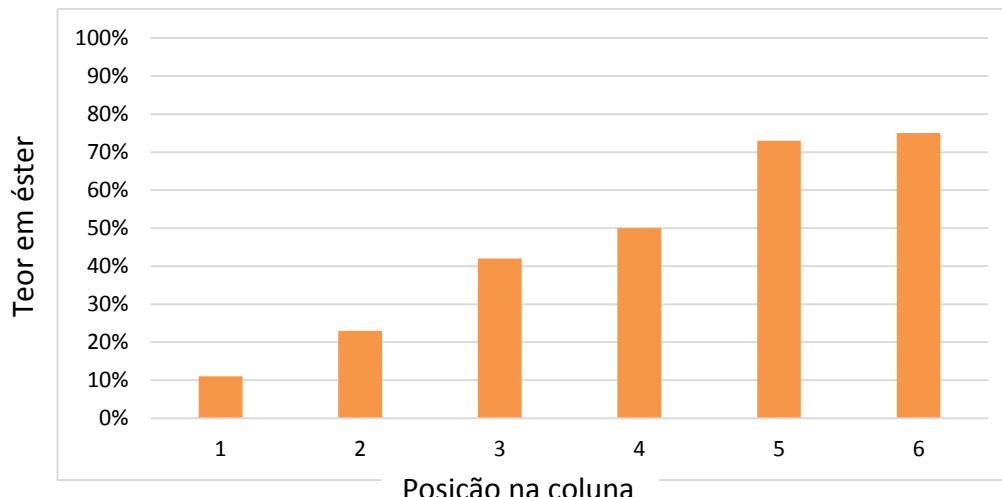


Figura 29: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 1.

Percebe-se pela Figura 29 que a medida que se desce a coluna, a conversão em éster aumenta. Isto é justificado pelo maior tempo de residência que se apresenta em trechos mais longos.

Condição 2 (Experimento 12): Relação molar com 12 (álcool) /1 (óleo) e com a razão de refluxo.

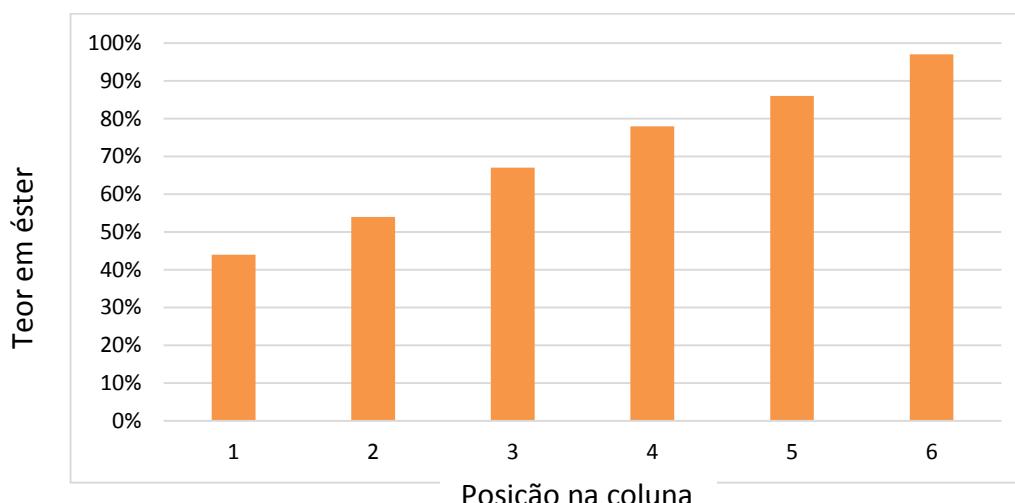


Figura 30: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 2.

Percebe-se pela Figura 30 que com a presença do refluxo de topo da coluna (retorno do excesso de álcool para o processo) há um aumento na conversão de éster principalmente nas seções mais acima

da coluna de destilação reativa (próximo ao ponto de alimentação do óleo). Isto é devido a maior quantidade de álcool no processo favorecendo a reação de transesterificação.

Condição 3 (Experimento 18): Relação molar com 17 (álcool) /1 (óleo) e sem a razão de refluxo.

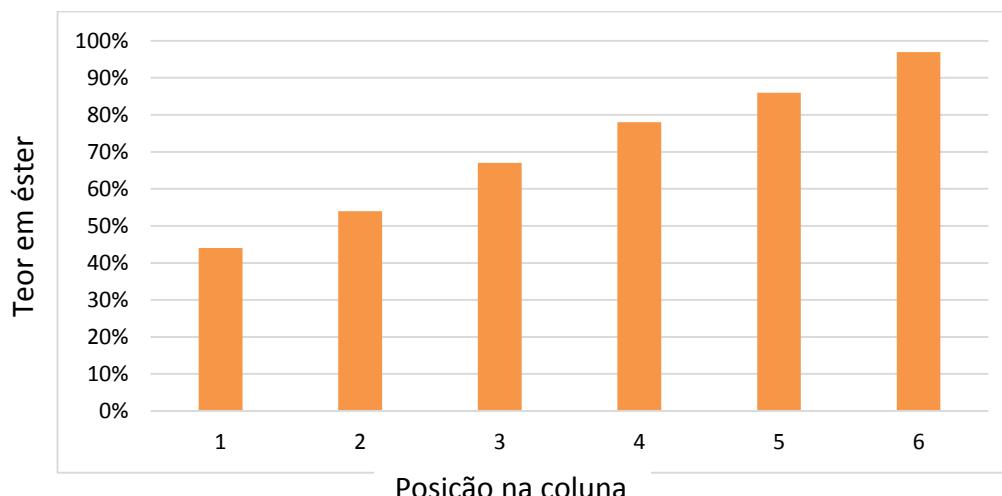


Figura 31: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 3.

Percebe-se pela Figura 31 que a medida que se desce na coluna, a conversão em éster aumenta assim como foi mostrado na condição 1. Neste caso, a taxa de formação de éster no topo da coluna é mais acentuada em virtude da grande quantidade de álcool presente no processo (resultado semelhante ao apresentado pela a Condição 2).

Condição 4 (Experimento 24): Relação molar com 17 (álcool) /1 (óleo) e com a razão de refluxo.

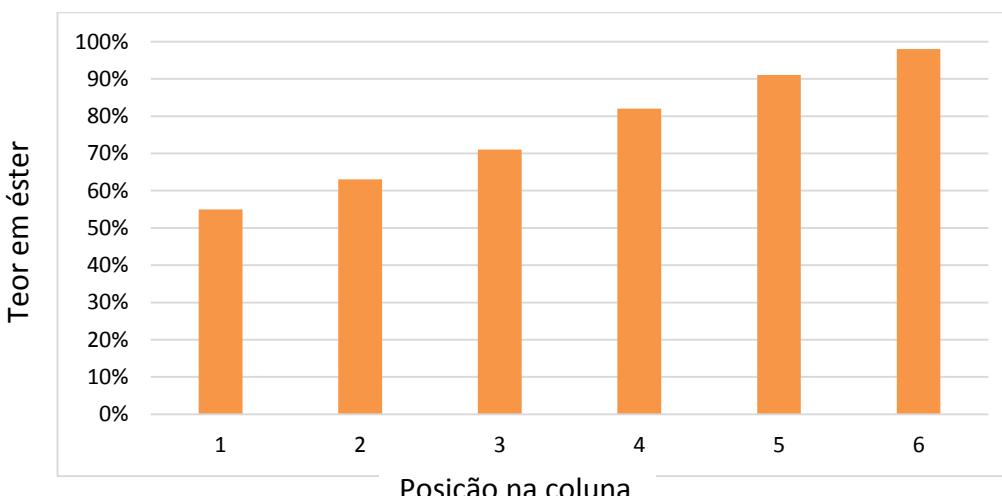


Figura 32: Resultado da conversão de éster em função da altura da coluna (pontos de coleta) para a condição de operação 3.

Percebe-se pela Figura 32 que a taxa de formação de éster ao longo da coluna segue o comportamento apresentado anteriormente. Neste caso, a presença da razão de refluxo de topo não apresentou resultados muito expressivos, visto que a coluna opera com grandes quantidades de álcool.

Devido a esta observação, pode-se concluir que a condição limite para a Relação Molar (álcool / óleo) com resultados significativos ao processo em função da Razão de Refluxo de topo da Coluna de Destilação Reativa é de aproximadamente 17 / 1.

Levando-se em consideração as variáveis relação molar, razão de refluxo e altura da coluna (posição de coleta da amostra), foi montado um planejamento experimental conforme mostrado na Tabela 16.

Tabela 16: Planejamento experimental para a relação molar, razão de refluxo e altura da coluna.

Ensaio	Relação Molar	Razão de Refluxo	Ponto da Coluna
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

A Tabela 17 mostra os resultados para a conversão em Éster seguindo cada experimento.

Tabela 17: Planejamento Experimental e Resultados da conversão em Éster.

Ensaio	Relação Molar	Razão de Refluxo	Ponto da Coluna (cm)	Resultado
1	6	0	60	14%
2	12	0	60	67%
3	6	1	60	30%
4	12	1	60	75%
5	6	0	120	28%
6	12	0	120	75%
7	6	1	120	58%
8	12	1	120	93%

De posse dos resultados obtidos pela Tabela 17, pôde-se avaliar a influência das variáveis estudadas no processo através do Gráfico de Pareto (Figura 33). Nota-se que todas as variáveis (Relação Molar, Razão de Refluxo e Altura da Coluna) apresentam contribuições significativas na conversão de Éster no processo com grau de significância estatística adotada de 95%. Porém as combinações entre estas variáveis não apresentaram resultados expressivos para a formação de Éster, indicando uma independência entre as próprias variáveis.

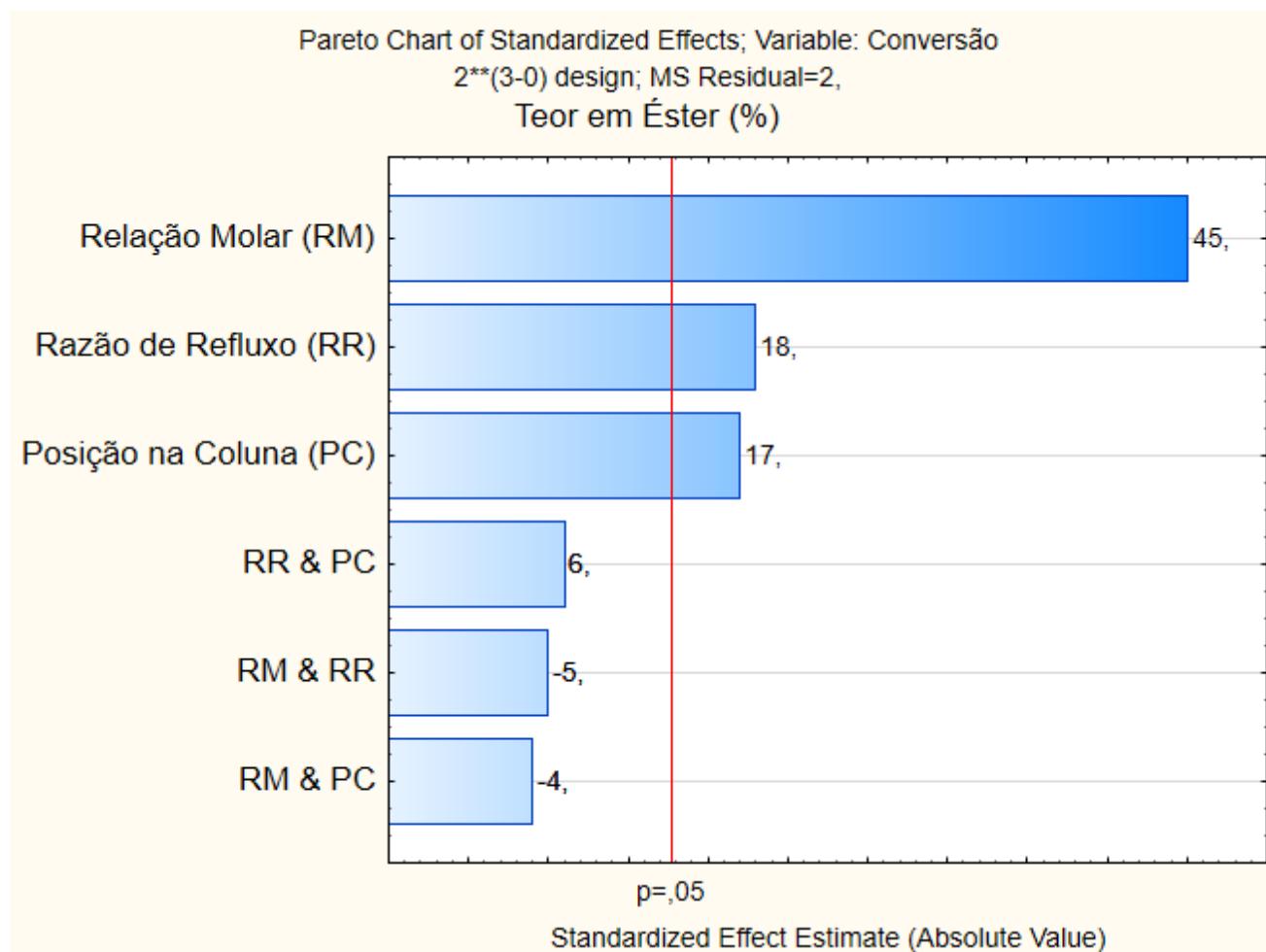


Figura 33: Gráfico de Pareto para a influência das variáveis do processo na conversão em Éster.

Em seguida, foi plotado gráficos de resposta (superfície) do Teor de Éster em função da: Relação Molar x Razão de Refluxo (Figura 34-a) e Relação Molar / Altura da Coluna (Figura 34-b).

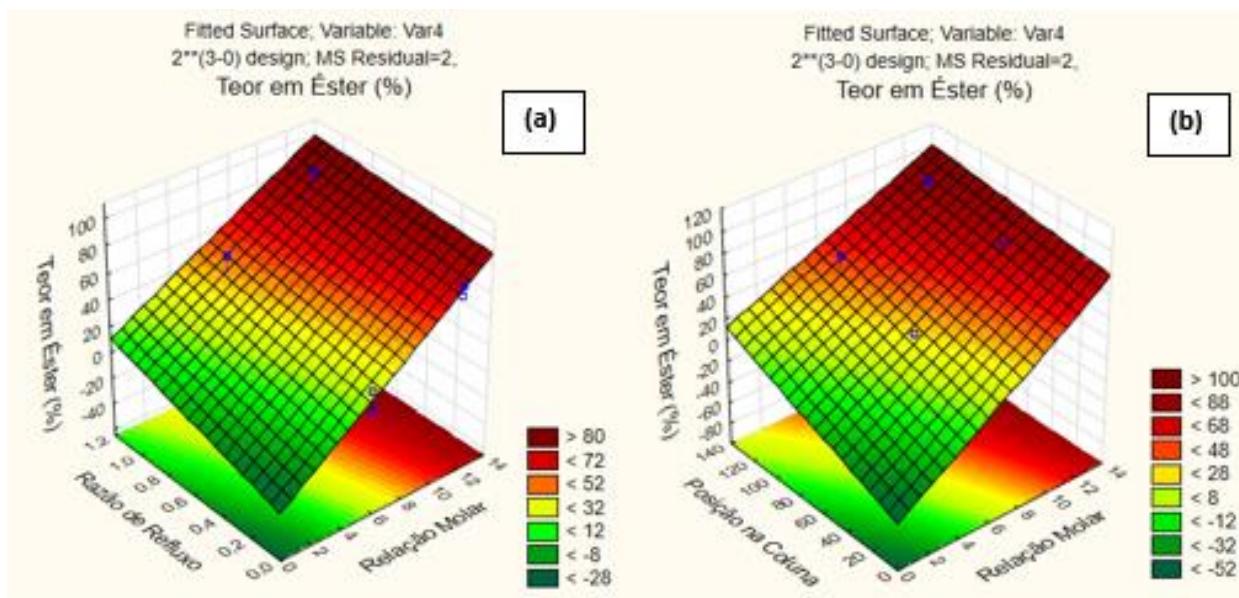


Figura 34: Gráfico de resposta do Teor de Éster em função da: Relação Molar / Razão de Refluxo (a); Relação Molar x Altura da Coluna (b).

Nota-se pelo gráfico da Figura 34-a que a máxima formação de Éster (conversão) se encontra operando a coluna com grandes Razões de Refluxo de topo e altos nível de Relação Molar para a corrente de alimentação do álcool em função da do óleo. Observando-se os resultados mostrados pelo gráfico da Figura 34-b, nota-se que quando maior for a Altura da coluna de destilação reativa e maior for os níveis de Relação Molar, maior será a conversão em Éster. Em seguida, foi plotado gráficos de resposta (superfície) do Teor de Éster em função da Razão de Refluxo / Altura da coluna (Figura 35-a) e Comparação do Ajuste / Experimental (Figura 35-b).

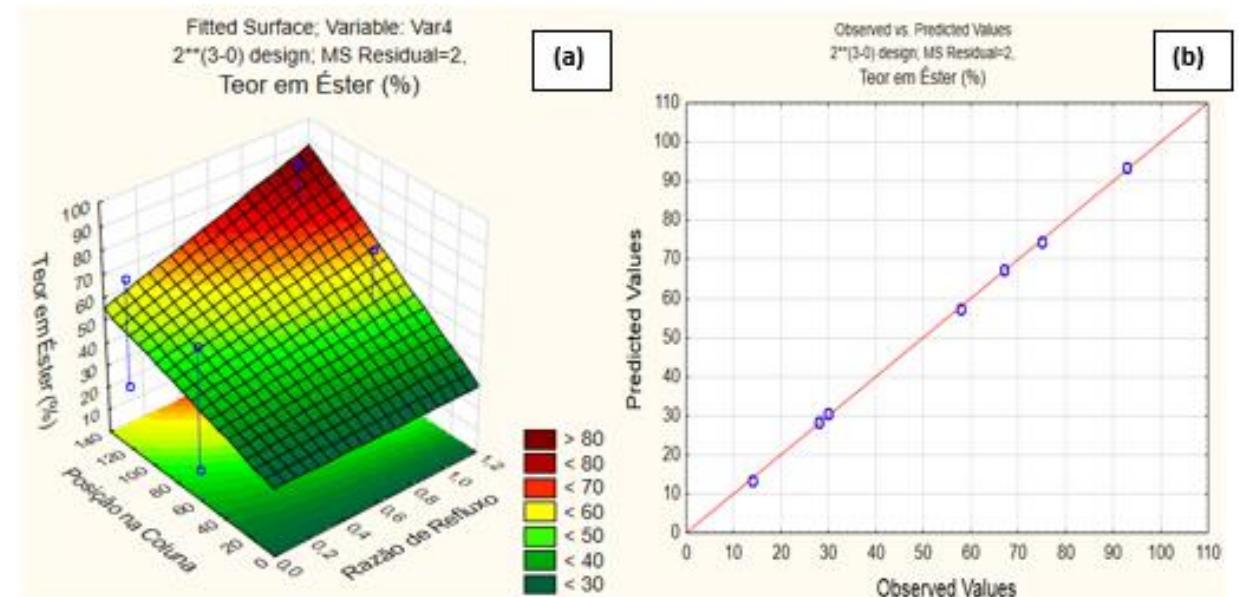


Figura 35: Gráfico de resposta do Teor de Éster em função Razão de Refluxo / Altura da Coluna (a); Comparação do Ajuste / Experimental (b).

Os resultados expressos pela Figura 35-a mostram que a conversão em éster é diretamente proporcional ao tamanho da coluna de destilação reativa operando com razões de refluxo alta.

A Figura 35-b apresenta um bom ajuste obtido para o modelo empírico da operação da coluna de destilação reativa com os dados observados. A Equação 36 mostra o modelo operacional sugerido com R^2 igual a 0,9996.

$$X(RM, RR, PC) = 10,3 \cdot RM + 15,0 \cdot RR + 0,38 \cdot PC - 1,66 \cdot RMRR - 0,02RMPC + 0,2 \cdot RRPC \quad (36)$$

Onde RM é a Relação molar, RR é a Razão de Refluxo, PC é a Posição na Coluna (Altura), RMRR é a interação entre a Relação Molar e a Razão de Refluxo, RMPC é a interação entre a Relação molar e a Posição na Coluna e RRPC é a interação entre a Razão de Refluxo e a Posição na Coluna.

Procurou-se realizar experimentos com baixas relações molares de álcool e óleo. A relação molar escolhida foi a estequiométrica (3 x 1) e 12 / 1 conforme mostrado na Tabela 18.

Tabela 18: Planejamento Experimental com Relação Molar de 3 / 1; 12 / 1 e com a presença ou não da Razão de Refluxo de topo da coluna.

Ponto de Coleta	Relação Molar	Razão de Refluxo
Ponto 6 (Base)	3 / 1	Sem
Ponto 6 (Base)	3 / 1	Com
Ponto 6 (Base)	12 / 1	Sem
Ponto 6 (Base)	12 / 1	Com

A Tabela 19 mostra os resultados obtidos para o Planejamento da Tabela 18.

Tabela 19: Resultado para o Planejamento Experimental com Relação Molar de 3 / 1; 12 / 1 e com a presença ou não da Razão de Refluxo de topo da coluna.

Ponto de Coleta	Relação Molar	Razão de Refluxo	Teor em Éster
Ponto 6 (Base)	-1	-1	11%
Ponto 6 (Base)	-1	1	34%
Ponto 6 (Base)	1	-1	75%
Ponto 6 (Base)	1	1	97%

Em seguida, foi plotado um Gráfico de Pareto (Figura 36) para a influência das variáveis adotadas no Planejamento na conversão em Éster.

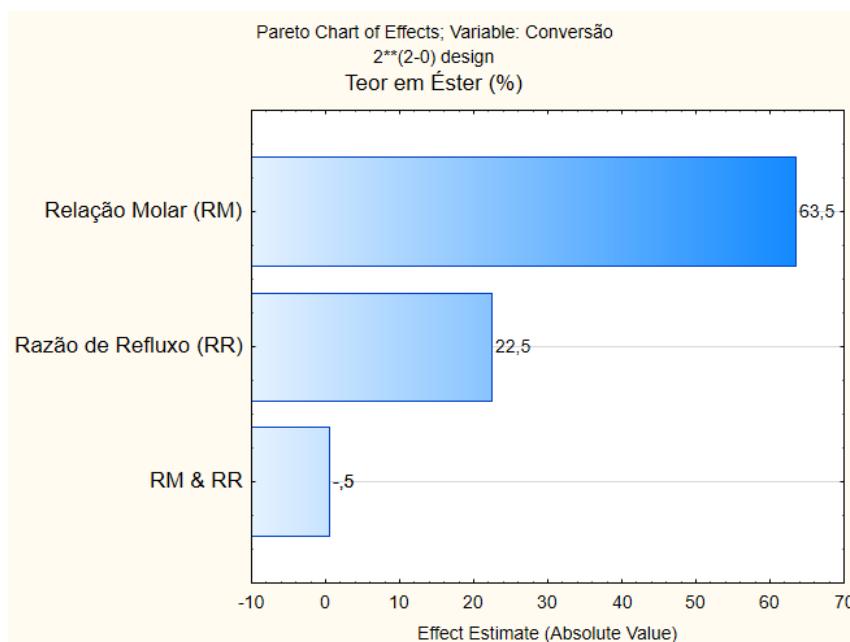


Figura 36: Gráfico de Pareto para a influência das variáveis do processo na conversão em Éster.

Nota-se que a Relação Molar (RM) é a variável que mais influência nos resultados com 63,5 de valor absoluto para o efeito estimado. Em seguida, observa-se que a Razão de refluxo (RR) apresenta a segunda maior influência nos resultados com 22,5 de valor absoluto para o efeito estimado. O programa Statistica® não cria linha de base (95%) para o Pareto de um estudo 2^2 .

Em seguida, foi plotado gráficos de resposta (superfície) do Teor de Éster em função da Relação Molar e da Razão de Refluxo (Figura 37-a) e Comparação do Ajuste / Experimental (Figura 37-b).

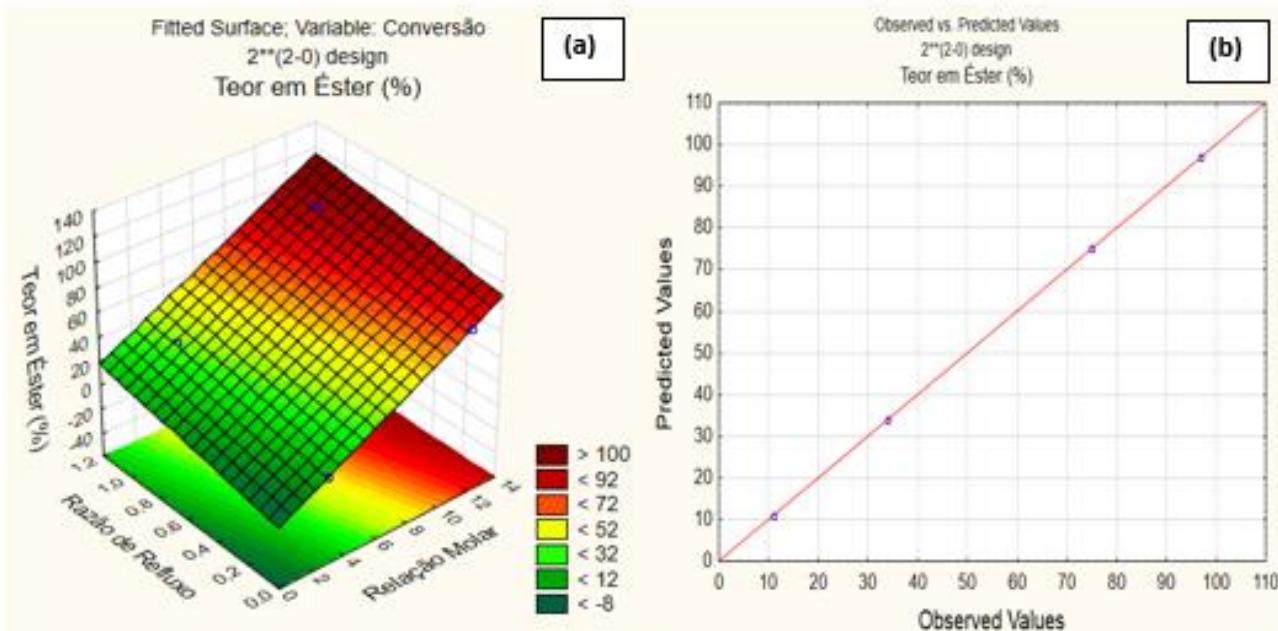


Figura 37: Gráfico de resposta do Teor de Éster em função da Relação Molar / Razão de Refluxo (a); Comparação do Ajuste / Experimental (b).

Os resultados expressos pela Figura 37-a mostram que a conversão em éster é diretamente proporcional a relação molar e a razão de refluxo de topo da coluna. A Figura 37-b apresenta um bom ajuste obtido para o modelo empírico da operação da coluna de destilação reativa com os dados observados. A Equação 37 mostra o modelo operacional sugerido com R^2 igual a 0,9999.

$$X(RM, RR) = 7,11 \cdot RM + 23,33 \cdot RR - 0,11 \cdot RMRR \quad (37)$$

Onde RM é a Relação molar, RR é a Razão de Refluxo, PC é a Posição na Coluna (Altura).

Procurou-se realizar experimentos com altas relações molares de álcool e óleo. As relações molares escolhidas foram 12 / 1 e 17 / 1 conforme mostrado na Tabela 20.

Tabela 20: Planejamento experimental com relação molar de 12 / 1; 17 / 1 e com a presença ou não da razão de refluxo de topo da coluna.

PONTO DE COLETA	RELAÇÃO MOLAR	RAZÃO DE REFLUXO
PONTO 6 (BASE)	12 / 1	Sem
PONTO 6 (BASE)	12 / 1	Com
PONTO 6 (BASE)	17 / 1	Sem
PONTO 6 (BASE)	17 / 1	Com

A Tabela 21 mostra os resultados obtidos para o planejamento da Tabela 20.

Tabela 21: Resultado para o planejamento experimental com relação molar de 12 / 1; 17 / 1 e com a presença ou não da razão de refluxo de topo da coluna.

PONTO DE COLETA	RELAÇÃO MOLAR	RAZÃO DE REFLUXO	TEOR EM ÉSTER
PONTO 6 (BASE)	12 / 1	Sem	75%
PONTO 6 (BASE)	12 / 1	Com	97%
PONTO 6 (BASE)	17 / 1	Sem	98%
PONTO 6 (BASE)	17 / 1	Com	98%

Em seguida, foi plotado um gráfico de Pareto (Figura 38) para a influência das variáveis adotadas no planejamento na conversão em éster.

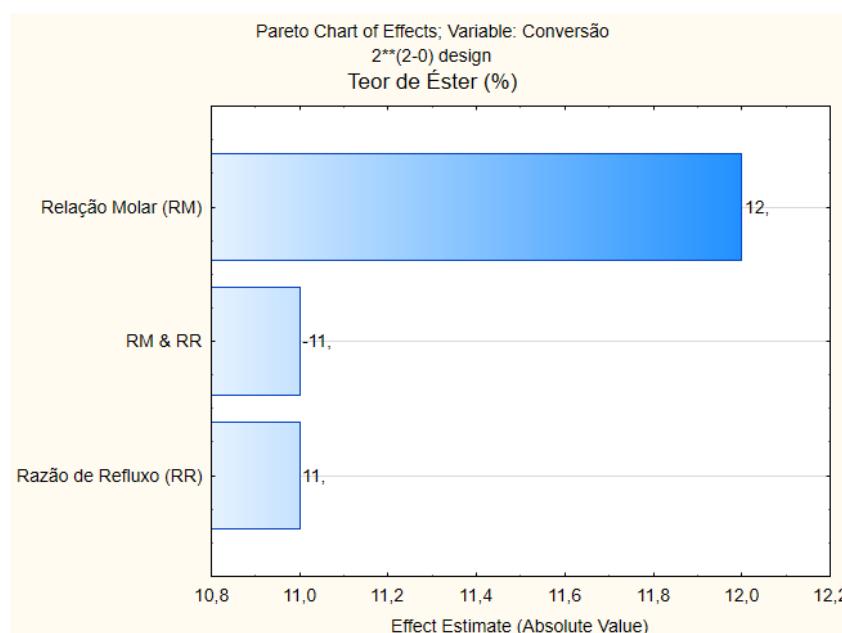


Figura 38: Gráfico de Pareto para a influência das variáveis do processo na conversão em Éster.

Nota-se que a relação molar (RM) é a variável que mais influência nos resultados com 12 de valor absoluto para o efeito estimado. Em seguida, observa-se que a razão de refluxo (RR) e a combinação desta com a relação molar apresentam pouca significância na conversão em éster quando comparados apenas com a variável relação molar. Em seguida, foi plotado gráficos de resposta (superfície) do teor de éster em função da relação molar e da razão de refluxo (Figura 39-a) e comparação do ajuste x experimental (Figura 39-b).

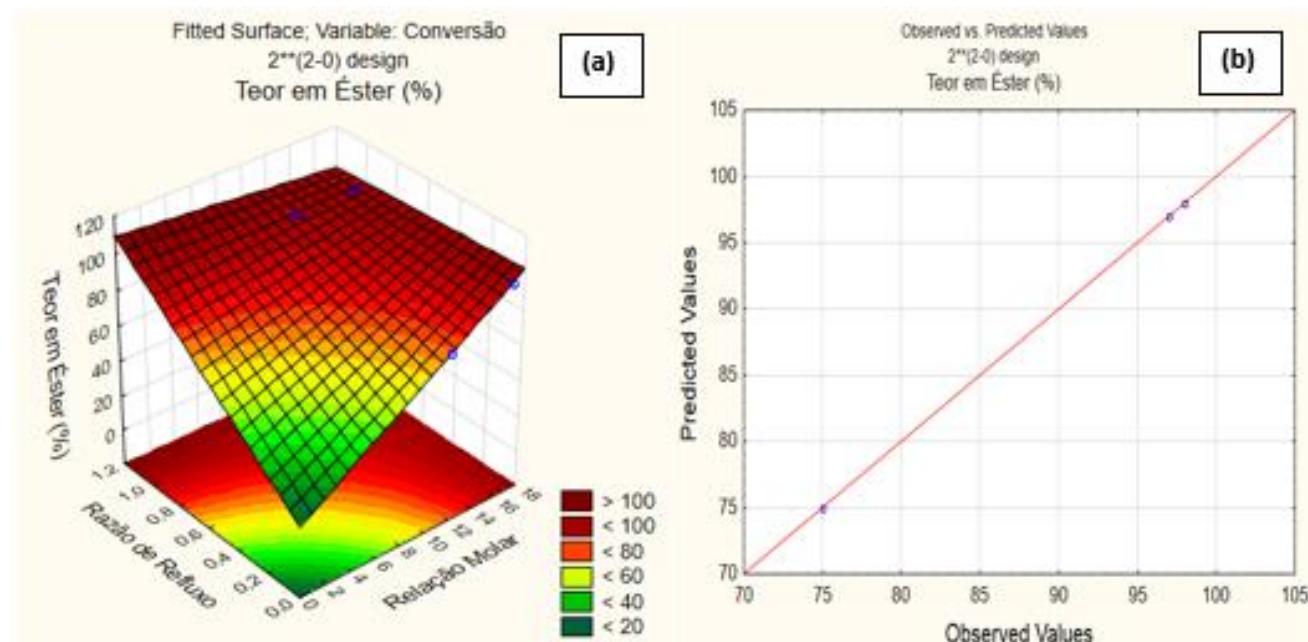


Figura 39: Gráfico de resposta do teor de éster em função da relação molar x razão de refluxo (a); comparação do ajuste / experimental (b).

Os resultados expressos pela Figura 39-a mostram que a conversão em éster é diretamente proporcional a relação molar e a razão de refluxo de topo da coluna, sendo que para valores muito altos de relação molar e de razão de refluxo, a conversão em éster não se modifica muito.

Devido a esta observação, pode-se concluir que a condição limite para a relação molar (álcool x óleo) com resultados significativos ao processo em função da razão de refluxo de topo da coluna de destilação reativa é de aproximadamente 17 / 1. Para valores de relação molar acima de 17 / 1, a razão de refluxo não influencia significativamente no processo. Isto é justificado pela grande presença de álcool no processo favorecendo assim a reação de transesterificação.

A Figura 39-b apresenta um bom ajuste obtido para o modelo empírico da operação da coluna de destilação reativa com os dados observados. A Equação 38 mostra o modelo operacional sugerido com R^2 igual a 0,9999.

$$X(RM, RR) = 4,6 \cdot RM + 74,8 \cdot RR - 4,4 \cdot RMRR \quad (38)$$

Onde RM é a relação molar, RR é a razão de refluxo, PC é a posição na coluna (altura) e RMRR é a interação entre a relação molar e a razão de refluxo de topo da coluna.

5.5 Destilação reativa para biodiesel: Comparação de resultados simulados entre a rota etílica e a rota metílica

De posse dos resultados obtidos para a validação da simulação (vide item 4.3.3.1 Resultados simulados) e com base nas conclusões obtidas pelos experimentos na coluna piloto (vide item 4.6.3 Resultados experimentais), realizou-se uma simulação no *Aspen Plus®* para uma coluna com altura de 5 m. Este valor foi obtido devido ao cálculo da altura equivalente de estágios teóricos HETP. Como a coluna piloto apresenta uma altura de 1,5 m com seções de coletas a cada 0,25 m totalizando 6 pontos de amostragem, os resultados simulados para 6 estágios (pratos) sugerem um HETP (altura equivalente do estágio teórico) para a coluna experimental de 0,25 m.

Com base em uma coluna de 5 m, a quantidade de estágios teóricos para as simulações passa a ser 20 estágios de equilíbrio. Em virtude desta informação, a usina de biodiesel de Caetés/PE irá operar com uma coluna de 5 m em sua planta industrial seguindo as condições de operação avaliadas por este trabalho. A Tabela 22 mostra os resultados obtidos (na base da coluna) para uma coluna com 20 estágios de equilíbrio, fazendo uso das rotas etílicas e metílicas e seguindo para um planejamento que leva em consideração uma relação molar de 3 / 1; 6 / 1; 12 / 1 e 18 / 1.

Tabela 22: Resultados da rota metílica e rota etílica para o planejamento com relação molar de 3 / 1; 6 / 1; 12 / 1 e 18 / 1.

Razão de refluxo	Relação molar	Resultado em éster metílico (%)	Resultado em éster etílico (%)
10	3 / 1	59,2	17,7
20		67,7	20,1
30		70,9	20,9
40		72,4	21,5
50		73,4	21,6
60		74,1	21,6
70		74,5	21,6
80		74,8	21,6
90		75,1	21,6
100		75,3	21,6
10	6 / 1	96,1	34,5
20		97,9	38,5
30		98,2	39,6
40		98,4	40,5
50		98,5	40,9
60		98,5	41,2
70		98,6	41,4
80		98,6	41,6
90		98,6	41,7

10 de Abril de 2015

Tabela 22 (continuação)

100		98,6	41,8
10		99,5	68,1
20		99,5	72,4
30		99,5	73,9
40		99,5	74,5
50	12 / 1	99,5	75,0
60		99,5	75,1
70		99,5	75,4
80		99,5	75,5
90		99,5	75,7
100		99,5	75,8
10	18 / 1	99,5	86,1
20		99,5	88,6
30		99,5	89,3
40		99,5	90,7
50		99,5	92,9
60		99,5	94,1
70		99,5	96,2
80		99,5	97,2
90		99,5	98,3
100		99,5	98,7

Com base nos resultados mostrados na Tabela 22, realizou-se a análise de sensibilidade com influência das variáveis (razão de refluxo e relação molar) para o teor de éster metílico (Figura 40).

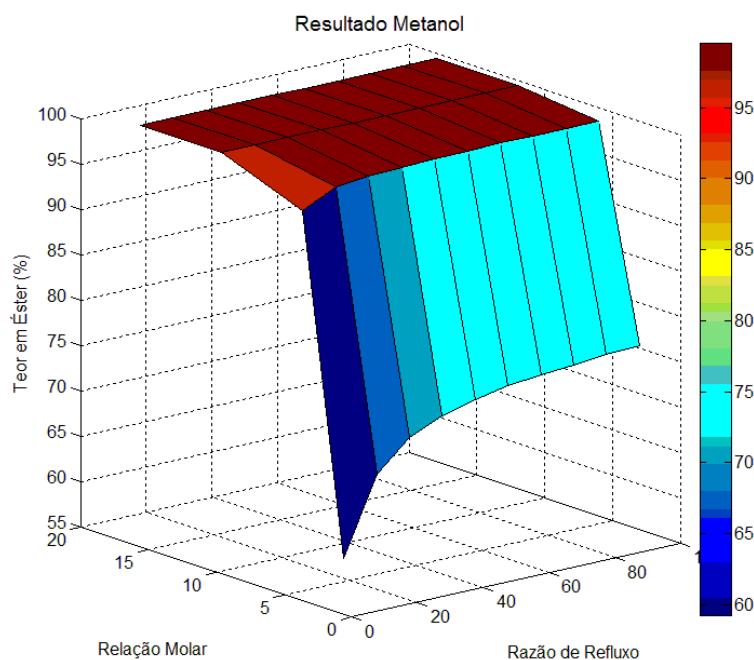


Figura 40: Gráfico de superfície para o metanol.

Nota-se que para valores de relação molar abaixo de 6 (álcool) / 1 (óleo), a razão de refluxo de topo da coluna influencia na formação de éster metílico. A conversão é diretamente proporcional a razão de refluxo para este caso. Porém, a conversão em éster metílico se torna elevada para valores de relação molar acima de 6 (álcool) / 1 (óleo) sendo esta para qualquer variação de razão de refluxo. Este resultado é devido à grande quantidade de álcool presente no processo favorecendo a reação de transesterificação do óleo.

Com base também nos resultados mostrados na Tabela 22, realizou-se a análise de sensibilidade com influência das variáveis (razão de refluxo e relação molar) para o teor de éster etílico como visto na Figura 41 a seguir.

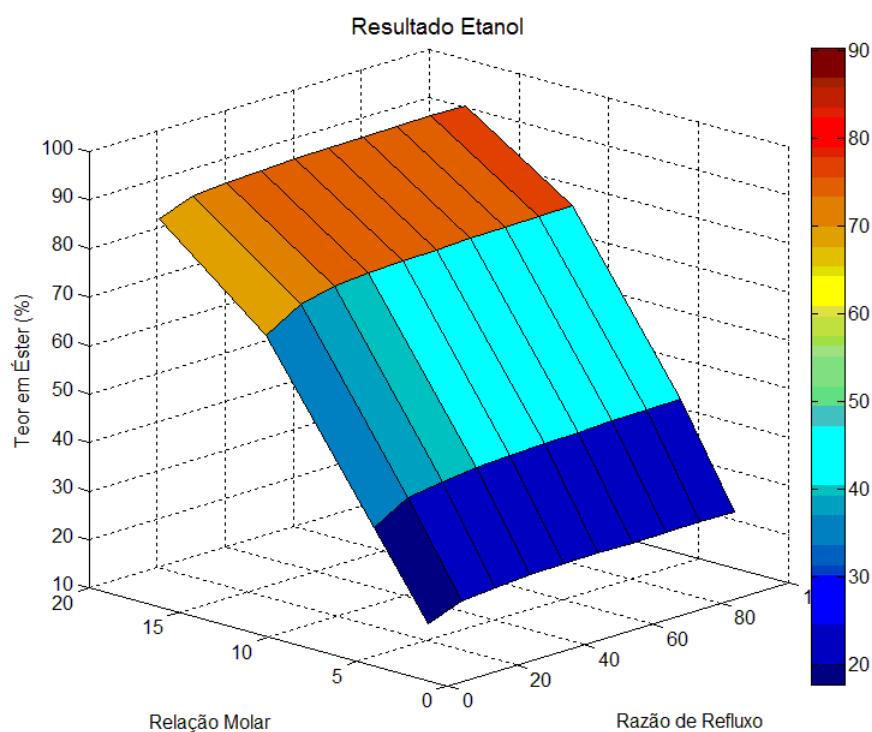


Figura 41: Gráfico de superfície para o etanol.

No caso da simulação da coluna fazendo uso da rota etílica, pode-se observar que a relação molar (álcool / óleo) possui maior influência na conversão do que a razão de refluxo. Mesmo para uma grande quantidade de álcool usado na relação molar (18 / 1), a curva de resposta para a conversão em éster etílico é mais suave que a mostrada para o éster metílico. Tal resultado é devido à baixa velocidade de reação do etanol em relação ao metanol (vide item 4.1 Cinética da transesterificação do óleo de algodão por rota etílica).

5.6 Simulação de uma coluna de extração e absorção para purificação do etanol com uso do glicerol

5.6.1 Planejamento experimental

Com os resultados expressos na Tabela 23 e utilizando o programa *Statistica®*, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro (razão de refluxo e quantidade de solvente) sobre o teor etílico. Para este primeiro experimento foi considerado uma quantidade de solvente de 1 kg/h e 2 kg/h.

Tabela 23: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.

Ensaio	Razão de refluxo	Quantidade de solvente	Teor etílico
1	-1	-1	96,8%
2	1	-1	96,8%
3	-1	1	97,6%
4	1	1	97,6%

A Figura abaixo mostra os gráficos gerados pelo *Statistica®* para a resposta do Teor etílico em função da razão de refluxo e quantidade de solvente (Figura 42-a) e a comparação do ajuste pelo experimental (Figura 42-b).

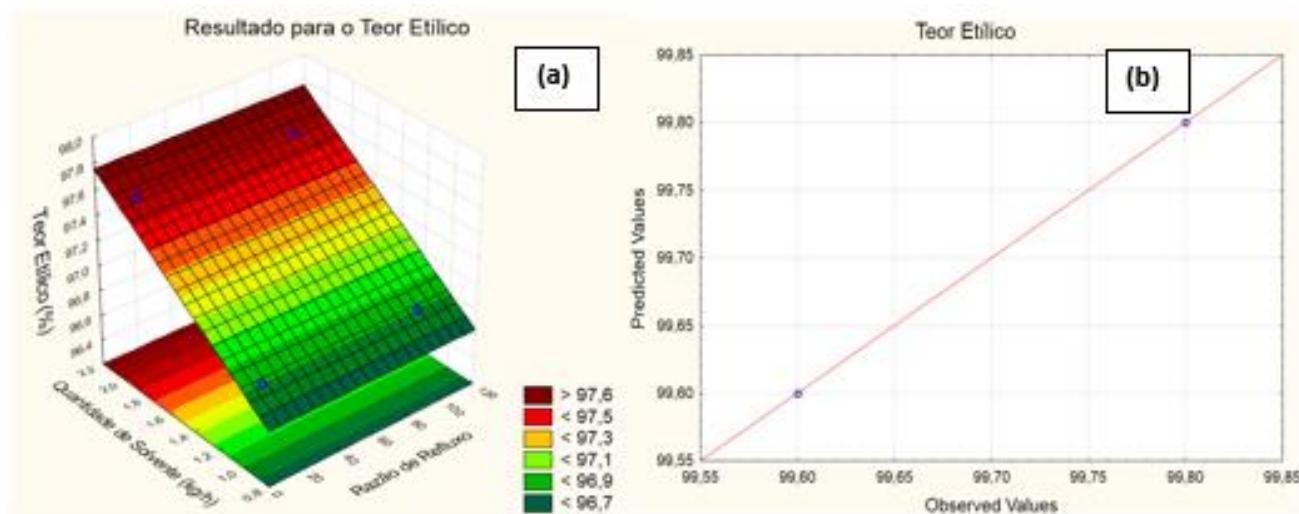


Figura 42: Gráfico de resposta do teor etílico em função da razão de refluxo e quantidade de solvente (a); comparação do ajuste pelo experimental (b).

Com os resultados expressos na Tabela 24, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro (razão de refluxo e quantidade de solvente) sobre o teor etílico. Para este segundo experimento foi considerado uma quantidade de solvente de 4 kg/h e 5 kg/h.

Tabela 24: Combinação de fatores e níveis e a ordem dos experimentos.

Ensaio	Razão de refluxo	Quantidade de solvente	Teor etílico
1	-1	-1	99,6%
2	1	-1	99,6%
3	-1	1	99,8%
4	1	1	99,8%

A Figura abaixo mostra os gráficos gerados pelo *Statistica®* para a resposta do teor etílico em função da razão de refluxo e quantidade de solvente (Figura 43-a) e a comparação do ajuste pelo experimental (Figura 43-b).

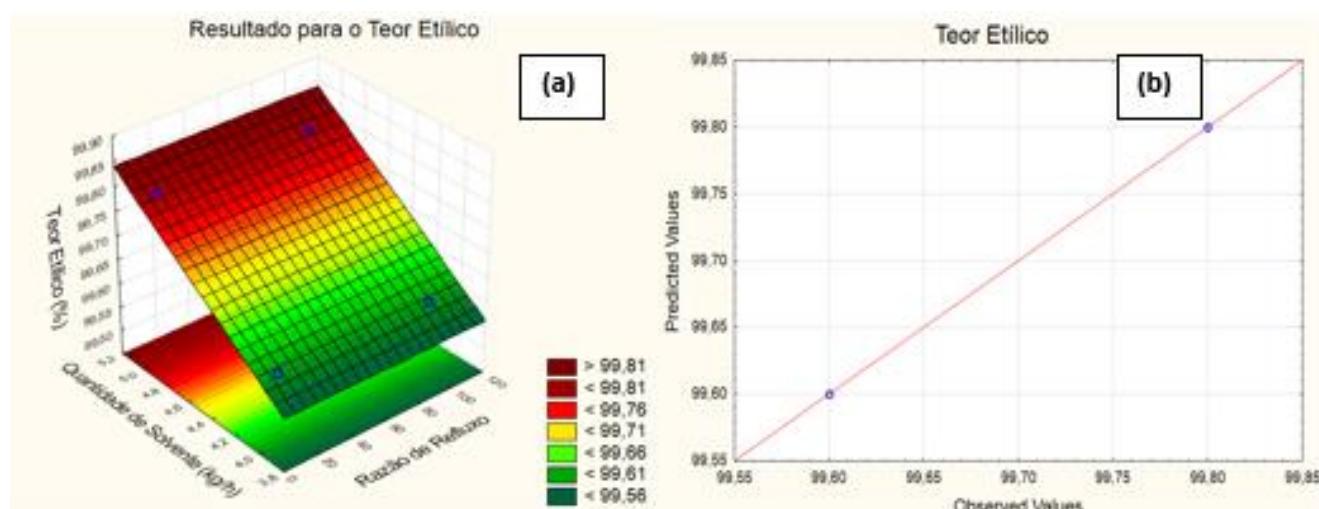


Figura 43: Gráfico de resposta do teor etílico em função da razão de refluxo e quantidade de solvente (a); comparação do ajuste pelo experimental (b).

5.6.2 Resultados simulados

A Tabela 25 mostra os resultados para cada quantidade de solvente usado varrendo a razão de refluxo da coluna de extração e absorção. Percebe-se que a razão de refluxo não influencia nos resultados.

Tabela 25: Resultado do teor etílico para o planejamento experimental.

Razão de refluxo	Quantidade de solvente (kg/h)	Teor etílico (%)
10	1	96,8
20		96,8
30		96,8
40		96,8
50		96,8
60		96,8
70		96,8
80		96,8
90		96,8
100		96,8
10	2	97,6
20		97,6
30		97,6
40		97,6
50		97,6
60		97,6
70		97,6
80		97,6
90		97,6
100		97,6
10	3	99,1
20		99,1
30		99,1
40		99,1
50		99,1
60		99,1
70		99,1
80		99,1
90		99,1
100		99,1
10	4	99,6
20		99,6
30		99,6
40		99,6
50		99,6
60		99,6
70		99,6
80		99,6
90		99,6
100		99,6
10	5	99,8
20		99,8
30		99,8
40		99,8
50		99,8
60		99,8
70		99,8
80		99,8
90		99,8
100		99,8

Foi realizado uma análise de sensibilidade pelo próprio programa *Aspen Plus®* do teor etílico em função da razão de refluxo e da quantidade de solvente (glicerol) como mostrado na Figura 44.

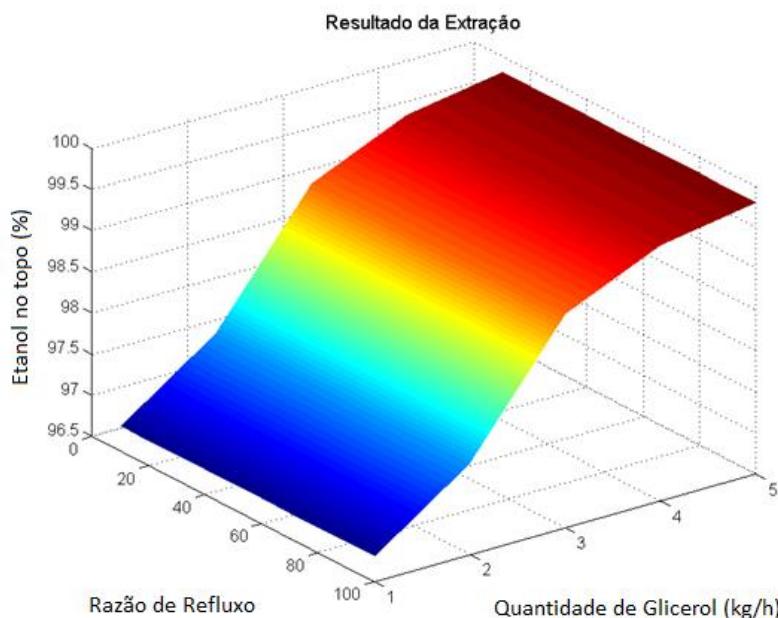


Figura 44: Análise de sensibilidade dos resultados do teor etílico em função da razão de refluxo e da quantidade de solvente usado no processo de remoção da água.

Tanto pela análise estatística quanto pela análise de sensibilidade apresentado pelo gráfico da Figura 44, percebe-se que a razão de reciclo não apresenta influência no processo de remoção da água na coluna, podendo-se assim operar a coluna com qualquer nível de refluxo (mínimo ou máximo). Sugere-se então, como forma de otimizar o processo de destilação reativa, extractiva e absorptiva a operação em refluxo máximo visando minimizar a quantidade de etanol usado na alimentação da coluna para a reação de transesterificação (Vide item 4.6 e 4.7). Porém a quantidade de solvente (glicerol) usado no processo é significativa mostrado nos gráficos das Figuras 42, 43 e 44 pelas análises estatística e de sensibilidade. Nota-se que quanto maior for a quantidade de solvente usado no processo, maior será a quantidade de água removida do etanol. Para as condições adotadas na simulação (270 kg/h de óleo e 255 kg/h de etanol), foi possível obter 99,8% de pureza do etanol com uma vazão de glicerol de 5 kg/h, sugerindo assim uma relação (glicerol / etanol) de 0,02. Tal quantidade baixa de solvente necessária para a extração e absorção da água pode ser justificada pela formação de glicerol (coproduto) ao longo da coluna em virtude da reação de transesterificação. Logo a própria coluna de destilação reativa produz seu próprio solvente no processo, requerendo assim uma quantidade pequena de glicerol a ser inserido no processo apenas para a facilitar a operação de pureza do etanol no topo da coluna. Como reação de transesterificação do óleo em éster é uma reação reversível, o excesso de

glicerol usado no processo para a remoção da água, pode reverter a reação reduzindo a eficiência da operação. Devido a isso, e com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se uma coluna de destilação reativa (transesterificação), extractiva (fase líquida do etanol) e absorptiva (fase vapor do etanol) segundo a configuração mostrada na Figura 45.

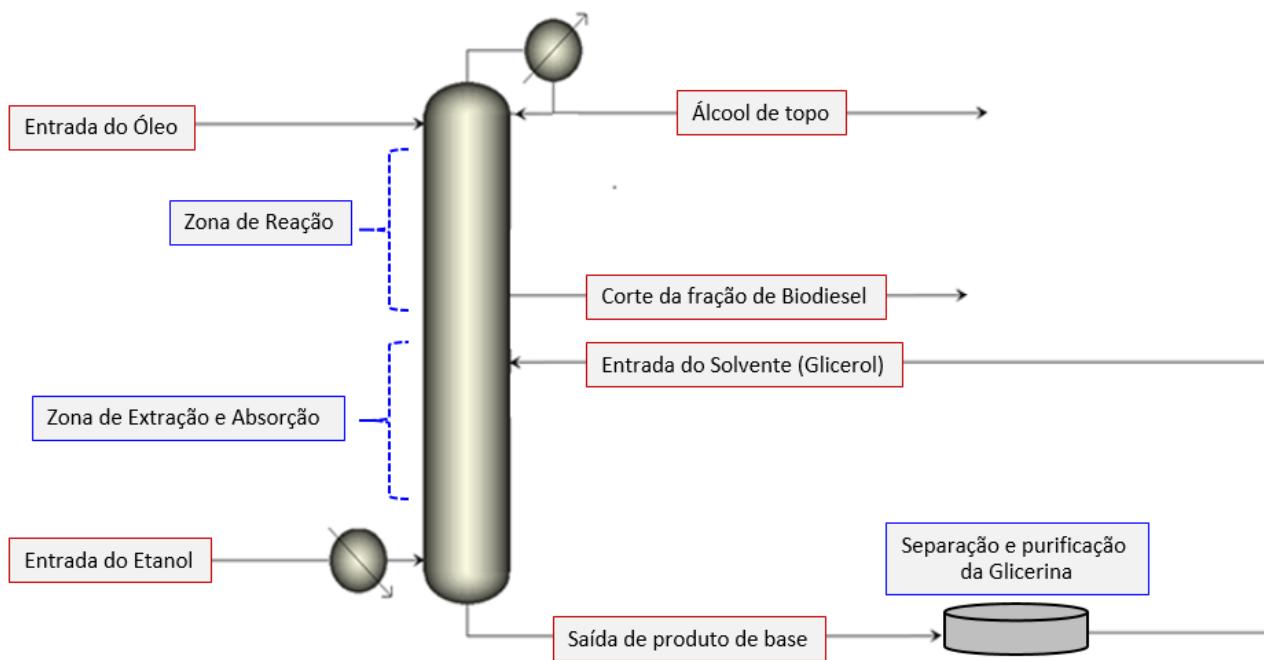


Figura 45: Configuração de operação da coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva para produção de biodiesel.

Neste processo, o óleo entra no topo da coluna, enquanto que o álcool entra na base da coluna em forma de vapor. À medida que o etanol hidratado vai subindo, este encontra em contra fluxo uma corrente de glicerol (entrada do solvente) usado para absorver a água contida no vapor (zona de extração e absorção) que é retirada na base da coluna. O etanol (agora anidro) sobe para a zona de reação encontrando a corrente de óleo em contra fluxo descendente. Nesta etapa ocorre a transesterificação do óleo em éster e o excesso de álcool usado no processo, é coletado no topo da coluna que pode ter uma parte retornada à coluna por refluxo a fim de melhorar o processo. O refluxo de topo da pouca água contida no álcool que retorna para a coluna é retirada por extração quando encontra a corrente de solvente. A retirada do biodiesel pode ser feita realizando um corte de sua fração na coluna entre a zona reativa e a zona extractiva e absorptiva. Dessa forma, evita-se contato do biodiesel formado com a corrente de solvente (glicerol) e água entre outros produtos. Também é possível melhorar a eficiência da remoção de água neste processo, adicionando-se um sal na corrente de solvente (glicerol) como é indicado em trabalhos publicados na literatura (LAVRA, 2012).

6 CONCLUSÕES

É notório que quando comparado com um sistema formado por reatores PFR em série para a produção de biodiesel, a Destilação Reativa se mostra superior, não deixando dúvidas da sua importância como tecnologia para a produção de biodiesel. A destilação reativa já se destacou em relação ao processo convencional por batelada de produção de biodiesel (SOUZA et al., 2014) em trabalhos anteriores estudados por este grupo de pesquisa. Além disso, quando operado como coluna de extração e absorção, a destilação reativa enriquece ainda mais a sua capacidade de atender ao processo, sendo aconselhado a aplicação na configuração de coluna de destilação reativa, extrativa e absortiva.

6.1 CINÉTICA

Pôde-se obter um modelo cinético para a reação de transesterificação do óleo de algodão através da rota etílica fazendo uso de um Planejamento Fatorial 2³. Obteve-se um modelo de regressão com 95% de limite de confiança na qual se teve um $R^2 = 0,9897$ para a conversão de óleo em éster. Os maiores valores dos teores de ésteres foram obtidos quando se utilizou a concentração de catalisador baixo e razão molar óleo x álcool alta, resultaram em rendimentos em massa acima de 97 %, isto é, uma combinação de razão óleo x álcool 1 / 14, percentual de catalisador de 0,5% e uma temperatura de 60°C. Foi adotado um modelo para a cinética de transesterificação do óleo de algodão de primeira ordem. Os dados cinéticos $k_r = 0,2745 \text{ min}^{-1}$ e $E_a = 27.480 \text{ J/mol}$ que foram obtidos para o etanol se mostraram compatíveis com o esperado quando este foi comparado ao modelo cinético do metanol proposto pela literatura. O valor das constantes da reação consecutiva partindo da trioleína até a monoleína foram $k_1 = 0,22 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,67 \text{ min}^{-1}$; $k_3 = 1,33 \text{ min}^{-1}$.

6.2 SIMULAÇÃO E EXPERIMENTAL DO REATOR PFR

A planta piloto de produção de biodiesel do Lateclim/UFPE foi simulada com sucesso. Foi reproduzida as condições de testes iniciais da planta piloto no *Aspen Plus®*, na qual verificou-se que baixas conversões em ésteres foram obtidas e que essas conversões tendiam a decair com o aumento da razão de reciclo. Através do estudo da equação de projeto de reatores tubulares com corrente de reciclo foi possível construir um mapa 3D no qual verificou-se que altas conversões associadas a altas taxas de razão de reciclo levam a altos tempos de residência e consequentemente a construção de

equipamentos maiores, aumentando o custo do processo. Apesar de ter sido mostrado que com 70 reatores do tipo PRF (*Plug Flow Reactor*) em série é possível obter altas conversões em ésteres, estudos mais precisos ainda precisam ser realizados para viabilizar este tipo processo.

6.3 SIMULAÇÃO E VALIDAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

O estudo realizado neste trabalho levou à indicação das variáveis de operação que afetam de forma mais significativa o processo de destilação reativa para a produção de biodiesel. As variáveis mais significativas foram a Razão de Refluxo, a Razão Molar álcool/óleo e a Temperatura média de operação para as condições do planejamento fatorial para a simulação. Este planejamento serviu apenas para indicar os parâmetros experimentais de operação da coluna. Conclui-se que as melhores condições de operação seriam uma razão de refluxo total (100%), relação molar de 6/1 e temperatura média de 75°C, valores estes que foram usados neste trabalho para validar a simulação. Foi possível obter um perfil de conversão em éster ao longo da coluna variando de 7,5% logo no início do processo, chegando a 60,1% no final (base da coluna) por onde os produtos foram retirados. Os resultados experimentais foram comparados com os resultados simulados onde se obteve um R^2 de 0,9874 validando assim a simulação. Obteve-se resultados experimentais próximos aos resultados simulados para 6 estágios (pratos) sugerindo um HETP (Altura equivalente do estágio teórico) para a coluna de 0,25 m. As temperaturas no topo e na base da coluna também foram estudadas, percebendo-se que existe um gradiente maior de temperatura em função do tempo na base da coluna justificado pela maior variedade de componentes nesta etapa (óleo não reagido, álcool, biodiesel e glicerol). Já o perfil de temperatura no topo da coluna possuiu uma resposta muito rápida se mostrando constante ao longo do tempo. As equações que representam o aquecimento e resfriamento seguiram o modelo $1 - \Delta T_{\max}/\Delta T = \exp(-k \cdot x)$ encontrado na literatura especializada com valores de $1,863 \text{ min}^{-1}$ e $0,24034 \text{ min}^{-1}$ para as constantes de aquecimento e resfriamento respectivamente.

6.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE DR (OTIMIZAÇÃO)

Notou-se que todas as variáveis envolvidas no processo (relação molar, razão de refluxo e altura da coluna) apresentaram contribuições significativas na conversão de éster com grau de significância estatística de 95%. Porém as combinações entre estas variáveis não apresentaram resultados expressivos para a formação de éster, indicando uma independência entre as próprias variáveis.

Pôde-se concluir que a condição limite para a relação molar (álcool / óleo) com resultados significativos ao processo em função da razão de refluxo de topo da coluna de destilação reativa foi de aproximadamente 17 / 1. Para valores de relação molar acima de 17 / 1, a razão de refluxo não influenciou significativamente no processo devido à grande presença de álcool no processo favorecendo assim a reação de transesterificação.

6.5 SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO REATIVA, EXTRATIVA E ABSORTIVA

O melhor resultado encontrado para a absorção-extracção da água com glicerol foi operando a coluna com uma relação (glicerol / etanol) de 0,02. Para a destilação reativa e absortiva-extrativa, percebeu-se que a razão de reciclo não apresentou influência no processo de absorção-extracção da água na coluna, podendo-se assim operar a coluna com qualquer nível de refluxo (mínimo ou máximo). Dessa forma, sugere-se a operação em refluxo máximo visando minimizar a quantidade de etanol usado na alimentação da coluna para a reação de transesterificação.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi possível verificar que a coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva é bastante promissora. Os resultados encontrados neste trabalho servem de base para a construção e operação de uma coluna em escala industrial, sugerindo assim um estudo mais detalhado do processo em larga escala a fim de se otimizar o processo a nível comercial.

Com base nisso, a usina de Caetés/PE administrada pelo CETENE (centro de tecnologias estratégicas do nordeste - Unidade de pesquisa do ministério da ciência, tecnologia e inovação (MCTI)) está construindo um processo em escala industrial de uma coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva que poderá ser usada como ferramenta para trabalhos futuros.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE C. DIMIAN, C.S. BILDEA, F. OMOTA, A.A. KISS, Innovative Process For Fatty Acid Esters By Dual Reactive Distillation, Computers and Chemical Engineering 33 (2009) 743–750, doi:10.1016/j.compchemeng.2008.09.020, 2008.

KISS, ANTON A., BILDEA, COSTIN SORIN, A Review Of Biodiesel Production By Integrated Reactive Separation Technologies, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, July 2012, Vol.87(7), pp.861-879, 2012.

ANTON A. KISS, ALEXANDRE C. DIMIAN, AND GADI ROTHENBERG, Biodiesel By Catalytic Reactive Distillation Powered By Metal Oxides, american chemical society published on web 12/06/2007 energy & fuels 2008, 22, 598–604, 2008.

ANDRZEJ STANKIEWICZ AND JACOB A. MOULIJN, Process Intensification, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, No. 8, 2002.

ARANDA DAG, GONCALVES JD, PERES JS, ET AL., The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. Journal of Physical Organic Chemistry, v. 22, p.709-716, 2009.

ARAI M, SAITO T, FURUHATA T, Effect of biodiesel fuel on direct injection diesel engine performance, JOURNAL OF PROPULSION AND POWER Volume: 24 Issue: 3 Pages: 603-608 Published: MAY-JUN 2008.

AYDIN, H.; BAYDIN, H. Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine. Renewable Energy, v.35, p. 588-592, 2009.

BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. Fuel, V. 89, pp. 3791-3794, 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 201-296, 2002.

B. B. He, A. P. SINGH, J. C. THOMPSON, A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production, American Society of Agricultural and Biological Engineers, 49(1), pp. 107-112, 2006.

B. B. HE, A. P. SINGH, J. C. THOMPSON, Experimental Optimization Of A Continuous-Flow Reactive Distillation Reactor For Biodiesel Production, american society of agricultural engineers, issn 0001-2351, vol. 48(6): 2237-2243, 2005.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N.; Planejamento Fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. Visão Acadêmica, v. 9, p. 23-32, 2008.

CHOKCHAI MUEANMAS, PRASERTSIT K, TONGURAI C, Transesterification of Triolein with Methanol in Reactive Distillation Column: Simulation Studies, International Journal of Chemical Reactor Engineering Volume: 8 Article Number: A141 Published: 2010.

CONSTANTINEDES A. AND MOSTOUIFI N., Numeral Methods for Chemical Engineer with Matlab Application, 1^a Edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, 2000.

DEMIRBAS A, Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, Energy Conversion & Management, v .47, p.2271-2282, 2006.

DIASAKOU, M.; LOULLOUDI, A.; PAPAYANNAKOS .N. Kinetic of non-catalytic transesterification of soybean oil. Fuel, v. 77, p. 1297-1302, 1998.

DIMIAN A. C.; BILDEA C. S.; OMOTA F.; KISS A. A. Innovative process for fatty acid esters by dual reactive distillation. Computers and Chemical Engineering, Vol. 33, pp 743-750, 2008.

DHAR, BIPRO R., KIRTANAI, KAWNISH (2009) Excess Methanol Recovery in Biodiesel Production Process Using a Distillation Column: A simulation Study. Chemical Engineering Research Bulletin, (13) 55-60.

ENRIQUE COSSIO-VARGAS, FABRICIO OMAR BARROSO-MUÑOZ, SALVADOR HERNANDEZ, JUAN GABRIEL SEGOVIA-HERNANDEZ, M. IRENE CANO-RODRIGUEZ, Thermally Coupled Distillation Sequences: Steady State Simulation Of The Esterification Of Fatty Organic Acids, Chemical Engineering and Processing 62 (2012) 176–182.

FABIANO, DEMIAN PATRICK; ROSA, CEZAR AUGUSTO DA; MARCINIUK, LETÍCIA LEDO; CARDOSO, DÍLSON, Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel, II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.

FERNANDO ISRAEL GOMEZ-CASTRO, VICENTE RICO-RAMIREZ, JUAN GABRIEL SEGOVIA-HERNANDEZ, SALVADOR HERNANDEZ, Feasibility Study Of A Thermally Coupled Reactive Distillation Process For Biodiesel Production, Chemical Engineering And Processing, elsevier b.v. all rights reserved. doi:10.1016/j.cep.2010.02.002, 49, 2010.

FERNANDO ISRAEL GOMEZ-CASTRO, VICENTE RICO-RAMIREZ, JUAN GABRIEL SEGOVIA-HERNANDEZ, SALVADOR HERNANDEZ-CASTRO, MAHMOUD M. EL-HALWAGI, Simulation study on biodiesel production by reactive distillation with methanol at high pressure and temperature: Impact on costs and pollutant emissions, Computers and Chemical Engineering 52 (2013) 204–215.

FESTEL G. W., Biofuels - Economic aspects, Chemical Engineering & Technology, V. 31, Issue: 5, pp. 715-720, 2008.

FOGLER, H. S.; “Elementos de Engenharia das Reações Químicas”. Rio de Janeiro, RJ: Terceira edição, editora LTC 2002.

GOMEZ-CASTRO F. I.; RICO-RAMIREZ V.; SEGOVIA-HERNANDEZ J. G.; HERNANDEZ S. Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production, Computers and Chemical Engineering, Vol. 49, pp. 262-269, 2010.

GOMES, M. M. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos Ácidos Graxos Obtidos por Hidrólise de Óleo Residual de Indústria Pesqueira. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

GONÇALVES, J. A. Esterificação de Compostos Modelos Sobre Ácido Nióbico para Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

HANGOS, Katalin; IAN, Cameron. Process Modelling and Model Analysis. 4nd. vol. Academic Press. USA, 2001.

HOLANDA, A., Biodiesel e inclusão social, Câmara dos deputados, Livraria Mídia, 2004.

KISS A. A.; DIMIAN A. C.; ROTHENBERG G. Biodiesel Production by Integrated Reactive-Separation Design. 17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17V. Plesu and P.S. Agachi (Editors), 2007.

KULCHANAT KAPILAKARN AND AMPOL PEUGTONG; A Comparison of Costs of Biodiesel Production from Transesterification; International Energy Journal, 8(1), pp. 1 – 6, 2007.

KULCHANAT PRASERTSIT, CHOKCHAI MUEANMAS, CHAKRIT TONGURAI, Transesterification Of Palm Oil With Methanol In A Reactive Distillation Column, Chemical Engineering And Processing 70 (2013) 21–26.

KURAMOCHI H.; MAEDA K.; KATO S.; OSAKO M.; NAKAMURA K.; SAKAI S. Application of UNIFAC Models for Prediction of Vapor-Liquid Equilibria and Liquid-Liquid Equilibria Relevant to Separation and Purification Processes of Crude Biodiesel Fuel, Fuel, 88(8), pp. 1472-1477, 2009.

LAVRA MURILO; Simulação do Processo para Produção de Etanol Anidro Carburante da Cana de Açúcar Utilizando o Aspen Plus, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco, PE, Brasil, 2012.

LEÃO, L. S., Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o óxido nióbio. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

LILJA J, WARNA J, SALMI T, ET AL., Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst, Chemical Engineering Journal V 115, Issues 1-2, pp 1-12, 2005.

MAGNOLI, D. História da Paz, p.448. Editora Contexto, São Paulo, 2008.

MADRAS G., KOLLURU, C., KUMAR R. Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids, Fuel, v.83, p.2029-2033, 2004.

MADHU AGARWAL, KAILASH SINGH, S.P. CHAURASIA, Simulation and sensitivity analysis for biodiesel production in a reactive distillation column, Polish Journal of Chemical Technology, 14, 3, 59 — 65, 10.2478/v10026-012-0085-2, Chem. Tech., Vol. 14, No. 3, 2012.

MAURO BANCHERO, RATNA DEWI KUSUMANINGTYAS, GIUSEPPE GOZZELINO, Reactive Distillation In The Intensification Of Oleic Acid Esterification With Methanol – A Simulation Case-Study, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 4242–4249.

MELO, J. C.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F. L. P.; JUCÁ, J. F. T.; NEVES, A. M. Cinética da reação de transesterificação do óleo de algodão para produção de biodiesel. Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2., 2007, Brasília, DF. Anais... Brasília, DF: MCT/ABIPTI.

NÍVEA DE LIMA DA SILVA & CARLOS MARIO GARCIA SANTANDER & CÉSAR BENEDITO BATISTELLA & RUBENS MACIEL FILHO & MARIA REGINA WOLF MACIEL, Biodiesel

Production from Integration Between Reaction and Separation System: Reactive Distillation Process, Appl Biochem Biotechnol (2010) 161:245–254 DOI 10.1007/s12010-009-8882-7, 2010.

NGHI NGUYEN, YAS DEMIREL, Using Thermally Coupled Reactive Distillation Columns In Biodiesel Production, energy 36 (2011) 4838e4847, doi:10.1016, 2011.

NOSHADI I., N.A.S. AMIN, RICHARD S. PARNAS, Continuous Production Of Biodiesel From Waste Cooking Oil In A Reactive Distillation Column Catalyzed By Solid Heteropolyacid: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM), fuel 94 (2012) 156–164, doi:10.1016/j.fuel.2011.10.018, 2012.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Trasesterification of Saybean Oil. Jaocs, v.74, n.11, p. 1457-1463, 1997.

NATIONAL ACADEMY PRESS: Washington, DC, What is Chemical Engineering? Frontiers in Chemical Engineering: Research Needs and Opportunities; p 9, 1988.

CONSTANTINEDES, A. AND MOSTOUIFI N., Numeral Methods for Chemical Engineer with Matlab Application, 1^a Edition, Prentice Hall PTR, New Jersy, 2000.

OCTAVE LEVENSPIEL, Chemical Reaction Engineering (3rd Edition), 1999, John Wiley & Sons.

TAPANES, N. C. O. Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Pinhão Manso (JATROPHAG CURCAS LIN): Estudo Teórico e Experimental. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

SOUZA THIBÉRIO P.C., LUIZ STRAGEVITCH, AUGUSTO KNOECHELMANN, JOSE G.A. PACHECO, JOSE M.F. SILVA, Simulation and preliminary economic assessment of a biodiesel plant and comparison with reactive distillation, Fuel Laboratory, Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco (UFPE), Av Arthur de Sá, S/N, CEP 50740-521, Recife, PE, Brazil, Fuel Processing Technology 123 (2014) 75–81

YEE, K. F.; KANSEDO, J.; LEE, K. T. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification: Optimization study. *Chemical engineering communications*, V. 197, pp. 1597-1611, 2010.

YUSTE A. J., DORADO M. P., Neural Network Approach to Simulate Biodiesel Production from Waste Olive Oil, *Energy & Fuels*, 20(1), pp. 399-402, 2006.

YU,W.; HIDAJAT, K.; RAY, A. K. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15. *Applied Catalysis A: General*, v. 260, p. 191–205, 2004.

ANEXOS

Com base nas conclusões, desenvolveu-se uma projeto de uma coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva para a produção de biodiesel com as dimensões de projeto e condições de operação descritas por este trabalho. A coluna será montada na usina de biodiesel de Caetés/PE e sua operação e otimização será tema de novos projetos de estudo. Segue abaixo (Figura 46 e Figura 47) o projeto da coluna.



Figura 46: Projeto da coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva para a produção de biodiesel.

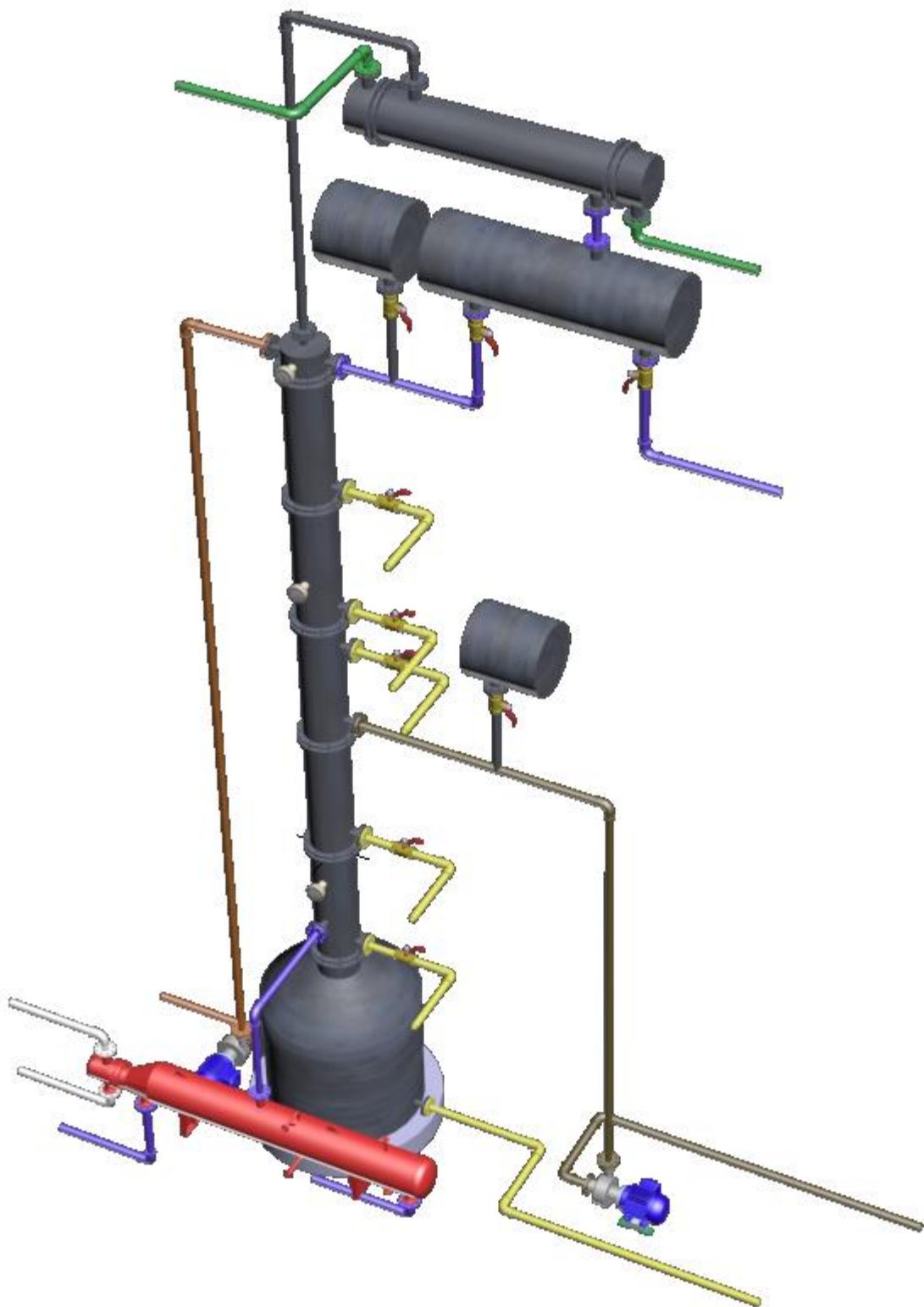


Figura 47: Perspectiva do projeto da coluna de destilação reativa, extractiva e absorptiva para a produção de biodiesel.



Simulation and preliminary economic assessment of a biodiesel plant and comparison with reactive distillation



Thibério P.C. Souza, Luiz Stragevitch, Augusto Knoechelmann, Jose G.A. Pacheco, Jose M.F. Silva *

Fuel Laboratory, Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco (UFPE), Av Arthur de Sá, S/N, CEP 50740-521, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 December 2012
Received in revised form 4 February 2014
Accepted 7 February 2014
Available online xxxx

Keywords:
Biodiesel
Simulation
Industrial plant
ASPEN/HYSYS
Economic assessment

ABSTRACT

In recent years biodiesel has become an alternative to the growing demand for biofuels. The main challenge is to produce high quality biodiesel which is economically competitive with fossil-based diesel fuels. Most biodiesel studies are based on bench scale alkali-catalyzed technology and no detailed technological information is available to compare industrial data with process simulation. This work presents simulation of a batch industrial plant for biodiesel production and makes a comparative study of preliminary economic feasibility with a reactive continuous distillation process. Simulated results were compared with those obtained in an industrial plant. Economic assessment of the process was carried out using total annualized unit cost. Simulated results presented agreement with experimental industrial data. Economic assessment showed that the reactive distillation process was more cost-effective than the batch process for the production of biodiesel.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

With the growing demand for fuel and global concern about the effects caused by greenhouse gases, a number of countries have been looking for alternatives to meet the needs for an environmentally friendly and renewable fuel supply. Because non-renewable, crude oil will become increasingly scarce, the production of fossil-based diesel fuel will be jeopardized. One alternative for replacing fossil diesel is the use of biodiesel obtained from a reaction of vegetable-based oil with an alcohol [1]. Besides being renewable, biodiesel is considered to be ecologically correct by having a closed carbon cycle, i.e. it does not add fossil carbon dioxide to the atmosphere. Biodiesel has other advantages over diesel of mineral origin. Among them, it is a renewable source of energy, it contributes to the generation of jobs in the primary sector, and it does not require modification of the diesel cycle engines currently in use [2].

Many countries have increased their biofuel production. In Brazil, since January 2010, the amount of biodiesel blended with petroleum diesel has made up 5% of the volume, requiring 2 million m³ of biodiesel production per year. In 2010, the United States established the national renewable fuel standard (RFS2) program to promote an increase in the volume of renewable fuel production, which grew from 2.9 million m³ in 2009 to 9.5 million m³ (36 billion gallons) in 2022, including production of both biodiesel and ethanol. This program will

reduce America's dependence on fossil oil by more than 328 million barrels a year and will reduce greenhouse gas emissions by more than 138 million metric tons a year by 2022 [3].

Currently, several biodiesel production plants are operating around the world. In Brazil there are several plants in operation by PETROBRAS, producing quality standard biodiesel, which is blended with fossil-origin diesel for sale in gas stations. The main technical challenge is how to make biodiesel profitable, given the high cost of raw vegetable oil used as the source of triglycerides. In Brazil, approximately 80% of the vegetable oil used in the biodiesel mixture is from soybean oil. Because the soybean is a food commodity, its price has increased internationally due to the growth of world demand for food. As a result, the government is heavily promoting the increased production of alternative vegetable oils [4,5].

Another influence on the price of biodiesel is the production cost. Currently plants producing biodiesel use a batch reactor process. This type of process is adequate for low production needs. Despite the fact that batch processing is a mature technology, it has the disadvantage of high production costs when operating at a high rate of biodiesel production, since each reaction cycle needs approximately one hour of reaction time. Therefore, to make biodiesel economically viable it is necessary to decrease the cost of its industrial production [6].

To do this, more efficient processes must be developed to process multiple kinds of vegetable oils as raw materials. Most biodiesel studies are based on bench scale alkali-catalyzed technology and no detailed technological information is available to compare industrial data with process simulation. Zhang et al. [7] simulated alkali- or acid-catalyzed continuous biodiesel production, using triolein and methyl oleate to

* Corresponding author.
E-mail address: jmf@ufpe.br (J.M.F. Silva).

represent canola vegetable oil with NRTL and UNIQUAC thermodynamic models for high non-polar liquid components. Results of economic evaluation show that raw material costs account for a major portion of the total manufacturing cost. Glycerine is a valuable by-product, which could add an appreciable credit to reduce the total manufacturing cost by approximately 10%. Plant capacity is also an important factor affecting the economic feasibility of the process [8]. Low cost feedstocks can be used as raw material. The use of cottonseed oil instead of virgin soybean oil to produce biodiesel is an alternative way to reduce the feedstock cost because it is a side product of the cotton industry [9].

Another way to produce biodiesel can be done using a well-known, but very recent technology when applied to biodiesel production, called reactive distillation. In recent years, reactive distillation has been used for biodiesel production studies [10]. He et al. [11] showed that reactive distillation has a productive advantage over the biodiesel production process when compared to the conventional batch reactor process. Being a process that operates in a continuous flow, the cost of design and operation is reduced, because the main unit operations are concentrated in a reactive distillation column. Kapilakam and Peugtong [12] showed that the production cost of biodiesel when carried out with a reactive distillation column is lower when compared to other conventional processes. Several simulation studies with reactive distillation columns have been carried out to make the industrial plant more efficient [10,13,14]. The present work aims to simulate a batch industrial plant for biodiesel production and makes a comparative study of preliminary economic feasibility when a reactive continuous distillation process is employed.

2. Methods and materials

2.1. Batch process simulation

The simulation was based on an industrial batch plant in Caetés, Brazil, with a capacity of processing 562 tonnes per year or 270 kg h^{-1} of vegetable oil (the pilot plant works 40 h a week). This plant operates for research purposes with many types of vegetable oils as raw material, but mainly cottonseed oil. The process flow diagram of the plant is shown in Fig. 1, including the reaction step, biodiesel purification and alcohol recovery. Operational data from the industrial plant is presented in Table 1, and were considered for the simulation. The process steady-state simulation was performed using ASPEN/HYSYS 7.0 computer software. Mass and energy balances for each unit, as well as operating conditions, were obtained. Pressure drops from pipe-lines were considered in this work while pressure drops from heat exchangers were not included in the simulation. In the industrial process, the cottonseed oil and the methanol with alkaline catalyst are pumped into a batch reactor. After the reaction time, circa 60 min, the product mixture is sent to a decanter to separate the glycerol from the biodiesel. The

Table 1
Operational data from the plant Caetés/Brazil for biodiesel production from cottonseed oil.

Variable	Value
Oil feed flow rate	270 kg h^{-1}
Oil temperature	25°C
Oil pressure	1 atm
Mass fraction of oleic triglyceride	0.2412
Mass fraction of palmitic triglyceride	0.1375
Mass fraction of linoleic triglyceride	0.5755
Mass fraction of stearic triglyceride	0.0458
Alcohol feed flow rate (methanol)	60 kg h^{-1}
Temperature of alcohol	25°C
Alcohol pressure	1 atm
Time batch reactor	60 min
Reaction temperature range	40°C to 60°C
Reactor pressure	1 atm
Reaction phase	Liquid
Flash temperature (biodiesel drying)	100°C
Flash pressure (biodiesel drying)	660 mm Hg
Wash water flow rate	70 kg h^{-1}

biodiesel in the light phase is purified by a washing process and the alcohol, which is in the heavy phase mixed with glycerol, is recovered via the distillation column.

2.2. Characterization of components

Before performing the process simulation, it was necessary to select the main components of the vegetable oil feedstock. Vegetable oil composition for simulation was based on the triacylglycerol composition of the degummed cottonseed oil that had been analyzed by gas chromatography in a gas GC-Master chromatograph with an ion flame ionization detector and a capillary carbowax column. The results of the oil composition are shown in Table 1.

2.3. Chemical components for simulation

Aspen Plus software 7.0 does not contain all existing compounds in cottonseed oil. However it allows the insertion of new compounds in its library. Table 2 shows the chemical compounds created for the simulation.

2.4. Kinetic model

For the transesterification of cottonseed oil with methanol in a batch reactor a pseudo-homogeneous kinetic model was considered [15–17]. Kinetic parameters were estimated from experiments carried out in a 1 L stirred batch reactor, at temperatures of 40, 50 and 60°C and a methanol/cottonseed oil molar ratio of 6/1 and NaOH catalyst concentration of 1 wt% of the vegetable oil mass. The samples, collected after

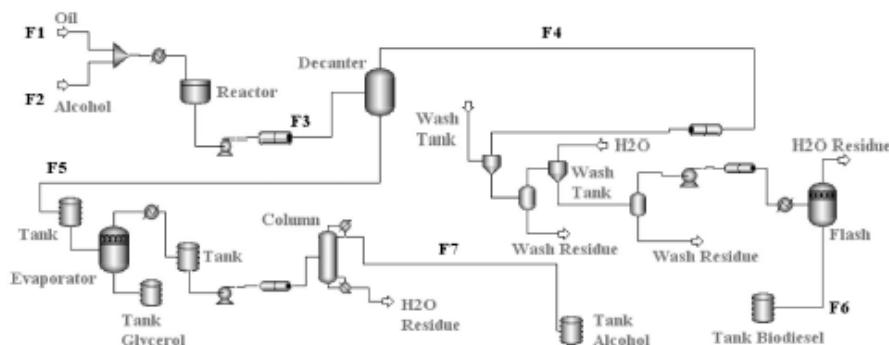


Fig. 1. Process flow diagram for the biodiesel batch plant at Caetés/Brazil.

Table 2
Chemical compounds created for simulation.

Component	Chemical formula	Molecular weight
9-Octadecenoic triglyceride (oleic)	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885.4321
9,12-Octadecadienoic triglyceride (linoleic)	C ₅₉ H ₁₀₄ O ₆	879.3844
Hexadecanoic acid triglyceride (palmitic)	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	807.3202
Octadecanoic triglyceride (stearic)	C ₅₃ H ₁₀₄ O ₆	887.4321
9-Octadecenoic acid, methyl ester (oleic)	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₂	296.4879
9,12-Octadecadienoic methyl ester (linoleic)	C ₅₉ H ₁₀₄ O ₂	294.4721
Hexadecanoic acid methyl ester (palmitic)	C ₅₁ H ₉₈ O ₂	270.4507
Octadecanoic acid, methyl ester (stearic)	C ₅₃ H ₁₀₄ O ₂	298.5038

each 5 min of the reaction time, were purified and analyzed by gas chromatography in a GC Shimadzu 2010 with FID detector and a carbowax capillary column [16]. The kinetic model used is presented in Eqs. (1), (2) and (3).

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k * C_{TG} * C_A \quad (1)$$

$$C_A = C_{AO} - 3 * (C_{TGO} - C_{TG}) \quad (2)$$

$$k = k_0 * \exp\left(-\frac{E_A}{R * T}\right). \quad (3)$$

C_{TG} is the concentration of triacylglycerols; C_A is the concentration of alcohol; C_{AO} and C_{TGO} are initial feed concentrations; k is the kinetic constant; k_0 is the frequency factor of reaction rate; E_A is the activation energy and T is the temperature. Kinetic parameters, estimated with experimental data which the activation energy is 29.3 kJ mol⁻¹ and k_0 is 33 20 dm³ mol⁻¹ min⁻¹.

2.5. Thermodynamics

The thermodynamic properties used to create the pseudo simulating components were obtained from UNIFAC original models [18]. The Dortmund-UNIFAC was considered to represent the best way to model the liquid–vapor equilibrium in the biodiesel process [19]. UNIFAC-LLE was the best method to model the liquid–liquid equilibrium with methanol, methyl oleate and glycerin mixture and methanol–water system [19]. As this is a preliminary study, the separating efficiency in the reactive distillation was assumed to be 100% which corresponds to the thermodynamic equilibrium.

2.6. Operational conditions of the industrial plant

The biodiesel plant was operated with a feed flow rate of 270 kg h⁻¹ of cottonseed oil and 60 kg h⁻¹ of methanol. In simulating the batch

Table 4
Lang factor A values [21].

Factor	Type	Value
F1	Installation	0.15
F2	Insulation	0.15
F3	Pipes	0.75
F4	Foundations	0.10
F5	Buildings	0.07
F6	Structures	0.06
F7	Fire prevention	0.06
F8	Electrical installations	0.10
F9	Painting and cleaning	0.06

plant, it was assumed that the concentration of catalyst NaOH should be 1 wt% of the vegetable oil mass, which is the same as used in the industrial batch plant. The NaOH catalyst was mixed with alcohol and fed in the alcohol stream. Properties and operational conditions of the main streams are presented in Table 3.

2.7. Preliminary economic assessment

This estimate is based on the main size dimensions of the most important pieces of equipment and on the consumption of the raw materials and utilities. Several estimated items are correlated through empirical factors with others which may be estimated more precisely due to accumulated experience by the project engineers in preliminary steps. Although this is not a very precise method, it was the fastest way to discriminate among the different alternatives during the preliminary project phase. Precision at this stage is not relevant.

Economic evaluations were based on an industrial plant capacity of producing 561.6 tonnes of biodiesel per year (270 kg h⁻¹), operating 2080 h per year. Crude cottonseed vegetable oil was used as the feedstock. The price of raw materials and products was USD\$2.56 kg⁻¹ for crude oil, USD\$2.88 kg⁻¹ for methanol, USD\$2.30 kg⁻¹ for NaOH catalyst, USD\$3.58 kg⁻¹ for biodiesel and USD\$2.00 kg⁻¹ for glycerol in 2007.

The economic assessment of the batch and reactive distillation process was accomplished using the total annualized unit cost (TAUC) method [13,14]. This calculation takes into account the total annual fixed cost of investment of equipment, operational cost and annual production (plant capacity). This same method of economic analysis has been used in the literature to compare the effects of off-shore platform natural gas processing operations [20].

The annualized fixed cost corresponds to the costs associated with investment in equipment (ISBL – Inside Battery Limits – equipment) plus the annual operating cost (ISBL Inside Battery Limits – operational) which includes the total amount spent on utilities (energy and water) and input feed (raw materials) [21,22]. The TAUC can be calculated

Table 3
Properties and operational conditions of the main streams of the batch industrial plant.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Temperature (°C)	25	25	50	25	25	110	41
Pressure (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	0.880	1.013
Molar Flow (kmol h ⁻¹)	0.310	1.860	32.14	2.411	0.803	2.493	0.200
Mass Flow (kg h ⁻¹)	274.48	59.60	788.70	714.74	73.96	716.19	6.41
Mass fraction							
Cotton oil	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Alcohol	0.0	0.9560	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0000
Glycerol	0.0	0.0	0.0930	0.0001	1.0000	0.0	0.0
Biodiesel	0.0	0.0	0.0960	0.9999	0.0	0.9979	0.0
Water	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0021	0.0
NaOH	0.0	0.0440	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 5
Lang factor B values [21].

Factor	Type	Value
f10	Overhead and profit	0.30
f11	Engineering services	0.13
f12	Other	0.13

taking into account the sum of fixed cost plus operating cost divided by the value of production as described in Eq. (4).

$$TAUC = \frac{ISBL(\text{equipment}) + ISBL(\text{operational})}{\text{Production}} \quad (4)$$

Each piece of equipment in the process has a project cost (ISBL) that will be considered in order to obtain the total cost of equipment used in the process. OSBL (outside battery limits) correspond to 45% of ISBL as suggested by the literature [21]. The calculation of the equipment ISBL can be made by totaling the purchase price of equipment multiplying the sum by an experimental factor, according to Eq. (5). In this work, the Lang (f_L) factor has been used, because it is the simplest way to estimate cost of equipment.

$$ISBL(\text{equipment}) = f_L * \sum I_Ei \quad (5)$$

I_Ei is equipment cost estimated by taking into account equipment diameter, height, thermal load and type of material employed [21,23].

The value for the Lang factor depends on the type of process used and can be estimated by Eqs. (6), (7), (8), Tables 4 and 5.

$$f_L = (1 + f_A) * (1 + f_B) \quad (6)$$

f_A e f_B may be obtained using Eqs. (7) and (8).

$$f_A = \sum_{i=1}^9 f_i \quad (7)$$

$$f_B = \sum_{i=10}^{12} f_i \quad (8)$$

ISBL constant values for each piece of equipment depend on the project. These values are adjusted periodically by the Marshall & Swift index [24]. In the case study of the industrial plant in Caetés/Brazil, the main pieces of equipment operating in the process were reactors, decanters, pumps, heat exchangers, evaporators, pressure vessels,

Table 6
Operational data of reactive distillation.

Variable	Value
Oil feed flow rate	270 kg h ⁻¹
Oil temperature	25 °C
Oil pressure	1 atm
Mass fraction of oleate	0.2412
Mass fraction of palmitate	0.1375
Mass fraction of linoleate	0.5755
Mass fraction of stearate	0.0458
Alcohol + NaOH feed flow rate	60 kg h ⁻¹
Temperature of alcohol	25 °C
Configuration column	Top down
Alcohol pressure	1 atm
Number of separation stages	10
Reflux ratio	4
Stage of oil feed	2
Stage of alcohol feed	8
Operating pressure	1 atm
Type of condenser	Total
Temperature on the top	65 °C
Temperature at the bottom	80 °C

Table 7
Composition and flow rate of experimental and simulated biodiesel product.

Biodiesel flow	Experimental	Simulated	Residue ^a
Volume flow rate	270 kg h ⁻¹	271.8 kg h ⁻¹	1.8
Fraction of palmitic ester	0.1270	0.1016	0.0254
Fraction of stearate ester	0.0412	0.0539	0.0127
Fraction of oleic ester	0.2148	0.2018	0.013
Fraction of linoleic ester	0.5048	0.4673	0.0375
Methanol fraction	0.0004	0.0010	0.0006
Water content	<500 mg kg ⁻¹	400 mg kg ⁻¹	100 mg kg ⁻¹
HCl content	—	0.000007	—
NaOH content	—	0.000009	—
Glycerol content	0.0018	0.0016	0.0002

^a Residue is the difference between the simulated and the experimental value.

distillation columns, flash drums, tanks, pipes and insulation. The costs of utilities and operation costs were also considered. The values calculated for the process costs were divided by the value of annual production, resulting in a total annual unit cost of the process, TAUC. An estimate (in percent) of preliminary economic viability can be obtained from Eq. (9) [13,14]. In the simulations, the alcohol was considered to be reused for cost saving but the catalyst was not considered. The cost of alcohol reuse was considered in the ISBL operational costs in Eq. (4).

$$\text{Economic Viability} = (1 - TAUC) * 100 \quad (9)$$

A preliminary economic assessment of the continuous reactive distillation process for the biodiesel production process was carried out to compare with the batch process.

2.8. Continuous reactive distillation process simulation

A reactive distillation process was simulated using the same calculation base of 270 kg h⁻¹ capacity for processing cottonseed oil feedstock. Based on [11] a ten stages reactive distillation column, a simulation with oil feed in stage 2 and alcohol feed in stage 8 was studied. The column should operate with high liquid hold-up on the trays to facilitate high mass transfer rates and a kinetic regime of the chemical reaction [25–28]. Considering this last assumption, the same intrinsic kinetic model in the reactive distillation simulation was employed. Operational data used in simulation are shown in Table 6.

In the reactive distillation process, the cottonseed oil enters the column in the second stage, while the alcohol enters in the 8th stage.

Table 8
Biodiesel quality specification: experimental, simulated and standard.

Characteristics (unit)	Standard ^a	Experimental	Simulated	Residue
Water content, max (mg kg ⁻¹)	500	500	400	100
Total contamination, max	24	7	16	9
Ester content, min (% mass)	96.5	972	97.0	0.2
Total Glycerin (% mass)	0.25	0.18	0.16	0.02
Methanol or ethanol, max (% mass)	0.20	0.038	0.11	0.072

^a ANP (Brazilian Petroleum Agency).

Table 9
Investment costs (US\$) of the industrial batch plant Caetés/Brazil and reactive distillation process.

Expense	Industrial plant (Real data)	Reactive distillation (Estimated values)
Equipment	273 224.00	183 744.00
Building	16 393.00	16 393.00
Automation	54 645.00	36 748.00
Personnel	98 360.00	66 147.00
Outsourcing	80 874.00	54 388.00

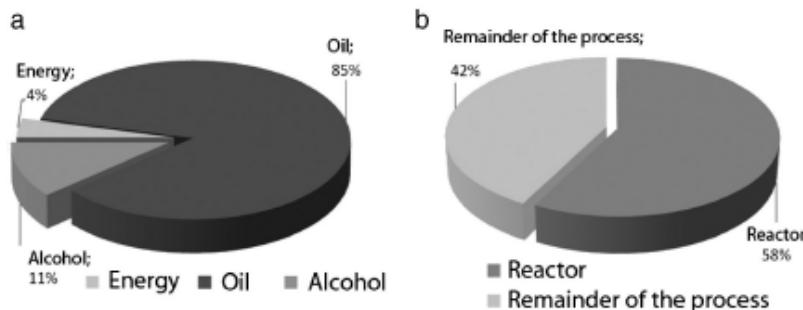


Fig. 2. (a) Relative operating cost of the batch process. (b) Relative energy consumption.

The product leaving the bottom of the column passes through a decanter where the biodiesel-rich stream is recovered from the light phase. Biodiesel is purified by a washing process. The glycerol-rich stream is sent to the purification process. The alcohol is recovered at the top of the column.

3. Results and discussion

Based on the main vegetable oil used, cotton seed, it was noted that the biodiesel produced is formed basically from methyl palmitate, methyl stearate, methyl oleate and methyl linoleate, which make up approximately 89% of the whole mixture. Based on the operational data, shown in Table 1, the simulation of the batch process provided results very close to the experimental results obtained in the plant, as shown in Table 7.

In order to carry out a preliminary economic analysis of simulation, three parameters were considered: the produced biodiesel flow rate, the quality of the final product and the fixed cost of the simulated process. The results of these parameters were compared with the experimental plant data. Criteria for the evaluation of the quality of the final biodiesel product are shown in Table 8. The results of the simulation process, shown in Table 8, indicates values very close to those obtained in the plant, with only a minor difference between experimental and simulated data.

Using the same operational parameters from Table 1, the simulation results gave a biodiesel production of 270 kg h^{-1} . This data, served as the basis for making a preliminary calculation for the economic viability of the existing Caetés batch plant. In this plant, USD\$3,442,62.00 (values for 2007) had been invested in fixed capital expenses (equipment,

buildings and automation) were invested and USD\$179,234.00 on personnel and outsourcing, as shown in Table 9.

As noted in Table 9, the total cost of equipment was USD\$273,224. In contrast, the calculation of the cost of equipment for simulation was done based on data obtained from the industrial plant, taking into account the project parameters for each piece of equipment: pumps, reactors, decanters, distillation columns, flash drum, filter press, tanks, valves, fittings and pipes, representing a value of USD\$67,442. The Lang factor for flow equipment, based on values in Tables 4 and 5, was calculated. The Lang factor obtained was 3.90, which was multiplied by the cost of equipment for simulation (USD\$67,442). The calculated final cost was USD\$263,026, which corresponds to 96% of the real capital investment in the plant. This result shows a close correlation between the experimental plant value and the estimated value.

Using the methodology described above, the TAUC (total annualized unit cost) value was calculated by simulation for the Caetés/Brazil plant, and a value of 0.85 was obtained. This value for the TAUC gives a preliminary economic feasibility of 15%.

An operating cost analysis was carried out taking into account the cost of the raw feedstock (oil and alcohol), the cost of the energy required in the process and the yield of the product biodiesel. Fig. 2(a) shows the relative operating cost of the process. It was observed that energy cost is 4% and feedstock cost is 96% of total cost, which is in accordance with findings in the literature [12]. Fig. 2(b) shows that the relative energy consumption required by the reactor is 58% of the total energy consumed in the process.

In Fig. 3, the variation of the annualized unit cost as a function of reactor temperature is presented.

It was noted that total annualized unit cost reached a minimum value when the operation temperature was between 48 °C and 60 °C. For temperatures below 48 °C, the amount of esters produced is not high enough to offset the energetic consumption. For temperatures above 55 °C, the reaction is sufficiently fast so that any increase of energy beyond this temperature is unnecessary to obtain the products. It can be concluded that the ideal range of operation for the reactor temperature is in the range of 48 °C to 60 °C, in which the total annualized unit cost is minimum.

Using the same calculation base of 270 kg h^{-1} of biodiesel production, a simulation of the reactive distillation process was carried out, based on process flow diagram shown in Fig. 4.

In this process, the reaction and separation steps take place in the same equipment, the reactive distillation column, and the flow of oil and alcohol operate as a counter flow to increase the efficiency of the mass transfer during the reaction. Fig. 5 presents the simulated concentration profile of the components along the column: oil, alcohol, ester and glycerol. The reactive column has 10 stages, where the first stage is at the top of the column. The inlet of vegetable oil occurred in the column rectification zone (stage 2), while the alcohol is fed in the stripping zone (stage 8).

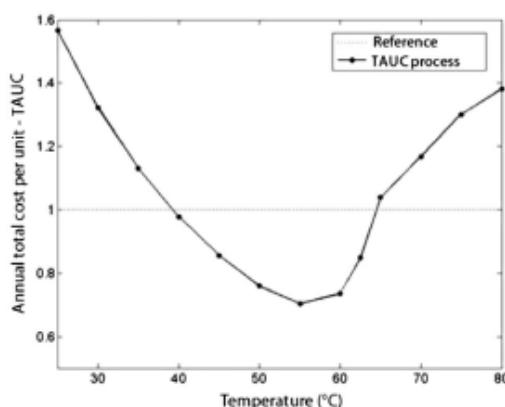


Fig. 3. Total annualized unit cost (TAUC) vs. temperature.

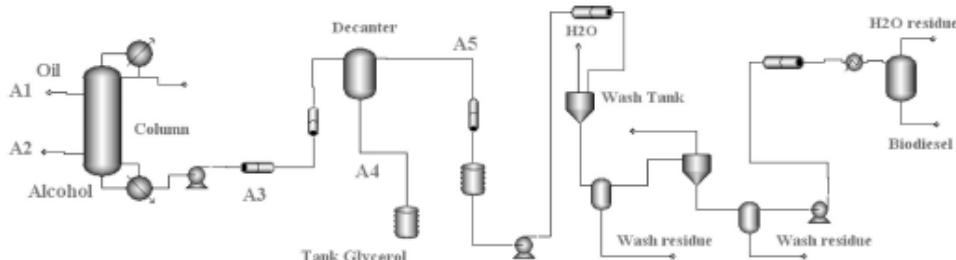


Fig. 4. Process flow diagram of the continuous reactive distillation process.

From Fig. 5, we observed that a column with 10 stages is enough to obtain a conversion of 97% of triacylglycerols (oil). In order to compare with the batch process, a preliminary economic assessment of the continuous reactive distillation process for biodiesel production process was carried out. This analysis was performed by calculating the total annualized unit cost as a function of reaction conversion, as shown in Fig. 6. To obtain the data of this figure, the alcohol to oil molar ratio in the feed column was varied from 3:1 to 6:1 with the same reflux ratio and the same number of stages, according to the experimental work of He et al. [11].

Fig. 6 shows that the conversion of triacylglycerols (oil) increases with the increase of the oil to alcohol molar ratio. On the other hand, the result of the simulation showed that using the same plant operating conditions of 270 kg h^{-1} , for a conversion of 97%, the total annualized unit cost (TAUC) was 0.74; while in the former batch process, the TAUC value was 0.85. Comparing these values, a reduction in the TAUC of 11% was obtained which corresponds to an increase in economic viability from 15% in batch process to 26% in the reactive distillation process. Furthermore, according to the work of [11], the processing time in the reactive distillation process is 10 to 15 times faster than the reaction time in batch process, increasing the viability of the process for large-scale production of biodiesel. Fig. 7 shows the relative operating cost of the continuous reactive distillation process.

Similar to the batch process, a relative operating cost analysis was carried out for the reactive distillation process, taking into account the cost of the raw feedstock (oil and alcohol) and the cost of the energy required (Fig. 7a). This figure shows that the energy cost is 3% and feedstock cost is 97% of the total cost, which is very similar to the batch process and comparable with reports in the literature [12]. Fig. 7(b) shows that the relative energy consumption required by the reactive

distillation column is 39% which is lower than the operating cost of the batch reactor (58%), as shown in Fig. 2. It should be noted that the cost of the oil is much higher than the other costs in the process. Thus, the relative cost reduction of the energy in the reactive distillation process is small compared to the batch process.

4. Conclusion

The cost of biodiesel production is highly affected by the price of feedstock. Raw cottonseed vegetable oil has an attractive price in comparison to the widely-used soybean oil for biodiesel production.

An industrial batch plant for biodiesel production rate of 561.6 tonnes/yr (270 kg h^{-1}), from transesterification of cottonseed oil, was simulated using ASPEN/HYSYS 7.2. The simulation results were in agreement with the experimental industrial plant. Moreover, a study was made of the economic viability of a batch process based on an estimate of total annualized unit cost of the process. Results show that the relative energy consumption required by the reactor is 58% of the total energy consumed in the process. The ideal range of operation for the reactor's temperature is in the range of 48°C to 60°C , in which the total annualized unit cost reached a minimum value.

Based on the same biodiesel production of 270 kg h^{-1} , a simulation of a continuous process operating with reactive distillation was carried out. The results showed that a reflux ratio of 4:1 and a number of stages equal to 10 was sufficient to produce oil conversion above 97%. Furthermore, the increase in alcohol/oil ratio from 3:1 to 6:1 increased the conversion from 95.6% to 97.6%. The reactive distillation simulated process showed an economic viability of 26%, which is 11% higher than in the batch process in which the viability was 15%.

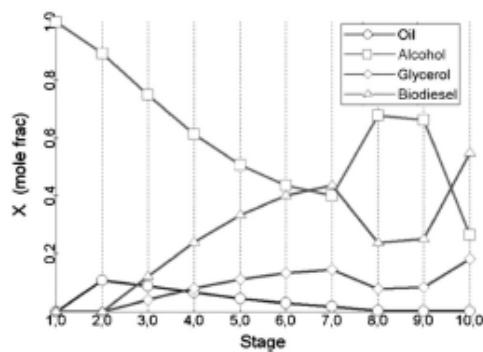


Fig. 5. Profile of concentration along the column at a reflux ratio of 4:1.

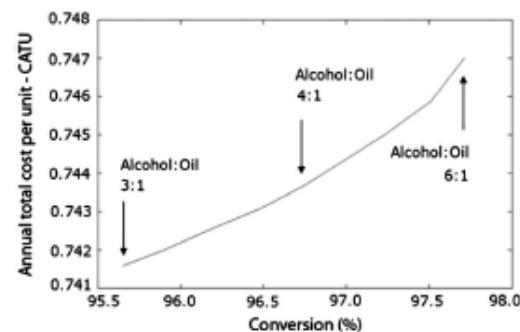


Fig. 6. Total annualized unit cost of the reactive distillation process vs. conversion. Number of stages is 10 and reflux ratio is 4.

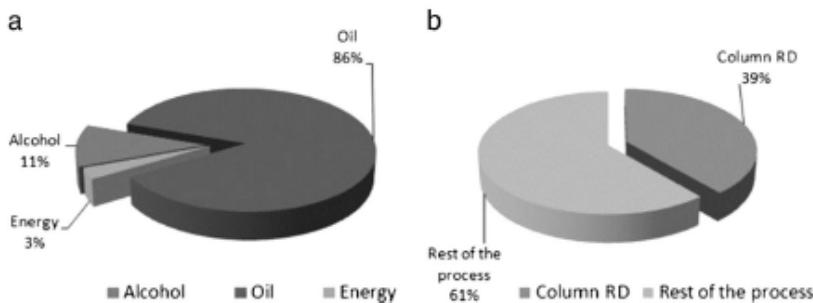


Fig. 7. (a) Relative operating cost of the continuous reactive distillation process. (b) Relative energy consumption.

Nomenclature

ANP	National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels
ANP RES No. 7	National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels – Resolution 7
TAUC	total annualized unit cost
CETENE	strategic technologies center of Northeast
Ea	activation energy (kJ mol^{-1})
ELV	liquid–vapor equilibrium
ELL	liquid–liquid equilibrium
GC	gas chromatograph
ISBL	inside battery limits
M&S	Marshall & Swift index
NBR	Brazilian standard
UNIFAC	Universal Functional Activity Coefficient

Acknowledgment

The authors thank to CAPES for financial support and CETENE for providing access to the industrial plant.

References

- [1] A.G. Donato Aranda, Jussara de Araújo Gonçalves, José Sotolongo Peres, André Luis Dantas Ramos, Carlos Augusto Ribeiro de Melo Jr., O.A.C. Antunes, Nelson C. Furtado, Carlton A. Taft, The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions, *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 709–716.
- [2] A.J. Yuste, M.P. Dorado, Neural network approach to simulate biodiesel production from waste olive oil, *Energy Fuel* 20 (2006) 399–402.
- [3] K. Brooks, US EPA supports expansion of biodiesel, ethanol production, *Biodiesel Magazine*, 2010.
- [4] Available in http://www.soybeandan.com/news/Mar22_10-Brazilian-Government-Promoting-Alternative-Vegetable-Oils-For-Biodiesel-Production (Accessed in Oct. 20th, 2011).
- [5] G.W. Festel, Biofuels—economic aspects, *chemical engineering & technology*, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 715–720.
- [6] A. Vogel, F. Mueller-Langer, M. Kaltenschmitt, Analysis and evaluation of technical and economic potentials of BTL-fuels, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 755–764.
- [7] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technology assessment, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1131–1140.
- [8] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour. Technol.* 90 (2003) 229–240.
- [9] J. Qian, Fei Wang, Sen Liu, Zhi Yun, In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 909–910.
- [10] A. Anto Kiss, Heat-integrated reactive distillation process for synthesis of fatty esters, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1288–1296.
- [11] B.R. He, A.P. Singh, J.C. Thompson, A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production, *Am. Soc. Agric. Bio. Eng.* 49 (2006) 107–112.
- [12] K. Kapilakarn, A. Peungtong, A comparison of costs of biodiesel production from transesterification, *Int. Energy J.* 8 (2007) 1–6.
- [13] G.C.S. Santana, P.F. Martins, N. de Lima da Silva, C.B. Batistella, R. Maciel Filho, M.R. Wolf Maciel, Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 626–663.
- [14] C.A.G. Perlingeiro, *Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Optimização e Síntese de Processos Químicos*, First ed. Blücher, São Paulo, 2005.
- [15] U. Rashid, Farooq Anwar, Gerhard Knothe, Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1157–1163.
- [16] J.C. Melo, *Otimização da Produção de Biodiesel*, (M.Sc Thesis) UFPE (Federal University of Pernambuco—Brazil), 2007.
- [17] O.S. Stamenkovic, Zoran B. Todorovic, Miodrag L. Lazic, Vlada B. Veljkovic, Dejan U. Skala, Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1131–1140.
- [18] A. Chang, Y.A. Liu, Integrated process modeling and product design of biodiesel manufacturing, *Ind. Eng. Chem.* 49 (2010) 1197–1213.
- [19] H. Kuramochi, K. Maeda, S. Kato, M. Osako, K. Nakamura, S. Sakai, Application of UNIFAC models for prediction of vapor–liquid equilibria and liquid–liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel, *Fuel* 88 (2009) 1472–1477.
- [20] A.A. Sant'Anna, *Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Off-Shore*, (M.Sc. Thesis) UFRJ (Federal University of Rio de Janeiro, Brazil), 2005.
- [21] J.M. Douglas, *Conceptual Design of Chemical Process*, First ed. McGraw-Hill, 1988.
- [22] J. Happel, D.G. Jordan, *Chemical Process Economics*, Marcel Dekker, 1975.
- [23] K.D. Timmerhaus, M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, M.S. Peters, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, Third ed. McGraw-Hill, 1980.
- [24] Marshall & Swift index, *Chemical Engineering*, available in www.che.com 2009.
- [25] R. Taylor, R. Krishna, Modelling reactive distillation, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 5183–5229.
- [26] F. Israel Gómez-Castroa, V. Ríos-Ramírez, J. Gabriel Segovia-Hernándezb, S. Hernández-Castrob, Esterification of fatty acids in a thermally coupled reactive distillation column by the two-step supercritical methanol method, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 480–490.
- [27] C. Hyun Jun, K. Jin-Kuk, H. Seo Kwon, Y. Yeong-Koo, Development of a novel process for biodiesel production from palm fatty acid distillate (PFAD), *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 271–280.
- [28] F. Luisa Rios, L. Edgar Martinez, S. Nivea de L., S.S.D. Tarcisio, M. Rubens, M. Maria, R. Wolf, Biodiesel production by an integrated reactive separation system: a comparative study, *Chem. Eng. Trans.* 26 (2012).



19 a 22 de outubro de 2014
Florianópolis/SC

ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA PRELIMINAR PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR DESTILAÇÃO REATIVA

J. P. SILVA¹, T. P. C. SOUZA¹ D. E. S. CAVALCANTI¹ B. F. SANTOS¹ E J. M. F. SILVA¹

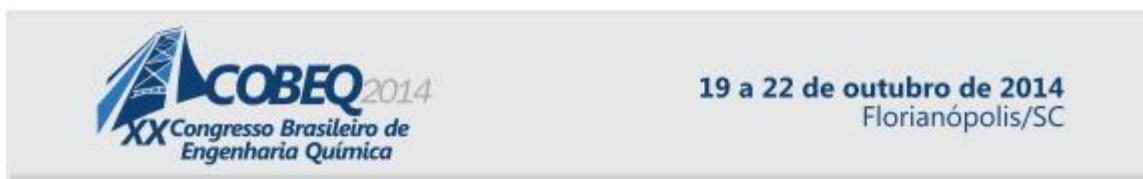
¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: josivan_silva@hotmail.com

RESUMO – O biodiesel é um combustível renovável, cujo a demanda por tem crescido nos últimos tempos, o processo de produção por destilação reativa tem se mostrado mais favorável que o processo convencional de produção. Diversos trabalhos na literatura demonstram as vantagens significativas da destilação reativa sobre o processo sequencial convencional, como por exemplo, a alta taxa de conversão química e o custo reduzido de operação. Este estudo teve como objetivo analisar a viabilidade econômica preliminar da produção de biodiesel utilizando a destilação reativa, isto foi feito partindo de condições otimizadas de produção, e seguindo o método do Custo Anualizado Total Unitário (CATU), que leva em consideração o custo fixo total anualizado do investimento assim como os lucros obtidos. Partindo deste estudo foi possível concluir que a destilação reativa se mostra promissora quando se deseja reduzir custos e aumentar a produtividade de biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável, que pode ser utilizado como um substituto do diesel, o biodiesel pode ser produzido por transesterificação de um óleo ou gordura, junto a um álcool como metanol ou etanol, sendo metanol o mais utilizado. A demanda por biodiesel tem crescido nos últimos tempos de acordo Beatriz *et al.* (2011), e a destilação reativa tem se mostrado economicamente mais favorável que o processo convencional de produção, pois é uma operação química que reúne em uma unidade reações químicas e separação em um mesmo processo, a destilação reativa se torna uma alternativa efetiva para a combinação tradicional de reatores e separadores especialmente quando se trata de reações reversíveis, como a transesterificação de óleos vegetais. Muitas vezes os custos associados à produção de biodiesel são elevados, tornando pouco viável a produção deste biocombustível, um estudo de viabilidade econômica se mostra necessário, a partir do mesmo é possível verificar se o processo pode mesmo ser posto em prática, e gerar lucros para o investidor.

O estudo da viabilidade econômica pode ser feito seguindo o método do Custo Anualizado Total Unitário CATU (Santana *et al.*, 2010; Haas, *et al.* 2006). O cálculo leva em consideração o custo fixo total anualizado do investimento com os custos variáveis de processo, todos atrelados à produção anual (capacidade da planta). Este mesmo método de análise econômica foi usado para comparar os efeitos da operação do processamento de Gás Natural em Plataforma Off-Shore (Sant'Anna, 2005).



19 a 22 de outubro de 2014
Florianópolis/SC

Segundo Douglas (1988) e Hapel e Jordan (1975) o custo fixo anualizado (US\$/ano) corresponde aos custos associados ao investimento nos equipamentos centrais (ISBL – Inside Battery Limits – equipamentos) mais o custo operacional anual (ISBL Inside Battery Limits – operacional) que corresponde ao total gasto em utilidades (energia) e insumos (matérias-primas). O cálculo do CATU pode ser feito levando em consideração a soma do custo fixo com o custo operacional dividido pelo valor da produção (US\$/ano) como descrito pela Equação 1.

$$CATU = \frac{ISBL(equip) + ISBL(opr)}{Produção Anual} \quad (1)$$

Cada equipamento no processo possui um custo de projeto (ISBL) que será somado a fim de se obter o custo total dos equipamentos usados no processo. O cálculo dos ISBL dos equipamentos pode ser feito somando-se o preço de compra dos equipamentos, conforme Equação 11, multiplicando-se o somatório por um fator experimental. No presente trabalho, foi utilizado o fator de Lang (fL), pois o mesmo é a estimativa simplificada em função do tipo de processamento.

$$ISBL(equip) = f_L \sum I_{Ei} \quad (2)$$

O valor para o fator de Lang depende do tipo de processo usado, e o mesmo pode ser obtido pelo uso das Tabelas 1 e 2, e o valor fL pode ser calculado pela Equação 3 apresentada a seguir.

$$f_L = (1 + f_A)(1 + f_B) \quad (3)$$

fA e fB podem ser obtidos pelas Equações 4 e 5 abaixo.

$$f_A = \sum_1^9 f_i \quad (4)$$

$$f_B = \sum_{10}^{12} f_i \quad (5)$$

Os valores das constantes para o ISBL de cada equipamento dependem do projeto, sendo corrigidos periodicamente pelo índice Marshall & Swift (<http://www.che.com/>).

No caso da destilação reativa, será levado em consideração a coluna de destilação e seus internos, assim como também em consideração o custo de operação e projeto. Os valores calculados para o custo do processo serão divididos pelo valor da produção anual, obtendo-se assim, o custo anualizado total unitário CATU. Já o valor da viabilidade econômica preliminar poderá ser obtido da seguinte relação (Equação 6) dada a seguir:

$$Viabilidade \text{ Econômica} = (1 - CATU) \cdot 100 \quad (6)$$

Tabela 1 - Valor para o fator de Lang A

Fator	Tipo	Valor
f1	Instalação	0,15
f2	Isolamento	0,15
f3	Tubulação	0,75
f4	Fundações	0,10
f5	Edificações	0,07
f6	Estruturas	0,06
f7	Prevenção de incêndios	0,06
f8	Instalações elétricas	0,10
f9	Pintura e limpeza	0,06

Tabela 2 - Valor para o fator de Lang B

Fator	Tipo	Valor
f10	“Overhead” e custo de montagem	0,30
f11	Serviços de engenharia	0,13
f12	Eventuais	0,13

2. METODOLOGIA

O estudo da viabilidade econômica pode ser feito seguindo o método do Custo Anualizado Total Unitário CATU (Santana *et al.*, 2010; Haas, *et al.* 2006). O cálculo é feito a partir das Equações 1 a 6, e resulta em um valor que define a viabilidade do investimento, para valores negativos, há prejuízo e o investimento leva a uma despesa maior que o lucro resultante, para viabilidade igual a zero não há lucro ou prejuízo, para valores superiores a zero há lucro, o lucro é tão maior quanto for o valor da viabilidade econômica preliminar.

Para o processo de produção e biodiesel é necessário considerar, ainda, diversos equipamentos, tais como decantadores, tanques e armazenamento entre outros, o fluxograma sugerido que foi avaliado economicamente está exposto na Figura 1

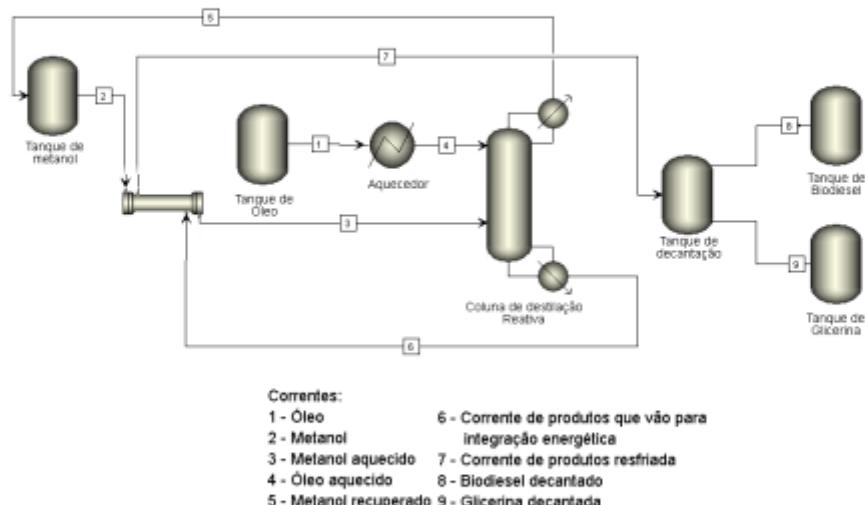
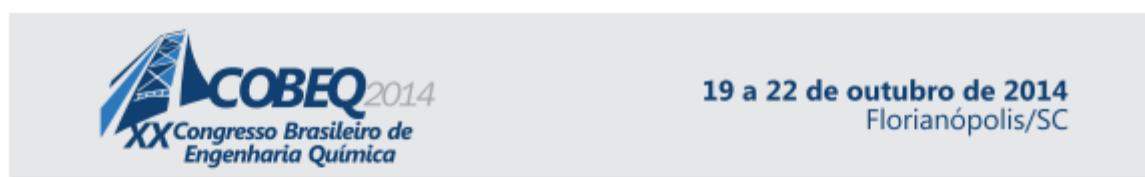


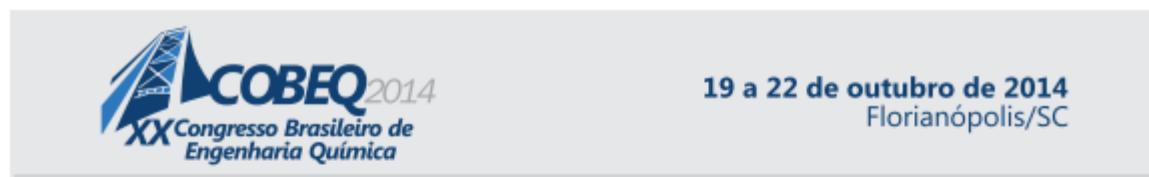
Figura 1: Fluxograma sugerido para a avaliação econômica preliminar.

A Figura 1 expõe um fluxograma simplificado para produção de biodiesel utilizando destilação reativa, onde o metanol e o óleo necessitam ser aquecidos para entrar na coluna com as condições adequadas, a carga térmica para aquecimento do metanol é proveniente de integração energética, sendo que as condições de temperatura impedem que o mesmo possa ser feito com o óleo, por isso o mesmo precisar ser direcionado a um aquecedor, com as correntes 3 e 4 nas condições adequadas, a coluna de destilação reativa processa a conversão em biodiesel, gerando também glicerina como subproduto, a corrente de topo consiste de metanol puro, e pode ser recuperado, já a corrente que contém os produtos, como descrito, é direcionada a um trocador de calor para aquecimento do metanol de alimentação, em seguida segue para um decantador, onde o biodiesel e a glicerina são separados.

Um algoritmo foi desenvolvido em MATLAB® para cálculo da viabilidade econômica, e segue a rotina exposta por Perlingeiro (2011). O cálculo foi feito para uma jornada diária de 8 horas, 5 dias por semana e 52 semanas por ano. No estudo realizado o valor do biodiesel foi obtido a partir do 24º leilão ANP. O preço utilizado nos cálculos dos compostos utilizados no processo estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de insumos e produtos na produção de biodiesel

Composto	Preço médio
Metanol	1,70 R\$ / l
Óleo vegetal	1,70 R\$ / l
Hidróxido de sódio	1,00 R\$ / Kg
Biodiesel	2,396 R\$ / l
Glicerina	0,50 R\$ / l



Foi considerado o preço do dólar como R\$ 2,2357 em 19/04/2014, o estudo foi feito para a segunda condição otimizada da dissertação de Silva (2013), pois apresentou uma configuração onde os equipamentos tem menores dimensões e perda de carga, assim como uma utilização de metanol inferior a primeira condição otimizada, nesta condição se utiliza 100 kg de trioleína (óleo) por hora, assim como 0,5 Kg/h de hidróxido de sódio e 10,87 Kg/h de metanol reagem e 1,42 kg/h saem com a corrente de fundo, totalizando 12,29 kg/h de metanol sendo consumido.

Para cálculo do CATU é necessário se utilizar o índice Marshall e Swift, que no 1º trimestre de 2014 tem valor estimado de 1843,8 segundo a revista chemical engineering. Foram levadas em consideração as dimensões resultantes do dimensionamento realizado por Silva (2013), utilizando o Aspen Plus® para as dimensões que garantiam o tempo de residência necessário. Considerou-se a coluna como sendo de aço inox, os cálculos também consideram custos com revedor, condensador, decantador, tanques de armazenamento e bombas, Sendo a coluna de destilação e o decantador com 0,11 m³ de volume cada, e os 4 tanques de armazenamento com 1,57 m³ cada. O custo com energia elétrica tanto para aquecimento quanto para as bombas também foram levados em consideração, tendo como referência o custo do KWh informado pela ELETROACRE (Companhia Energética do Acre) de R\$ 0,42 KWh em 19/04/2014 pois este é o KWh mais caro do Brasil, utilizando assim o caso mais pessimista possível. O cálculo também leva em consideração o salário associado a um operário trabalhando na operação do equipamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O programa desenvolvido em MATLAB® utiliza as equações de 1 a 6 pelo processo descrito na metodologia. Gerando as seguintes informações:

AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR

PRIMEIRO ANO:

Valor CATU: 1.086

Viabilidade econômica: -8.59

Investimento total: US\$ 96446.80

Custo total com equipamentos: US\$ 24729.95

Custo com coluna: US\$ 1648.55

Custo com revedor: US\$ 50.83

Custo com condensador: US\$ 130.51

Custo com decantador: US\$ 1260.53

Custo com tanques de armazenamento: US\$ 20777.77

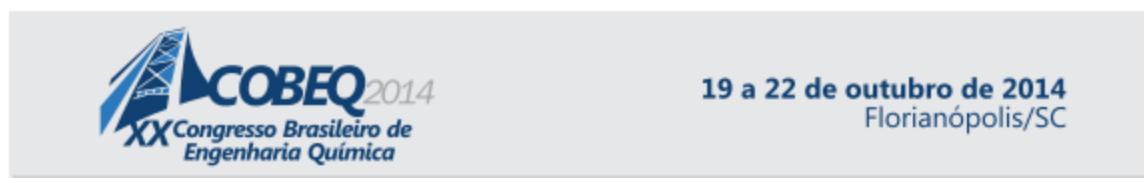
Custo com bombas: US\$ 861.76

Custo anual com energia: US\$ 3323.85

Custo anual com insumos: US\$ 195135.52

Lucro líquido anual: US\$ -24296.07

Lucro líquido anual: R\$ -54318.73



19 a 22 de outubro de 2014
Florianópolis/SC

APÓS O PROCESSO PAGO

Valor CATU: 0.7448

Valor da viabilidade econômica: 25.52

Custo anual com energia: US\$ 3323.85

Custo anual com insumos: US\$ 195135.52

Lucro líquido anual: US\$ 72150.73

Lucro líquido anual: R\$ 161307.39

Os resultados apresentados acima mostram que o processo não é economicamente viável no primeiro ano de operação, pois a viabilidade econômica no primeiro ano é de -8,59 %, entretanto a viabilidade econômica sobe para 25,52 % do segundo ano em diante, mostrando que o processo é economicamente viável do segundo ano em diante. O investimento inicial é de US\$ 96446,48 equivalente a R\$ 215630,00, onde se inclui custo com equipamentos e as correções referentes ao fator de Lang, levando a um lucro líquido anual de US\$ 72150,73 ou equivalente a R\$ 161307,39 no segundo ano, o que compensa o déficit no primeiro ano de R\$ 54318,73, sendo isto para se obter uma conversão em biodiesel acima de 99,9%.

O trabalho de Silva (2013) resulta em uma configuração final na qual se atende a necessidade de purificação dos produtos e conversão necessária para adequar o biodiesel as normas da ANP (Agência nacional do petróleo e biocombustíveis), pois foram reduzidos o tempo de residência e as dimensões da coluna modelada. Perante esta condição mais favorável uma nova avaliação econômica preliminar foi realizada:

AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR

PRIMEIRO ANO:

Valor CATU: 0.9539

Viabilidade econômica: 4.61

Investimento total: US\$ 95940.05

Custo total com equipamentos: US\$ 24600.01

Custo com coluna: US\$ 1518.61

Custo com refervedor: US\$ 50.83

Custo com condensador: US\$ 130.51

Custo com decantador: US\$ 1260.53

Custo com tanques de armazenamento: US\$ 20777.77

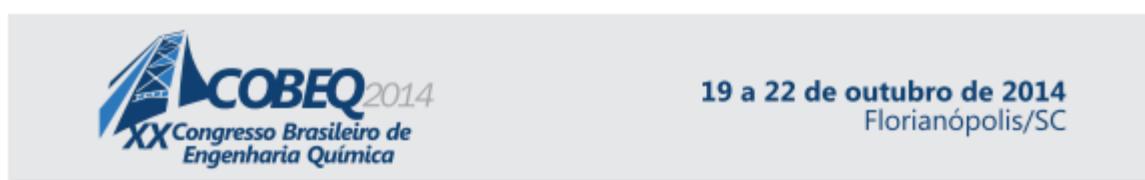
Custo com bombas: US\$ 861.76

Custo anual com energia: US\$ 3776.71

Custo anual com insumos: US\$ 292703.27

Lucro líquido anual: US\$ 19541.63

Lucro líquido anual: R\$ 43689.22



APÓS O PROCESSO PAGO

Valor CATU: 0.7277

Valor da viabilidade econômica: 27.23

Custo anual com energia: US\$ 3776.71

Custo anual com insumos: US\$ 292703.27

Lucro líquido anual: US\$ 115481.68

Lucro líquido anual: R\$ 258182.39

Como é possível observar as condições de operação no configuração final, tem diversas vantagens sobre a condição avaliada anteriormente. Pois apresenta uma condição de menor tempo de residência e maior produtividade, assim é possível produzir mais no mesmo período de tempo (Silva, 2013). O tempo de residência menor reflete no custo de investimento e operação, onde o estudo de viabilidade econômica preliminar, mostra um lucro de R\$ 43689,22 no primeiro ano de operação, quando na verdade se observou na condição anterior um déficit de R\$ -54318,73. A redução do tempo de residência foi obtida pela diminuição do número de pratos, o que levou a uma coluna menor e consequentemente mais barata, custando US\$ 1518,61, em contrapartida a coluna da condição anterior custou US\$ 1648,5, mostrando uma redução de custo e maximização de lucros efetiva.

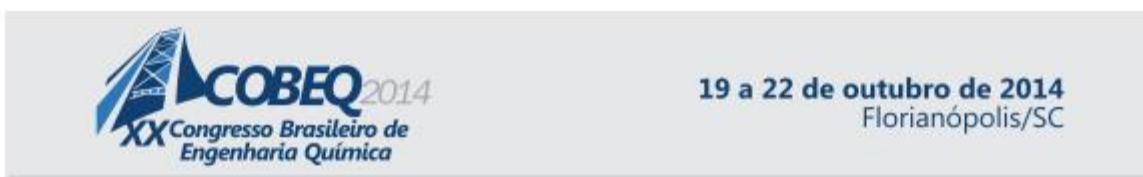
4. CONCLUSÕES

O estudo de viabilidade econômica deste trabalho demonstra que a coluna resultante do segundo planejamento fatorial pode levar a um lucro líquido de R\$ 161307,39 anual após o segundo ano de operação, mesmo sendo uma coluna com dimensões compatíveis com as de uma planta piloto. A coluna resultante do segundo planejamento fatorial mostra uma viabilidade econômica de -8,59 % no primeiro ano, com déficit de R\$ -54318,73, sendo pago no segundo ano de operação com um valor da viabilidade econômica de 25,52 %, e um lucro líquido anual de R\$ 161307,39, mostrando que o processo em questão é rentável, mesmo em pequena escala. As condições resultantes do processo de otimização do trabalho de Silva (2013) levam a uma coluna que gera R\$ 43689,22 como lucro anual no primeiro ano e R\$ 258182,39 do segundo ano em diante, mostrando uma viabilidade econômica maior. Pode-se concluir que o processo de destilação reativa para a produção de biodiesel é viável e economicamente sustentável.

5. REFERÊNCIAS

BEATRIZ A.; ARAÚJO Y. J. K.; LIMA D. P.; Glycerol: a brief history and their application in stereoselective syntheses. **Quím. Nova** vol.34 no.2 São Paulo 2011

DOUGLAS, J.M. Conceptual design of chemical process. **McGraw-Hill**, New York (1987). 1988



19 a 22 de outubro de 2014
Florianópolis/SC

HAAS M. J.; MCALOON A. J.; YEE W. C.; FOGLIA T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource technology**, V97, pp 671 – 678, 2006.

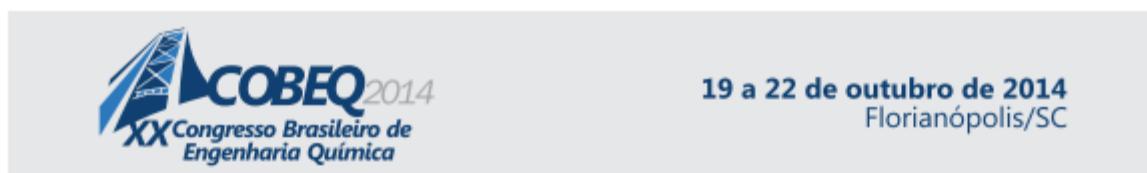
HAPPEL, J.; JORDAN, D.G. Chemical process economics. **Chapman and Hall**, New York, NY. 1958. - 289 p.

PERLINGEIRO, C. A. G. Engenharia de processos, análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos, **Blusher**, Rio de Janeiro, pp 77-90, 2011.

SANT'ANNA A. A.; MEDEIROS J. L.; ARAÚJO O. Q F. Simulação de processamento de gás natural em plataforma off- shore. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005.

SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; DA SILVA, N.; BATISTELLA, C. B.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R.W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. **Chemical engineering research & design**, V88, pp 626 – 632, 2010.

SILVA J. P. Avaliação por planejamento fatorial da produção de biodiesel via destilação reativa Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), **Universidade Federal de Pernambuco**, UFPE. Recife, Pernambuco, 2013.



19 a 22 de outubro de 2014
Florianópolis/SC

SIMULAÇÃO DE PLANTA PILOTO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO ÁLCOOL PROVENIENTE DE MANIPUEIRA

MELO J. C.¹, CAVALCANTI J. V. F. L.², SILVA FÁBIO A. P.², SILVA JOSIVAN P.³ e SOUZA THIBÉRIO P. C.^{2,3}

¹ Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

² Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Engenharia de Alimentos

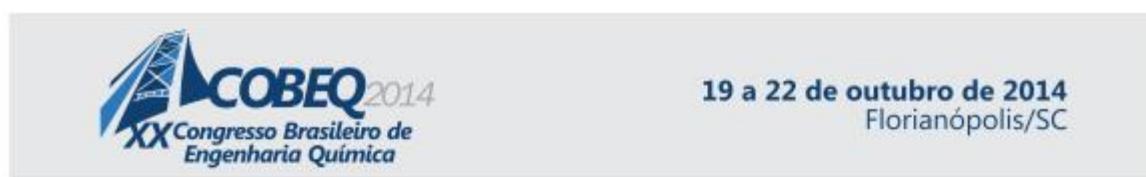
³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: thiberio_souza@hotmail.com

RESUMO – A manipueira é uma água residual da produção de farinha de mandioca com elevada carga poluente e tóxica, que pode degradar cursos d'água e os solos, se não for corretamente descartada. Por outro lado, a produção de farinha é uma importante fonte de renda, sobretudo para pequenos agricultores familiares que, em geral, não têm recursos necessários para tratar esse efluente antes de descartá-lo. Com investimentos da ordem de R\$ 800 mil, a usina da cidade de Lajedo/PE produz etanol para consumo. Este trabalho teve como objetivo simular uma planta piloto para a produção de biodiesel com etanol proveniente da manipueira e óleo de algodão. Foi utilizado o software Aspen para as simulações. Os resultados foram comparados com o biodiesel produzido na usina de Caetés/PE na qual é gerenciada pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE. As simulações mostraram uma conversão de 99% em éster, o que atende ao padrões da ANP (Agência Nacional do Petróleo).

1. INTRODUÇÃO

A manipueira é uma água residuária da produção de farinha de mandioca com elevada carga poluente e tóxica, que pode degradar cursos d'água e os solos, se não for corretamente descartada (APARECIDO et al., 2013) (FÁBIO et al., 2004). Por outro lado, a produção de farinha é uma importante fonte de renda, sobretudo para pequenos agricultores familiares que, em geral, não têm recursos necessários para tratar esse efluente antes de descartá-lo (MACHADO et al., 2009). O estado de Pernambuco possui uma usina piloto destinada a produção de etanol oriundo do efluente hídrico das casas de farinha. A usina, que recebeu investimento de R\$ 800 mil, é o primeiro projeto do Programa Vera (Valorização Energética de Resíduos da Agropecuária e Agroindústria), que tem como objetivo o desenvolvimento tecnológico e a implantação de unidades de aproveitamento de resíduos para produção de energia renovável, especialmente em economias familiares. O principal objetivo da usina é a produção de bioetanol que é destinado a instituições de pesquisa no estado e, após certificação da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP), será utilizado para abastecer os veículos da prefeitura de Lajedo e do governo do estado. A usina produz também biogás, o qual é utilizado para suprir suas próprias necessidades energéticas, e biofertilizante que é empregado na agroindústria da mandioca e no campo experimental da unidade. A usina experimental é um sistema integrado formado



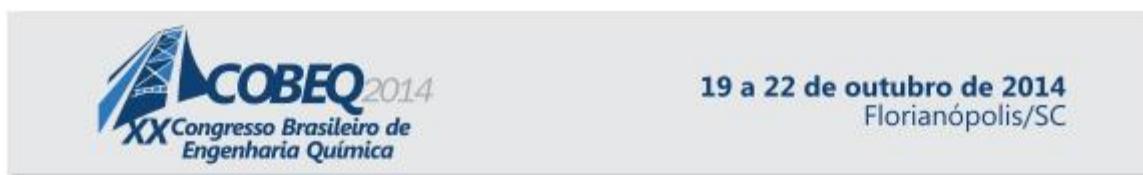
por biodigestores, uma central de utilidades (cogeração) e uma microdestilaria de álcool de maniqueira. A usina cria um sistema de alimentação recíproca no qual os rejeitos da microdestilaria (vinhaça) e a matéria prima excedente (maniqueira) constituirão a massa biodegradável para os digestores, enquanto que o biogás produzido alimentará a central de utilidades que fornecerá energia térmica e elétrica para a microdestilaria. A usina experimental de Lajedo produz anualmente 70.000 litros de bioetanol. Atualmente, a unidade tem capacidade instalada para processar 4,8 milhões de litros de maniqueira por ano, o que corresponde a 20% da produção de farinha do município. Outra vertente deste trabalho está na segunda etapa do processo. A usina de biodiesel localizada na cidade de Caetés/PE. Com a produção de biodiesel fazendo uso da rota etílica a partir do álcool proveniente da usina de Lajedo, o ciclo energético é fechado de forma ecologicamente correta. Este trabalho visou estudar do ponto de vista computacional, um processo produtivo de duas plantas piloto (etanol e biodiesel) integradas utilizando o APEN/HYSYS. Os resultados das simulações foram comparados com os resultados obtidos no processo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente usado no processo é oriundo das casas de farinha da região de Lajedo/PE. A mandioca é processada pelos agricultores que descartam o resíduo no qual é levado para a usina de piloto instalada na cidade. O efluente passa por um processo de hidrólise onde o amido contido no efluente é convertido em açúcares redutores. O processo consiste em uma etapa ácida e uma etapa enzimática para a conversão do amido. Na hidrólise enzimática é utilizado um complexo de enzimas alfa-amilase que fazem a maior parte da transformação. Em seguida, o produto é direcionado para a etapa fermentativa, onde é inserido o fermento (levedura) a fim de se converter os açúcares em álcool. Por fim, o líquido fermentado é enviado para a etapa de destilação onde é separado o etanol. A Figura 1 mostra o processo fermentativo e o processo de destilação. As informações do processo são usadas como dados para a simulação no Aspen® com o objetivo de se otimizar ao máximo a produção de etanol reduzindo assim o gasto de processo secundário (usina de Caetés/PE).



Figura 1: Processo fermentativo (a), colunas de destilação da usina de Lajedo/PE (b).



Com teor alcoólico em torno de 85% em volume, o álcool da usina de Lajedo é direcionado para a usina de Caetés/PE para a produção de biodiesel. A Figura 2 mostra o fluxograma do processo etílico simulado no Aspen®.

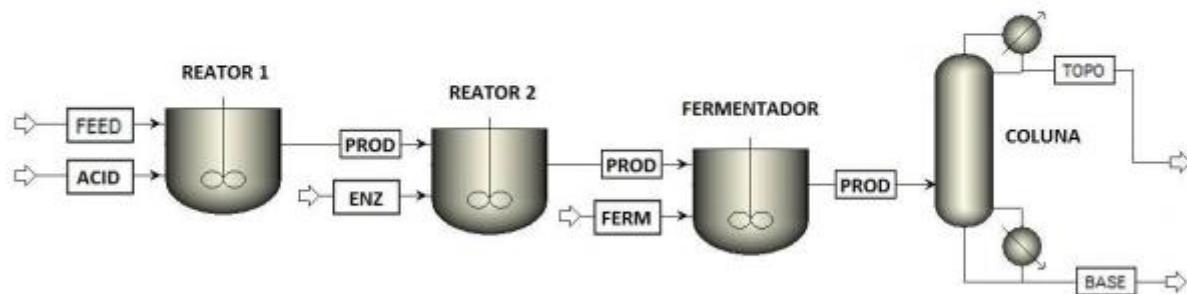


Figura 2: Fluxograma do processo produtivo de etanol da usina de Lajedo/PE.

Em seguida, foi utilizado os dados do processo das instalações industriais da usina de biodiesel de Caetés/PE (Figura 3) para a produção do biocombustível a partir do etanol gerado em Lajedo/PE. As informações coletadas no processo serviram de dados para as simulações no Aspen®.

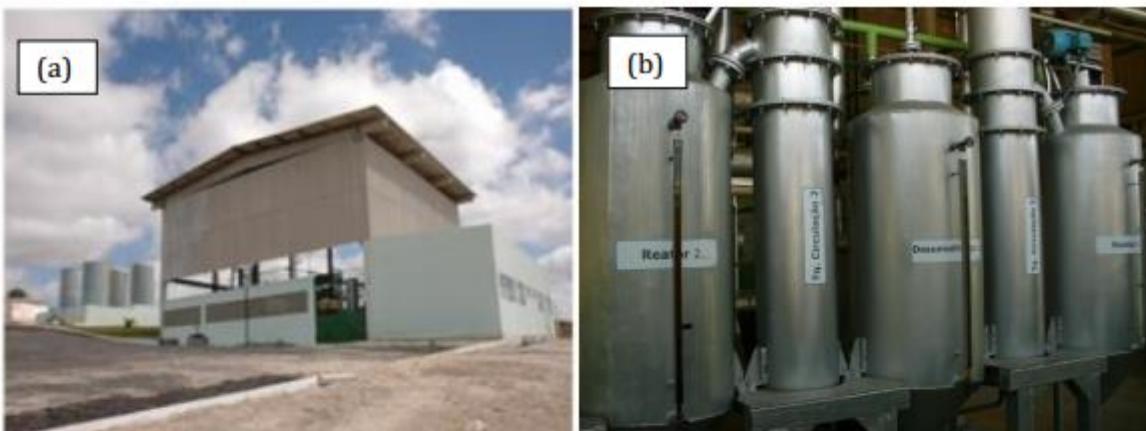
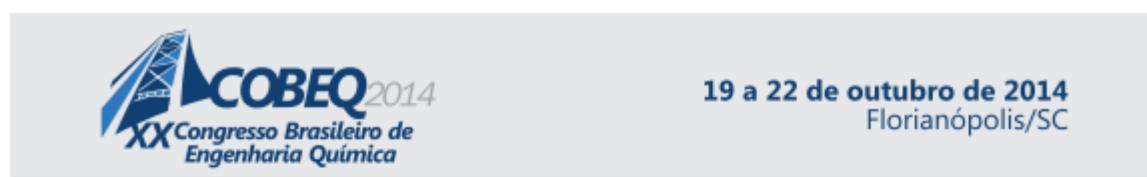


Figura 3: Usina de Biodiesel de Caetés/PE. Reatores de biodiesel (b).

Inicialmente o etanol hidratado oriundo da usina de Lajedo/PE é tratado por destilação extractiva antes de ser direcionado para a etapa de produção de biodiesel a fim de se remover a água contida evitando problemas de reações paralelas como a saponificação. A coluna de extração opera de forma a aproveitar a própria glicerina gerada na usina como solvente. A glicerina possui uma afinidade pela água, extraíndo-a por arraste através da coluna. O etanol, mais leve no processo, é retirado no topo da coluna. Em seguida, o etanol é direcionado para os reatores onde recebe o óleo de algodão e o catalisador (NaOH) para dar início da reação de transesterificação. Após um ciclo de uma batelada (1



hora), o produto reacional é direcionado para um sistema de decantação onde são separados o éster (biodiesel) e a glicerina. A Figura 4 mostra o fluxograma do processo simulado no Aspen®.

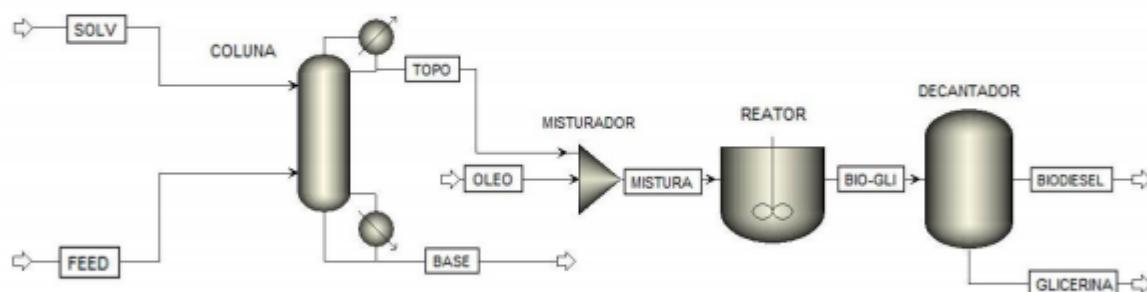


Figura 4: Fluxograma do processo para produção de biodiesel a partir do etanol de manjueira.

Os resultados das simulações foram comparados com os resultados obtidos nos processos.

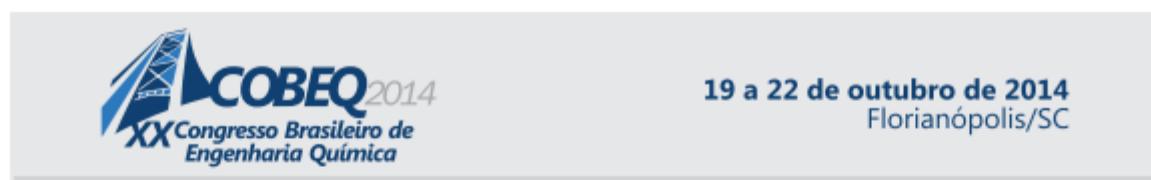
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O software de uso comercial Aspen Plus® User Interface® da Aspen Tech® é uma ferramenta de modelagem de processo apropriada para o projeto conceitual, otimização e monitoramento do desempenho para a indústria química. Neste trabalho este simulador foi de fundamental importância, pois com o desenvolvimento do fluxograma da Figura 4 foi possível obter diversas informações importantes sobre a produção de biodiesel utilizando álcool da manjueira.

O trabalho partiu do álcool obtido na usina de Lajeto/PE. O teor de etanol conseguido experimentalmente na usina foi de 85,6%. A simulação do processo mostrou um resultado de 86,3% para o mesmo de álcool. O álcool obtido na usina foi enviado para a usina de Caetés/PE a fim de se purificá-lo através de destilação extractiva a ponto de ser usado na produção de biodiesel.

A coluna de destilação/extracção é responsável pela purificação do álcool produzido pela fermentação do efluente da manjueira. A coluna simulada tem 31 estágios de equilíbrio, onde a glicerina (solvante) foi alimentada no 2º estágio da coluna (Top/Down), contando de cima para baixo na coluna, e a manjueira fermentada foi alimentada no 19º estágio.

Os resultados do perfil de concentração na coluna obtido pela simulação podem ser vistos na Figura 5. Nesta figura é possível observar como a concentração de cada componente da mistura varia ao longo da coluna. No estágio 1 (condensador do tipo total) é possível observar que a concentração de etanol é alta chegando a 98,3% mássico (vide Tabela 1). A extração de etanol na coluna chegou a ser de 13,3% uma vez que o álcool de manjueira possuía um teor de 85%. Ao longo da coluna, pode-se observar o aumento da concentração de glicerina e da água, quando estes se aproximam da corrente de



fund. Isto se dá devido ao arraste da água pela glicerina. No estágio 19, existe uma variação no fluxo interno da coluna em função da corrente de alimentação da manipueira. No fundo da coluna, pode-se observar a queda brusca na concentração de álcool no refervedor (tipo parcial) devido ao aumento de temperatura o composto mais volátil (etanol).

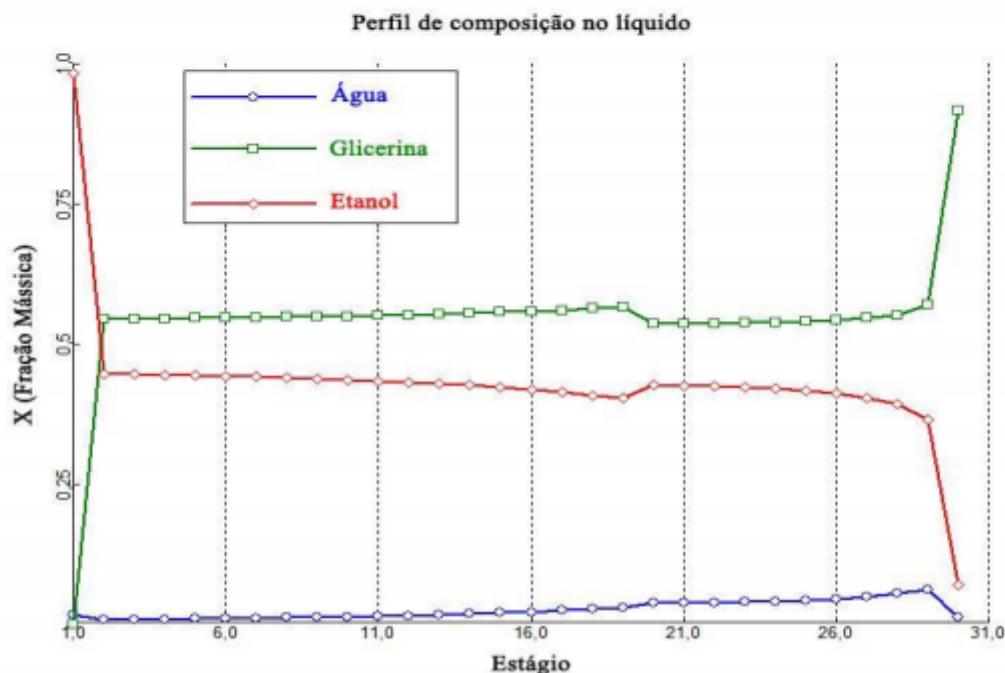


Figura 5: Perfil de concentração dos componentes ao longo da coluna de destilação/extracção.

A Tabela 1 mostra as informações referentes as correntes de entrada e saída do processo de destilação extractiva. Como vazão de trabalho, foi escolhido um fluxo de glicerina e de álcool de manipueira na coluna de 1.000 Kg/h e 100 Kg/h respectivamente. A temperatura na base da coluna foi de 119,096°C e a temperatura no condensador de 78,199°C para se obter um melhor nível de operação. Além destas condições foi necessária uma razão de reciclo alta para melhorar a pureza do etanol.

Com o resultado foi possível eliminar 99,8% d'água da manipueira pela corrente de fundo da coluna de extração, levando a uma fração mássica de 99,8% em etanol na corrente de topo, proveniente do condensador.

Partindo desta matéria prima (efluente de manipueira) a usina experimental de Caetés, no interior do estado de Pernambuco, consegue obter um biodiesel com 98% em éster, utilizando 3 reatores paralelos que operam em regime de batelada. O tempo de residência trabalhado foi de 1 hora e 30 minutos a uma temperatura de 60°C.

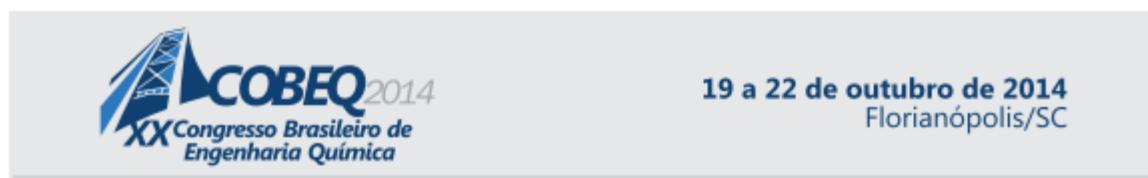


Tabela 1: Condições das correntes materiais do processo.

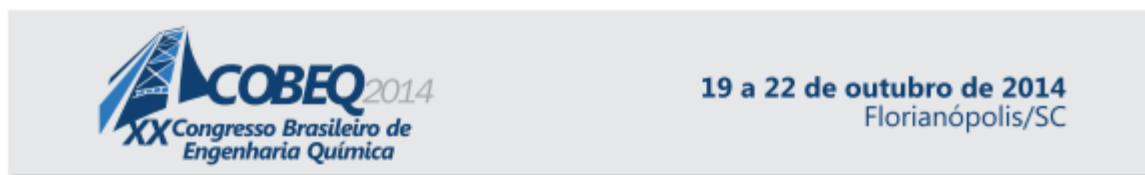
	Base (referv.)	Manipueira	Glicerina	Topo (cond.)
Temperature (°C)	119,096763	70	90	78,1992679
Pressão (bar)	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
Fluxo mássico (kg/hr)	1092,00001	100	1000	7,99999948
Fluxo volumétrico (cum/hr)	0,94775368	0,12975761	0,81953018	0,01086045
Enthalpy Gcal/hr	-1,8400208	-0,1757231	-1,6972852	-0,0115283
Fluxo mássico (kg/hr)				
Água	14,8647511	15	0	0,13524897
Glicerol	999,999298	0	1000	0,00071197
Etanol	77,1359565	85	0	7,86403854
Fração Mássica				
Água	0,0136124	0,15	0	0,01690612
Glicerol	0,91575027	0	1	8,90E-05
Etanol	0,07063732	0,85	0	0,98300488
Fluxo volumétrico líquida (cum/hr)				
Água	0,01489339	0,0150289	0	0,0001355
Glicerol	0,7948626	0	0,79486316	5,66E-07
Etanol	0,09740178	0,10733194	0	0,00993014
Fração volumétrica líquida				
Água	0,01641765	0,12282449	0	0,01346181
Glicerol	0,87621207	0	1	5,62E-05
Etanol	0,10737028	0,87717551	0	0,98648197

Por fim, foi possível comparar os resultados da simulação com os resultados obtidos na usina. Os resultados simulado e o experimental podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2: Valores obtidos para os resultados reais e simulados.

	Usina de Lajedo (real)	Usina de Lajedo (simulado)	Usina de Caetés (real)	Usina de Caetés (simulado)
Etanol (Volume)	85,6%	86,3%	97,3%	98,3%
Biodiesel (Conversão)	---	---	98,6%	99,1%

É possível observar que os resultados da simulação representam bem o processo industrial uma vez que estão muito próximos dos resultados experimentais obtidos na indústria validando assim o trabalho de simulação.



4. CONCLUSÃO

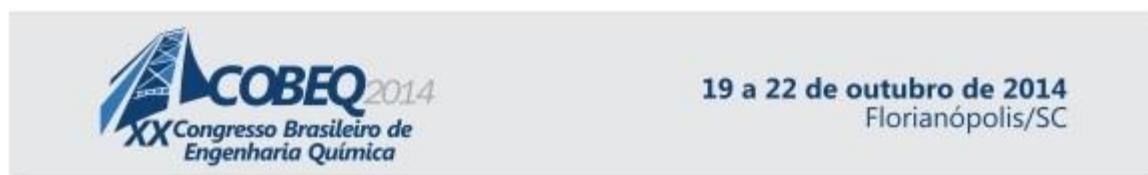
O presente trabalho propõe alternativas de uso de rejeitos industriais como o efluente da manipueira e a glicerina proveniente do biodiesel. Estas substâncias, que seriam prejudiciais ao meio ambiente, podem ser reutilizadas no processo de produção de biodiesel, levando a produtos de maior valor agregado. As simulações obtidas por este trabalho mostram que o efluente da manipueira pode ser utilizado para a produção de etanol, partindo de um processo de hidrólise e posteriormente uma fermentação, obtendo-se como produto um álcool com 85% em massa de etanol. O álcool produzido pela usina sofrer um processo de destilação-extrativa junto com a glicerina, que também é um coproduto na produção do biodiesel. Com este processo é possível produzir etanol com 98,3% de pureza em massa permitindo a sua utilização no processo de produção de biodiesel. Com o etanol produzido, é possível obter um biodiesel com teor de éster de 98%, o que atende as especificações estipuladas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis). De forma geral é possível concluir que a simulação representa bem o processo real, e que o efluente da manipueira pode ser utilizado na produção de etanol e posteriormente na produção de biodiesel, gerando um combustível mais verde e renovável.

5. REFERÊNCIAS

APARECIDO ALMEIDA CONCEIÇÃO, ANGRA PAULA BONFIM RÊGO, HUGO SANTANA, INGRID TEIXEIRA, AMANDA GILVANI CORDEIRO MATIAS, Tratamento de efluentes resultantes do processamento da mandioca e seus principais usos, Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade | vol.4 n.2 | jul/dez 2013.

FÁBIO MARQUES APRILE, ANTÔNIO HELDER PARENTE, MARC BOUVY, Análise dos resíduos industriais do processamento da farinha de mandioca na bacia do rio tapacurá (pernambuco – brasil), bioikos, puc-campinas, 18 (1): 63-69, 2004.

MACHADO, ANA MERCEDES CORRÊA, PEDROTTI, ALCEU.PERSPECTIVA, Energética para Pequenas Unidades Fabris: Casas de Farinha do Município de Campo do Brito – Sergipe, Resumos do VI CBA e II CLAA, Rev. Bras. De Agroecologia/nov. 2009 Vol. 4 No. 2



19 a 22 de outubro de 2014
Florianópolis/SC

ANÁLISE FOTOMÉTRICA DA CONCENTRAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO RGB/LDR COMO MATERIAIS DE BAIXO CUSTO

SILVA JOSIVAN P.², FREITAS LUIS F.², LIRA CINTHYA P. G.², SIVA J. MARCOS F.² e SOUZA THIBÉRIO P. C.^{1,2}

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Engenharia de Alimentos

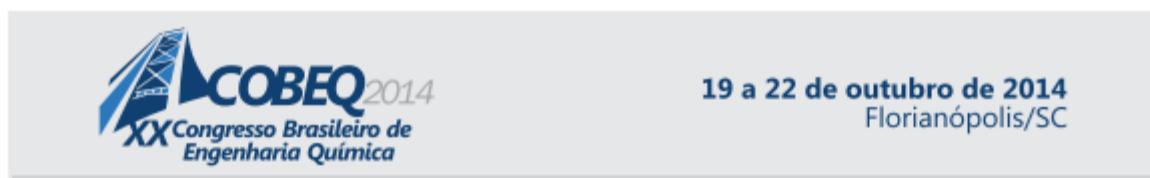
² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: thiberio_souza@hotmail.com

RESUMO – Os diodos emissores de luz (LED) Red-Green-Blue (RGB) têm proporcionado muitas vantagens quando utilizados em instrumentação óptica, especialmente para espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS. Já os Light Dependent Resistor (LDR) são componentes eletrônicos passivos do tipo resistor variável, cuja resistência varia conforme a intensidade da luz (iluminamento) que incide sobre eles. Os fotômetros simples, portáteis e de baixo custo, que empregam LED/RGB como fonte de radiação e LDR como receptor, têm sido desenvolvidos e usados em diversas aplicações analíticas no meio científico. Neste trabalho foi desenvolvido um fotômetro baseado em um RGB e LDR ligados a um microcontrolador do tipo ATMEGA8-16PC da Atmel para processamento dos dados com finalidade de analisar amostras de concentrações diferentes de biodiesel a baixo custo. Os resultados obtidos foram excelentes visto que foi possível identificar as faixas de concentração para amostras de 5% até 99%.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser utilizado como um substituto do diesel. O biodiesel pode ser produzido por transesterificação de um óleo ou gordura junto a um álcool como metanol ou etanol, sendo metanol o mais utilizado. Sheehan et al. (1998) citam diversas vantagens do biodiesel sobre o diesel convencional. Tais vantagens estão em reduzir a dependência de petróleo (o biodiesel pode ser produzido em território nacional com menor demanda de importação de petróleo, podendo ser utilizado diretamente nos motores a diesel), não ser limitado assim como os combustíveis fosseis (com reservas limitadas de combustíveis fosseis como carvão, petróleo e gás natural, futuramente pode-se haver uma elevação excessiva nos preços desses combustíveis, devido à baixa oferta e alta demanda sendo que o biodiesel não apresenta essa limitação), reduz a emissão de poluentes perigosos para a saúde, pois com a utilização do biodiesel no lugar do diesel há uma redução significativa na emissão de materiais particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos, óxidos sulfurosos (SO_x), óxidos nitrosos (NO_x), entre outros. Outra vantagem está no fato de ser biodegradável e de possuir baixa toxicidade, pois os ésteres resultantes da reação de transesterificação se degradam e apresentam um risco à saúde humana inferior ao diesel convencional. Por fim podemos citar a importância da economia interna



diminuindo a importação de petróleo, assim como incentivando o crescimento econômico nacional Sheehan et al. (1998).

O próximo passo é conseguir produzir um biodiesel economicamente competitivo com o diesel fóssil em um processo a nível industrial (FESTEL, 2008). Para isso, é necessário o barateamento da tecnologia destinada à produção de biodiesel. Logo, é interessante o uso de técnicas capazes de analisar o teor de biodiesel em amostras a fim de se garantir um combustível com as especificações da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP). Uma das técnicas amplamente estudada para a determinação do teor de éster em amostras de biodiesel é a espectroscopia na região do visível (MARCO et al., 2006). Por outro lado esta técnica necessita e mão de obra especializada além do uso de instrumentos apropriados. Os equipamentos mais usados são o fotômetro e o espectrofotômetro. Estes equipamentos, apesar de usarem uma técnica simples, são de custo expressivo. Contudo, existe cada vez mais, o uso de tecnologias alternativas capazes de desempenhar esta função a custo muito reduzido. Entre elas está o de poder confeccionar um próprio fotômetro com materiais simples como LED's (light-emitting diode) e LDR's (Light Dependent Resistor) (FÁBIO, 2010). O uso desses materiais direcionados para a análise de combustíveis tem crescido muito nos últimos anos com várias publicações em periódicos.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um fotômetro UV-Visível de baixo custo com tecnologia embarcada e software próprio para medir teor de éster produzido em amostras de biodiesel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a montagem do equipamento, foi utilizado como componentes principais um *Light Emitting Diode* como fonte de emissão de luz na faixa do visível uma vez que é possível modular os comprimentos de onda emitidos, um *Light Dependent Resistor* como detector de luminosidade e um microcontrolador do tipo ATMEGA8-16PC para o processamento das informações e varredura do processo mostrado na Figura 1.

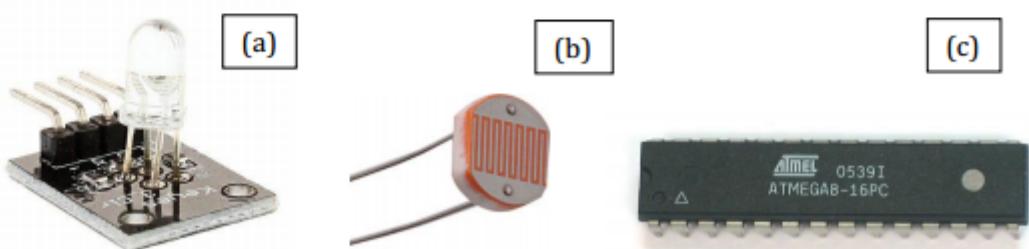
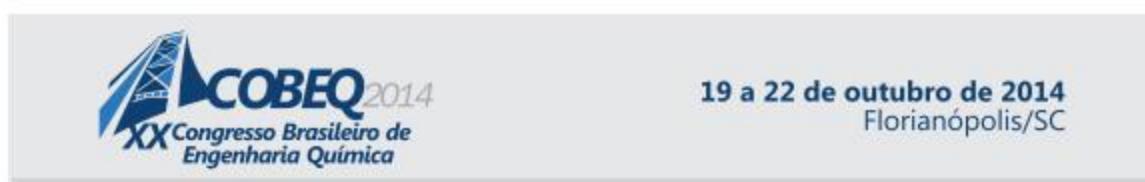


Figura 1 – Componentes Light Emitting Diode LED/RGB (a), Light Dependent Resistor LDR (b) e Microcontrolador ATMEGA8-16PC (c).

Para a construção do corpo do equipamento, foi utilizado uma caixa plástica com tampa de



encaixe na qual foram pintados com tinta preta fosco a fim de se evitar a interferência luminosa provocada tanto pelo meio externo quanto por reflexão interna do próprio equipamento (Figura 2-a). Foi desenvolvido uma porta de acesso para a introdução da cubeta com as amostras (Figura 2-b) de forma que possa ser usado o equipamento continuamente, bastando apenas retirar ou inserir a cubeta.

Todos os componentes foram montados na estrutura conforme visto na Figura 2-c e Figura 2-d.

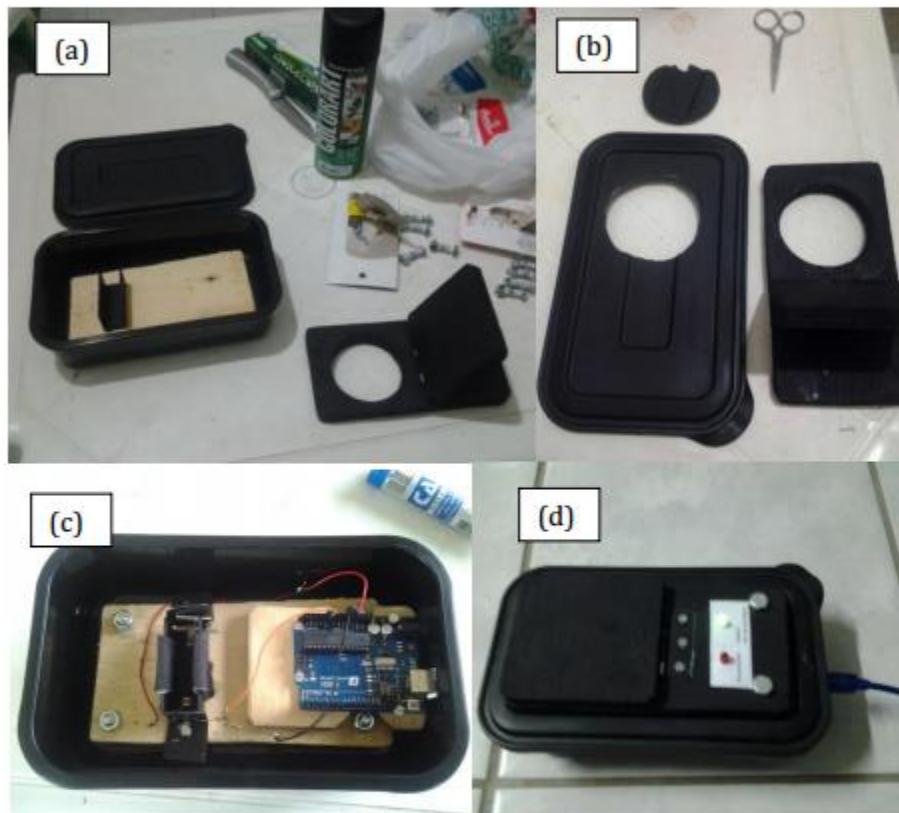
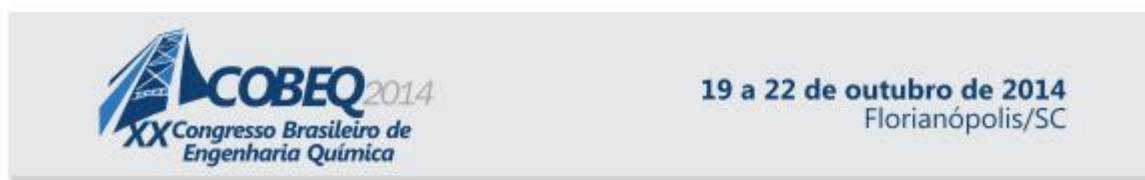


Figura 2 – Montagem do Fotômetro com pintura preto fosco (a), Porta de acesso à cubeta (b), montagem dos componentes internos (c) e vista do equipamento finalizado (d).

Em seguida, foi desenvolvido um algoritmo (linguagem C) capaz de realizar a varredura dos comprimentos de onda na região do visível. Procurou-se varrer a faixa que vai do Violeta à região do Vermelho. O algoritmo modula a intensidade do *Light Emitting Diode – Red Green Blue* fazendo com que o mesmo emita energia no comprimento de onda pré-estabelecido para a análise dos resultados.

Também é possível medir os dados lidos pelo *Light Dependent Resistor* onde os quais são enviados através de comunicação USB para um computador pessoal. O programa foi compilado e salvo no microcontrolador do equipamento deixando automático todo o processo de análise das amostras sendo apenas necessário ligar o fotômetro a um computador pessoal.



O valor pago para desenvolver o equipamento foi de R\$ 85,60 incluindo todos os componentes, corpo físico e materiais de apoio a confecção do fotômetro. Os gastos do projeto estão muito além do custo médio de um equipamento comercial orçado em R\$ 3.354,36.

Em seguida, foi necessário realizar a calibração do equipamento. Para isso, o fotômetro em operação foi ligado a um notebook como pode ser visto na Figura 3-a. A Figura 3-b mostra a varredura dos espectros realizada pelo algoritmo na qual será tratada com uma programação específica para os comprimentos de onda lidos pelo instrumento.



Figura 3 – Fotômetro ligado a um notebook (a). Varredura dos sinais (b).

O Script para análise do resultado do fotômetro foi desenvolvido em MATLAB®. O resultado da concentração é obtido através de ajustes polinomiais de sexta ordem onde cada faixa de cor gera uma curva de intensidade do sinal versus concentração. Para se gerar dados confiáveis, foram obtidas várias amostras padrão com teores de éster conhecidos variando de 5% até 100%. As amostras foram obtidas pela usina de biodiesel de Caetés/PE administrada pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE. Para a calibração do equipamento, o script gera um polinômio para cada comprimento de onda gerado pelas amostras conhecidas, que é tratado como o padrão, como visto na Figura 4. Para cada nível de energia absorvido, o programa verifica qual o comprimento de onda mais significativo fazendo assim o melhor ajuste. Com isso, o programa consegue ser calibrado em função de amostras conhecida e obtidas em laboratório.

Para analisar uma amostra desconhecida o script procura qual a concentração que tem o mesmo sinal de saída da amostra, resolvendo uma equação polinomial de 3º grau, onde apenas uma das 3 soluções é dada como correta. A solução correta é a que não apresenta parte imaginária e que se encontra na faixa de concentração dos padrões conhecidos obtidos em laboratório. Com isso o Script demonstra a concentração estimada da amostra desconhecida plotando um gráfico de superfície.

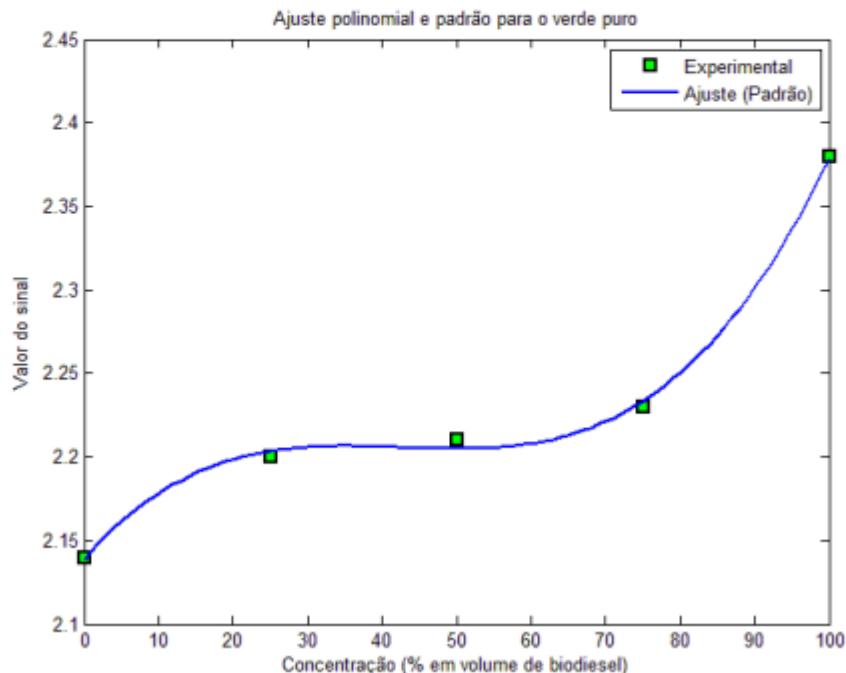
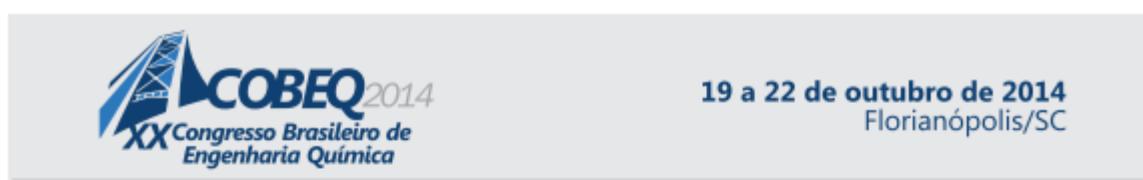


Figura 4 – Curva do ajuste padrão para as concentrações de biodiesel em função do sinal.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi calculado o valor da absorbância para as concentrações de biodiesel em uma faixa de comprimento de onda de 400 nm até 670 nm (Figura 5). A Tabela 1 mostra os valores da absorbância para a faixa de concentração de biodiesel de 5% até 50% na região do visível.

Tabela1: Absorbância das concentrações de biodiesel de 5% até 50% para a faixa do visível.

Comprimento de Onda	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%
400 nm	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,06	-0,05	-0,06	-0,07	-0,05
410 nm	-0,06	-0,06	-0,07	-0,06	-0,06	-0,08	-0,06	-0,08	-0,09	-0,06
430 nm	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,08	-0,05	-0,07	-0,09	-0,05
440 nm	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	-0,04	0,02	-0,01	-0,03	0,01
500 nm	0,20	0,17	0,16	0,16	0,15	0,03	0,13	0,11	0,13	0,12
520 nm	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	0,01	0,04	0,04	0,01	0,05
580 nm	0,01	0,00	0,00	-0,01	0,00	-0,02	0,00	-0,01	-0,03	0,00
590 nm	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,04	-0,05	-0,06	-0,04
650 nm	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,06	-0,07	-0,04
700 nm	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,04	-0,05	-0,06	-0,04

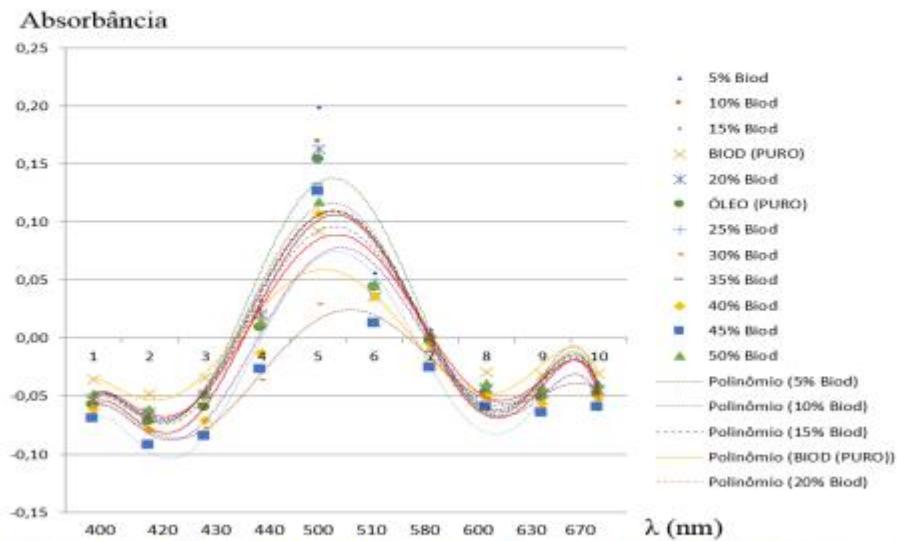
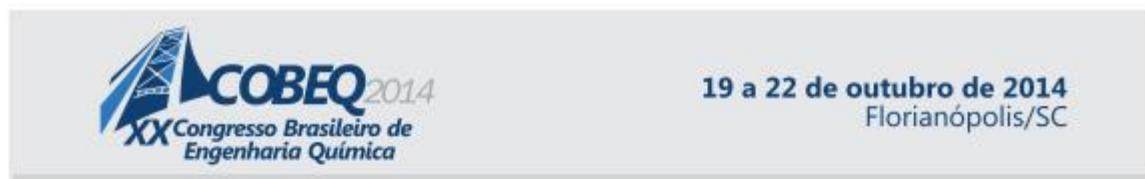


Figura 5 – Absorbância das concentrações de biodiesel pelo comprimento de onda.

Em seguida, foi possível plotar um gráfico de resposta da intensidade do sinal gerado pelo fotômetro em função da concentração de biodiesel e do comprimento de onda associado como visto na Figura 6 a seguir.

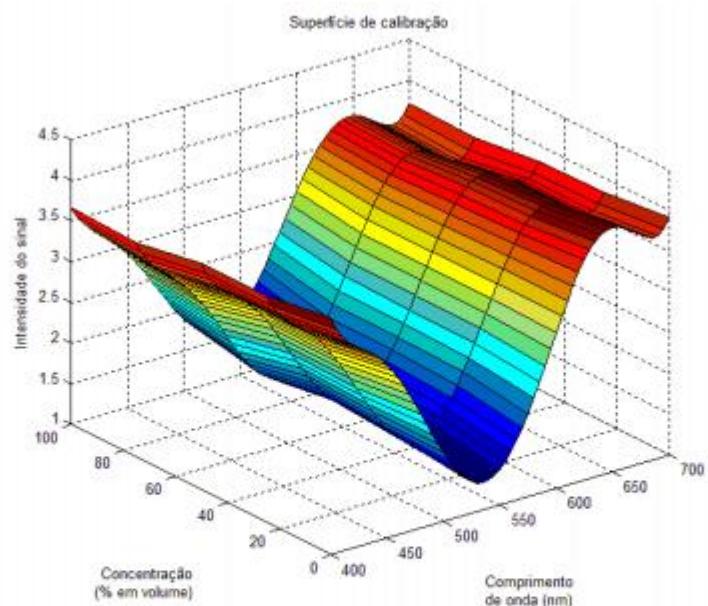
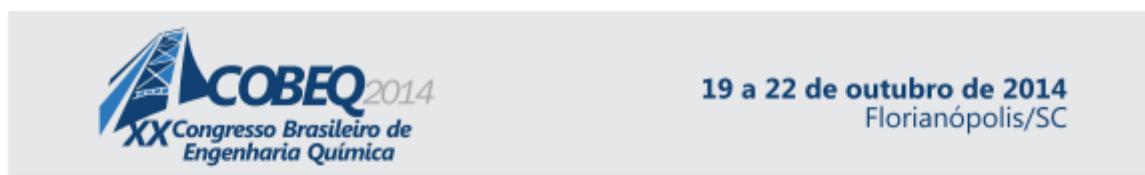


Figura 6 – Gráfico de resposta para a intensidade do sinal em função da concentração de biodiesel e do comprimento de onda.



Foram realizados testes nas amostras de biodiesel fornecidas pela usina de Caetés/PE. As amostras foram separadas pelo teor de éster conhecido. Os resultados da fração, em volume, de biodiesel contido nas amostras podem ser vistos na Tabela 2 mostrada a seguir.

Tabela 2: Resultado das concentrações de Biodiesel nas amostras preparadas em laboratório e analisadas pelo fotômetro.

Análise	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Laboratório	25,0%	50,0%	75,0%	100,0%
Fotômetro	26,3%	51,4%	74,5%	99,1%

4. CONCLUSÃO

O resultado obtido pelo fotômetro desenvolvido pelo grupo de simulação de processos da Universidade Federal de Pernambuco foi bastante satisfatório, uma vez que as concentrações de biodiesel lidas pelo instrumento condizem com os resultados obtidos em laboratório. A precisão do equipamento ficou na ordem de 2,6%, o que o torna aplicável para medir níveis de éster. Com um custo de montagem orçado em cerca de 2,5% do valor de um instrumento comercial, o fotômetro para analisar concentração de biodiesel sugerido neste trabalho atende as necessidades de um equipamento de baixo custo sendo acessível a qualquer pessoa.

5. REFERÊNCIAS

FESTEL G. W., Biofuels - Economic aspects, Chemical Engineering & Technology, V. 31, Issue: 5, pp. 715-720, 2008.

FÁBIO ALEXANDRE COSTA MOTA, desenvolvimento de um fotômetro com fins didáticos, Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Ciências Exatas, Programa de pós-graduação em química, dissertação, manaus, 2010.

MARCO A. M. SOUTO, MARINA M. OKADA, ISAURA A. OKADA, SÉRGIO, DOVIDAUSKAS. A determinação de nitrato em águas por espectrofotometria UV: usos e precauções. Rev Inst Adolfo Lutz, 65(1):66-70, 2006.

SHEEHAN J.; CAMOBRECO V.; DUFFIELD J.; GRABOSKI M.; SHAPOURI H. life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus. U.S. department of energy's office of fuels development, 1998.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES INTERNAS DE UMA
COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL

AUTORES:

Josivan Pedro da silva¹, Ronaldy José Miller Cavalcanti Lima da Silva¹, Thibério Pinho Costa Souza¹,
José Marcos Francisco da Silva¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-28 ANP, Josivan_silva@hotmail.com, ¹Departamento de Engenharia Química, Centro de
Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

**ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES
INTERNAS DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Abstract

Biodiesel is one of the most important alternatives to diesel fuel, it is a clean fuel that causes less pollution than petroleum diesel. To produce biodiesel by the conventional process, a biodiesel plant requires at least one reactor and one distillation column. This work focuses on a feasibility study using reactive distillation (RD), the combination of a reactor with a distillation column into a single unit to produce biodiesel, using the DR is possible to reduce the excessive amount of alcohol used in the current feeding to a near stoichiometric proportion with respect to the oil. This means that less energy is required reducing the effort and the size of equipment needed, including the subsequent process of purification of biodiesel. Using the simulator Aspen Plus® to analyse conditions in literature that approximate to the stoichiometry, maximizing conversion and minimizing the amount of alcohol together with the products, optimizing the hydraulic conditions of the column. It can be concluded that using the DR process is efficient and sustainable.

Introdução

O biodiesel é um combustível renovável, que pode ser utilizado como um substituto do diesel, o biodiesel pode ser produzido por transesterificação de um óleo ou gordura, junto a um álcool como metanol ou etanol, sendo metanol o mais utilizado.

Sheehan et al. (1998) cita diversas vantagens do biodiesel sobre o diesel convencional:

- Reduz a dependência de petróleo: O biodiesel pode ser produzido em território nacional com menor demanda de importação de petróleo, podendo ser utilizado diretamente nos motores a diesel.
- Não é limitado assim como os combustíveis fosseis: Com reservas limitadas de combustíveis fosseis como carvão, petróleo e gás natural, futuramente pode-se haver uma elevação excessiva nos preços desses combustíveis, devido a baixa oferta e alta demanda. O biodiesel não apresenta essa limitação.
- Reduz a emissão de poluentes perigosos para a saúde: Com a utilização do biodiesel no lugar do diesel há uma redução significativa na emissão de materiais particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos, óxidos sulfurosos (SOx), óxidos nitrosos (NOx), entre outros.
- Biodegradável e de baixa toxicidade: Os ésteres resultantes da reação de transesterificação são biodegradáveis e apresentam um risco a saúde humana inferior ao diesel convencional.
- Beneficia a economia interna: Diminui a importação de petróleo, assim como incentiva o crescimento econômico nacional.

O objetivo desta pesquisa foi explorar uma tecnologia de produção de biodiesel economicamente viável. A técnica de destilação reativa (DR), que é uma operação química que reúne em uma unidade reações químicas e separação em um mesmo processo, e permite não só a alta conversão dos ésteres assim como também a concentração e separação do produto (biodiesel) em um único equipamento. O uso de álcool também pode ser drasticamente reduzido, porém uma alta relação álcool óleo pode ser obtida localmente na zona de reação da coluna de DR, por refluxo. Isso garante

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

uma alta conversão, a recuperação do álcool é feita na coluna de DR, o que reduz o custo com equipamentos e o custo operacional. Combinando o excesso de álcool na zona de reação com uma alta temperatura de funcionamento, é possível obter uma alta produtividade e um tempo de residência menor que o processo convencional. Um esquema do processo pode ser visto na Figura 1.

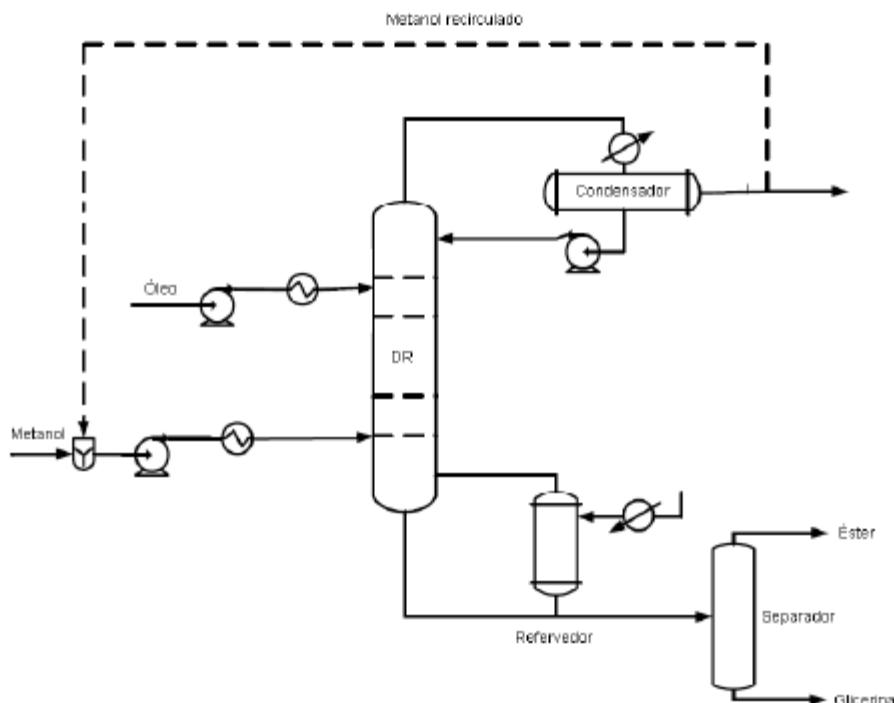


Figura 1: Diagramas do processo de destilação reativa para a produção de biodiesel, adaptado de Mueanmas et al. (2010).

He (2006) cita três vantagens principais da destilação reativa sobre o processo tradicional:

1. Colunas de DR têm um tempo reduzido de reação e alta produtividade por unidade o que é interessante para o desenvolvimento de unidades de produção comercial.
2. Colunas de DR requerem um menor excesso de álcool, o que reduz o esforço com recuperação de álcool e reduz o custo operacional consideravelmente.
3. Colunas de DR são compactas e o sistema de recuperação é reduzido em três vezes, reduzindo significativamente o custo inicial.

Observando as vantagens da Destilação reativa para a produção de biodiesel, o presente trabalho tem como principal objetivo simular computacionalmente a produção de biodiesel em colunas de destilação reativa, utilizando o Aspen Plus® User Interface®, para realizar uma análise de dimensionamento para avaliar em que condições hidráulicas as simulações podem ser avaliadas experimentalmente, e que tipo de condição operacional pode reduzir os custos com equipamentos. Os resultados obtidos nestas simulações podem ser úteis para o desenvolvimento de processos de produção de biodiesel que utilizem colunas de destilação reativa, mostrando que o processo de DR é eficiente e sustentável.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Metodologia

A simulação computacional foi desenvolvida para descrever a produção de biodiesel utilizando uma coluna de destilação reativa para realizar a transesterificação de trioleína e metanol. Para isso, as simulações foram executadas no Aspen Plus® User Interface® 7.2, um programa comercial de simulação de processos químicos, o fluxograma inicial do processo está representado na Figura 2, a seguir:

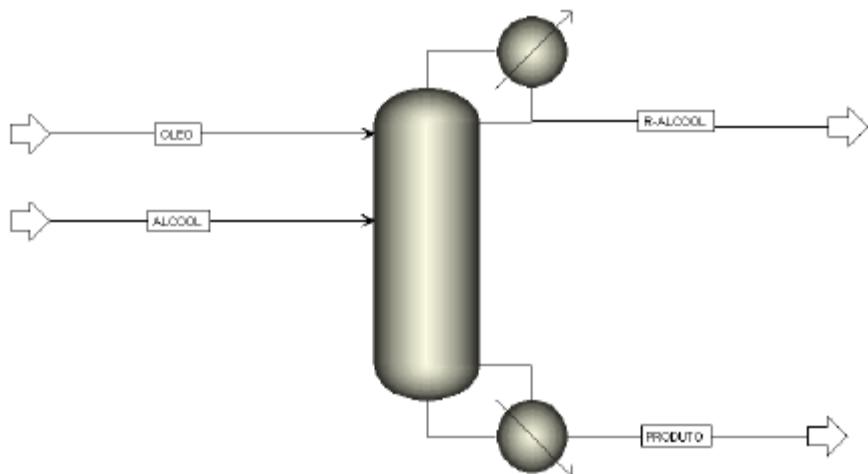


Figura 2: Fluxograma no Aspen Plus® do processo de produção de biodiesel por destilação reativa.

O modelo utilizado para simular termodinamicamente o equilíbrio vapor-liquido- líquido foi o modelo UNIFAC Dortmund como recomendado por Kuramochi et al. (2009). Hidróxido de sódio foi utilizado como o catalisador homogêneo da reação, sendo alimentado no topo da coluna junto ao refluxo, na proporção de 0,5% em massa com relação ao óleo. Mais detalhes estão expostos no trabalho de Silva (2013). A reação de saponificação foi assumida como sendo insignificante. A cinética utilizada foi descrita por Melo et al. (2007). O número total de estágios na coluna foi de 20 (incluindo condensador e revedor). A pressão no topo da coluna foi fixada como sendo de 1 atm e a queda de pressão em cada fase foi assumido como sendo 10^{-2} atm, pois segundo Luyben e William (1992) a queda de pressão por prato, de forma geral, tem ordem de grandeza igual a 10^{-1} psi ou aproximadamente 10^{-2} atm. Reproduzindo as configurações encontradas por Silva (2013).

Silva (2013) obteve um conjunto de condições operacionais que tornaram o processo mais atrativo economicamente.

A análise hidráulica foi realizada utilizando as ferramentas de dimensionamento oferecidas pelo Aspen Plus® User Interface®. Nas opções de simulação de uma coluna de destilação é possível observar as abas “Tray sizing” e “Tray rating”, nelas é possível especificar um número mínimo de informações para que o programa gere resultados de dimensionamento, no caso exposto aqui foi especificado o espaçamento entre pratos, o percentual da vazão de inundação e a fração da área do prato destinada ao vertedouro. Resultando em informações como diâmetro estimado, fração morta do prato, velocidade lateral de escoamento e queda de pressão na coluna.

As condições otimizadas encontradas no primeiro planejamento fatorial estão adicionadas as condições hidráulicas e resumidas nas Tabelas 19 e 22 da dissertação de Silva (2013).

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Sobre as condições hidráulicas definidas, se escolheu 15 cm de espaçamento entre pratos, pois na literatura o valor indicado é de 60 cm, pois este diâmetro permite a entrada de funcionários para executar a limpeza dos pratos, como a produção da coluna em estudo é de escala piloto, o diâmetro de 15 cm foi definido heurísticamente para garantir o tempo de residência necessário.

Resultados e Discussão

No trabalho de Silva (2013) foram executados planejamentos fatoriais, com o intuito de se encontrar condições ótimas de operação, basicamente duas condições foram encontradas:

- A condição otimizada de baixo refluxo e metanol em excesso na alimentação, resultante do primeiro planejamento fatorial, Silva (2013).
- A condição otimizada de alto refluxo e álcool em pequeno excesso na alimentação, resultante do segundo planejamento fatorial, Silva (2013).

A análise de dimensionamento leva em consideração questões operacionais. A análise hidráulica que será exposta aqui tem este intuito, levar em consideração questões de projeto que indiquem qual dos ótimos encontrados por Silva (2013) é mais favorável a nível operacional.

Foram estudados 3 tipos de pratos: Campâmulas, peneira e válvula livre flutuante e fração da vazão de operação de inundação 60% sugerida por Coulson et al. (1999), assim como a fração do prato destinada ao vertedouro foi de 0,1 ou 10%, como sugerido pelo simulador, os resultados deste dimensionamento estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados do dimensionamento hidráulico para condições de refluxo igual a 4 e 120% em excesso de metanol, Vazão de operação a 60% do valor de inundação.

Tipo de prato	Campâmulas	Peneira	Válvula livre flutuante
Diâmetro estimado (m)	0,2749	0,2750	0,1391
Fração morta do prato	0,1	0,1	0,1697
Velocidade Lateral de escoamento (m/s)	0,0097	0,00978	0,0225
Queda de pressão na coluna (bar)	0,02865	0,07280	0,06212
Maior queda em um prato (bar)	0,001629 (19º prato)	0,004314 (15º prato)	0,003548 (13º prato)

Na Tabela 1 onde se considera uma vazão de operação de 60% do valor de inundação, o que dá uma margem maior de segurança para o processo, estimando também a queda de pressão na coluna e a maior queda de pressão em um prato. Na Tabela 1 é possível observar que o tipo de prato que leva ao menor diâmetro é o de válvula livre flutuante, com 0,1697 m de diâmetro.

A nível de verificação foram feitos os cálculos para avaliar se as condições hidráulicas resultantes do dimensionamento eram compatíveis com o tempo de residência requerido pela reação, e especificados no simulador, e utilizando uma altura de represa de 0,095 m (9,5 cm) foi obtido exatamente o volume requerido para o tempo de residência necessário, 0,00567 m³ por prato.

Novamente foram avaliadas as condições hidráulicas que permitem reproduzir a condição otimizada encontrada pelo segundo planejamento fatorial do trabalho de Silva (2013), descrito na

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Tabela 2, os resultados para fração da vazão de inundação de 60% pode ser encontrados nas Tabelas 2 a seguir.

Tabela 2: Resultados do dimensionamento hidráulico para condições de refluxo igual a 99 e alimentação 27% acima da estequiométrica de metanol, Vazão de operação a 60% do valor de inundação.

Tipo de prato	Campânulas	Peneira	Válvula livre flutuante
Diâmetro estimado (m)	0,2404	0,2404	0,1300
Fração morta do prato	0,1	0,1	0,1970
Velocidade lateral de escoamento (m/s)	0,0130	0,0130	0,0225
Queda de pressão na coluna (bar)	0,03116	0,07326	0,06320
Maior queda em um prato (bar)	0,001775 (19º prato)	0,004319 (15º prato)	0,003685 (15º prato)

Na Tabela 2 é possível observar os valores estimados para o diâmetro, fração morta do prato e velocidade lateral de escoamento, assim como foi feito na Tabela 1, para os três tipos de pratos estudados. As informações resultantes servem como um guia inicial para o estudo. Na Tabela 2 é considerada uma vazão operacional de 60% do valor de inundação, estimando a queda de pressão na coluna e a maior queda de pressão em um prato, assim como no caso anterior na Tabela 1 é possível observar que o tipo de prato que leva ao menor diâmetro é o de válvula livre flutuante, com 0,1300 m de diâmetro, a Figura 3a demonstra mais claramente isto. Utilizando as informações da Tabela 2. A menor queda de pressão na coluna observada é encontrada com os pratos de campânula, e em segundo lugar os pratos de válvula livre flutuante, sendo novamente o prato do tipo peneira o menos adequado em todos os sentidos.

De posse das informações geradas pelo dimensionamento (Tabelas 1 e 2) é possível se comparar diretamente as condições hidráulicas para as duas condições otimizadas estudadas, as Figuras 3a e 3b expõem a comparação direta entre as duas condições estudadas, e o tipo de prato empregado.

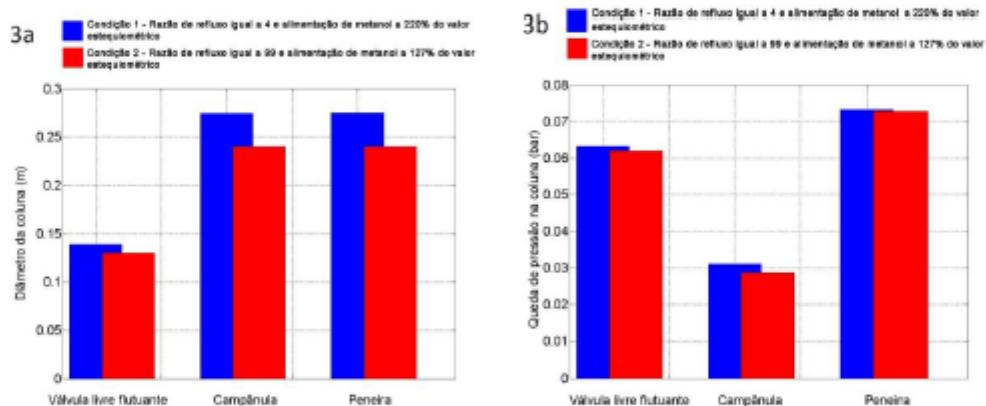


Figura 3: Comparação entre os tipos de prato para o dimensionamento do diâmetro da coluna (3a) e para a queda de pressão na coluna inteira (3b), comparando também as duas condições ótimas estudadas.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Observa-se na Figura 3 que para os dois casos colunas com pratos de válvula livre flutuante levam a colunas de diâmetro menor, o que reduz o custo com equipamento. Em segundo lugar basicamente empatadas se tem as colunas que utilizam pratos de campanulas e peneira. Ainda é possível observar na Figura 3 que a condição ótima 2, Silva (2013), resultante do segundo planejamento fatorial leva a colunas com menor diâmetro, pois nesta condição uma quantidade menor de metanol é alimentado na coluna, reduzindo a quantidade que alcança o condensador e retorna líquido no topo da coluna, com menor fluxo líquido a coluna necessita de um diâmetro menor. Tem-se então que para a Figura 3 a configuração ideal utilizaria pratos de válvula livre flutuante e a condição de operação otimizada 2 do trabalho de Silva (2013), resultante do segundo planejamento fatorial.

A Figura 3b demonstra de forma mais clara o que ocorre com a queda de pressão para as duas condições ótimas estudadas, variando-se os tipos de prato, sendo estas informações retiradas das Tabelas 1 e 2. Na Figura 3b é possível observar que o tipo de prato que leva a uma menor queda de pressão é o de campanula, em segundo lugar o de válvula livre flutuante, e em último o de peneira, se o processo se mostrar significativamente rentável, o prato de campanula pode ser escolhido, porém foi observado na Figura 3b que o mesmo leva a colunas com diâmetros superiores em comparação quando se escolhe o prato de válvula livre flutuante, ainda se deve levar em consideração o fato de que pratos de campanula tem o dobro do custo de pratos de válvula livre flutuante. Por outro lado, pratos com válvulas livres flutuantes levam a colunas com diâmetros inferiores, diminuindo custo com equipamentos e tem uma perda de carga superior a dos pratos de campanula, porém inferior a queda de pressão nos pratos de peneira. Uma escolha balanceada seria a de pratos com válvula livre flutuante, sendo os pratos de peneira não aconselhados por levar a grandes diâmetros de coluna e a altas perdas de carga para o sistema em estudo.

Conclusões

No estudo hidráulico foi possível concluir que pratos com válvulas livres flutuantes apresentam vantagens sobre as demais, para produção de biodiesel via destilação reativa. Pois resultam em colunas com menores diâmetros, perdas de carga intermediária e custo inferior aos pratos que usam válvulas do tipo campanula. Também se concluiu que pratos do tipo peneira (perfurados) necessitam de colunas com maiores diâmetros, e resultam em perdas de carga altas, se mostrando inadequados para o sistema em estudo. A condição ótima resultante do segundo planejamento fatorial do trabalho de Silva (2013) apresenta colunas com menores diâmetros e menores perdas de carga, pois a coluna opera com um volume reduzido de líquidos. Sendo assim, a condição mais indicada pelo estudo hidráulico.

Agradecimentos



Referências Bibliográficas

- COULSON J. M.; SINNOTT R. K.; RICHARDSON J. F.; BACKHURST J. R.; HARKER J. H. Coulson & Richardson's Chemical Engineering. Chemical Engineering Design. 3rd, Universidade de Michigan, ed. Butterworth-Heinemann, 1999
- HE B. B. A novel continuous-flow reactor using a reactive distillation technique for biodiesel production. National institute for advanced transportation technology, 2006.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

KURAMOCHI H.; MAEDA K.; KATO S.; OSAKO M.; NAKAMURA K.; SAKAI S. Application of UNIFAC Models for Prediction of Vapor-Liquid Equilibria and Liquid-Liquid Equilibria Relevant to Separation and Purification Processes of Crude Biodiesel Fuel, *Fuel*, 88(8), pp. 1472-1477, 2009

LUYBEN, W. L. *Introduction in Practical Distillation Control*. W.L. Luyben, ed. Van Nostrand Reinhold, 1992, pp. 10-11.

MELO, J. C., “Otimização da Produção de Biodiesel”, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), **Universidade Federal de Pernambuco**, UFPE. Recife, Pernambuco, 2007.

MUEANMAS, C.; PRASERTSIT, K.; TONGURAI, C. Transesterification of triolein with methanol in reactive distillation column: simulation studies. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 8, article A 141, 2010

SHEEHAN J.; CAMOBRECO V.; DUFFIELD J.; GRABOSKI M.; SHAPOURI H. life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus. *U.S. department of energy's office of fuels development*, 1998.

SILVA J. P. Avaliação por planejamento fatorial da produção de biodiesel via destilação reativa Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), **Universidade Federal de Pernambuco**, UFPE. Recife, Pernambuco, 2013.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE UMA UNIDADE PILOTO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR DESTILAÇÃO REATIVA

AUTORES:

Thibério Pinho Costa Souza^{1,2}, Josivan Pedro da Silva¹, Ronaldy José Miller Cavalcanti Lima da Silva¹, Jose Marcos Francisco da Silva¹

INSTITUIÇÃO:

thiberio_souza@hotmail.com; ¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco;
²Unidade Acadêmica de Garanhuns, Universidade Federal Rural de Pernambuco.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

OBTENÇÃO DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE UMA UNIDADE PILOTO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR DESTILAÇÃO REATIVA

Abstract

Biodiesel is a biodegradable fuel, non-flammable, low toxicity, unlike fossil fuels produces low carbon monoxide, sulfur dioxide, and hydrocarbons after combustion, biodiesel is obtained from a renewable feedstock such as vegetable oil or animal fat. The aim of this paper is to present an efficient process using reactive distillation columns applied to the production of biodiesel. Reactive distillation is the simultaneous reaction and separation in a single unit column. This combined operation is especially suitable for the chemical reaction limited by chemical equilibrium, since one or more of the reaction products are continuously separated from the reactants. This paper presents preliminary experimental results obtained for the production of biodiesel from cottonseed oil and ethanol by reactive distillation based on simulated on the Aspen simulator.

Introdução

A demanda por biodiesel tem crescido nos últimos tempos. De acordo com Zhou et al. (2007), a destilação reativa (DR) tem se mostrado economicamente mais favorável que o processo convencional de produção, pois é uma operação química que reúne em uma unidade reações químicas e separação em um mesmo processo. A destilação reativa se torna uma alternativa efetiva para a combinação tradicional de reatores e separadores especialmente quando se tratam de reações reversíveis, como a transesterificação de óleos vegetais, ou reações químicas consecutivas. Segundo He (2006) as vantagens são significativas da DR sobre o processo sequencial convencional, como por exemplo, a alta taxa de conversão química e custo reduzido de operação. O desempenho de uma coluna de destilação reativa é influenciado por diversos parâmetros, tais como razão de refluxo, relação álcool/óleo na alimentação, temperatura, tamanho das zonas de reação e separação entre outros (Agarwal, 2012), os quais serão estudados neste trabalho.

Metodologia

Inicialmente foi elaborado um flowsheet do processo a ser estudado em um software de simulação de processos (Aspen plus). O objetivo dessa simulação prévia foi o de se obter parâmetros de projeto e condições de operação ótimas de processo, evitando-se assim, o gasto com reagentes ao longo de todo o trabalho experimental. A simulação contou com os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos Químicos (LSDPQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em parceria com o Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

A simulação seguiu o planejamento experimental mostrado na tabela 1. Este planejamento tomou como variáveis de estudo a relação molar de álcool para óleo, a razão de refluxo de condensado líquido no topo da coluna e a temperatura na base da mesma.

Tabela 1: Planejamento experimental realizado para a simulação prévia.

Parâmetro	Nível (-1)	Nível (+1)
Relação molar	4/1	9/1
Razão de refluxo	0,1%	100%
Temperatura	60 °C	75 °C

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Os estudos indicaram conversões da ordem de 60% do óleo em éster, sendo que as melhores condições de operação foram: Relação molar de 9/1; Refluxo mínimo (0,1%); Temperatura 75 °C.

Após os resultados simulados, montou-se uma coluna de destilação reativa em vidro com 1 ponto de alimentação do óleo, 1 ponto de alimentação do álcool, 5 pontos de coleta ao longo da coluna, sistema de refluxo de topo para o condensado, condensador do tipo total, sistema de dosagem de catalisador com 3 níveis de concentração, reboiler, sistemas de bombeamento dos reagentes e da água de refrigeração, sistema de medição de vazão do reagente e válvula reguladora de fluxo de álcool para a relação molar. A coluna possui 1,5 metros de altura e 3 centímetros de diâmetro. A mesma foi empacotada com recheios do tipo anel de raschig e com 5 poços de coleta de amostra. Estes poços de coleta tiveram como finalidade obter uma amostra líquida do produto reacional a fim de se traçar um perfil de conversão ao longo da coluna. A coluna é toda operada por computador com a finalidade de se obter maior controle na sua operação. Para isso, foi desenvolvido um hardware para comunicação da coluna com o computador como mostrado na figura 1 e um software (supervisório). O hardware possui duas opções de acessibilidade (porta paralela e porta USB) para a comunicação. O software foi desenvolvido em ambiente Delphi com linguagem Pascal orientada a objeto conforme mostrado na figura 2. Também pode ser visto na Figura 2 o flowsheet da simulação realizada no Aspen. O supervisório possui controle da vazão de alimentação de óleo, vazão de alimentação de álcool, válvula de regulagem da relação molar (álcool/óleo), medidor de vazão, válvula do refluxo de condensado líquido no topo da coluna, nível de dosagem de catalisador no processo, temperatura da base da coluna e temperatura do topo da mesma. Além disso, é possível criar um registro da operação do processo.

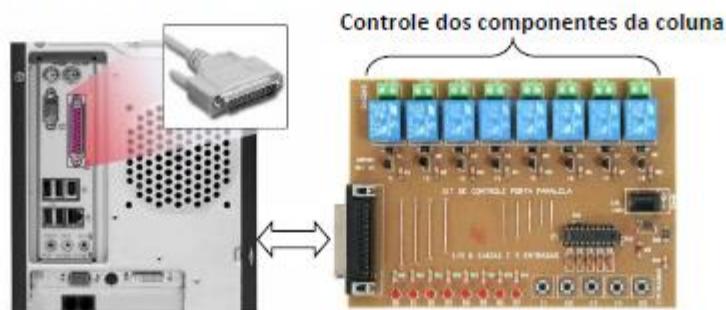


Figura 1: Hardware para comunicação do experimento (coluna de destilação reativa) com o PC.

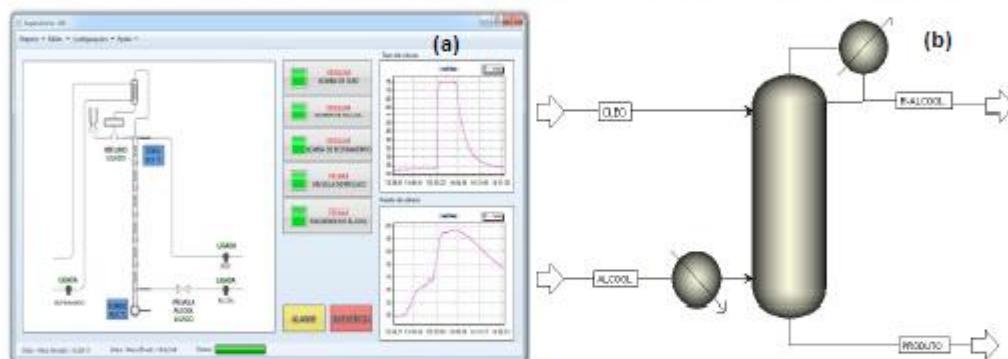


Figura 2: Software (supervisório) para controle da coluna de destilação reativa (a). Flowsheet da simulação realizada no software Aspen (b).

Com base nos resultados preliminares obtidos durante a simulação, foram realizados ensaios na coluna de destilação reativa seguindo os mesmos parâmetros de operação obtidos no Aspen. O

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

óleo, inicialmente, foi pré-aquecido a uma temperatura de 55 °C antes de ser bombeado para o estágio superior da coluna (topo). A vazão de alimentação do óleo foi fixada em 43,2 l/h. O álcool etílico foi bombeado a uma vazão de 13,47 l/h responsável por uma relação molar (álcool/óleo) de 9/1 que, ao passar pelo revededor, foi totalmente vaporizado antes de entrar no estágio inferior da coluna (base). A temperatura média da coluna foi mantida em 75 °C e o produto final da operação foi recolhido na base. À medida que o vapor de álcool sobe ao longo da coluna, este reage em contracorrente com o óleo que desce pela mesma formando éster etílico e glicerol. O excesso de álcool usado no processo foi retirado no topo da coluna e circulado por um sistema de refrigeração (condensador) que no final foi acondicionado em um reservatório na parte superior da coluna. O catalisador, dosado no topo, fluiu ao longo da coluna seguindo um fluxo descendente a fim de promover uma boa operação. Foi dosado 0,01% de massa de catalisador (NaOH) em relação ao óleo alimentado visando se aproximar das condições simulada, pois no modelo simulado não foi levado em consideração o nível de catalisador. O NaOH em solução alcoólica forma o etóxido de sódio que tem por função reduzir a energia de ativação catalisando assim a reação. Nos estudos preliminares não foram considerados a variação do nível de catalisador, pois este fará parte de estudos continuados deste trabalho visto que a coluna foi configurada para atender a este grau de liberdade. A montagem experimental tão quanto o esquema de operação do processo podem ser vistos na Figura 3, onde a carga de óleo entra no topo da coluna e o álcool etílico vaporizado entra na base da mesma. O vapor de álcool fornece a energia necessária para o processo de aquecimento que é exigido pela reação de transesterificação.

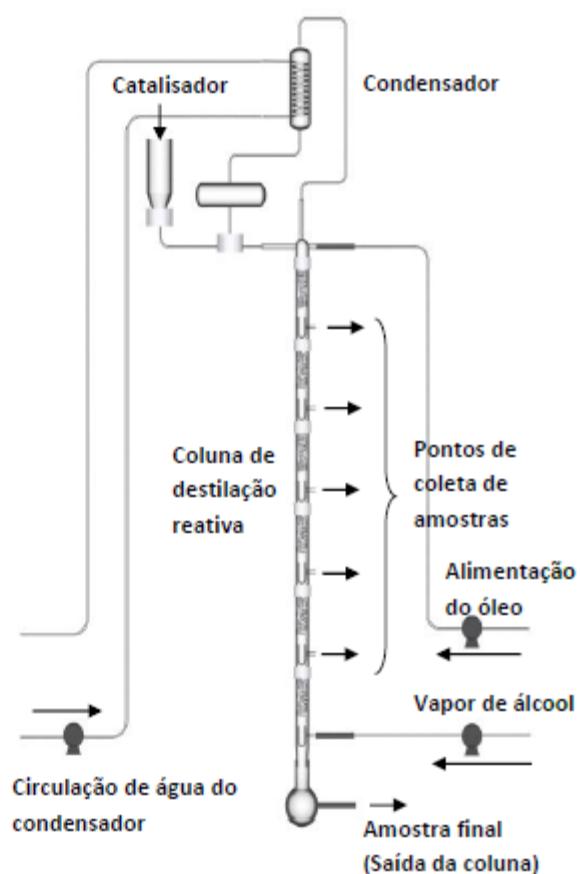


Figura 3: Coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

O excesso de álcool usado no processo é condensado no topo da coluna recebendo assim o catalisador no qual retorna ao processo como refluxo sendo detalhado na Figura 4.

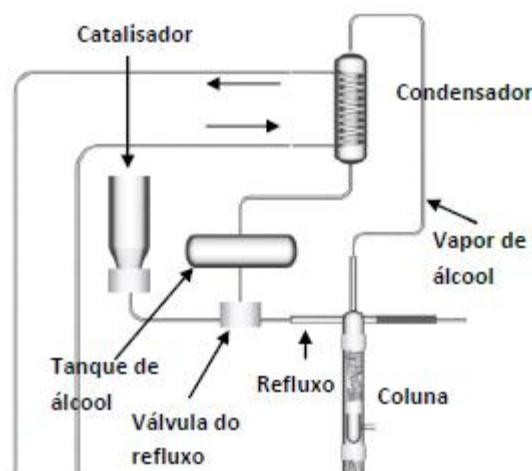


Figura 4: Detalhamento do sistema de refluxo de condensado e dosagem de catalisador.

As amostras coletadas ao longo da coluna foram tratadas com uma solução de ácido sulfúrico com o objetivo de cortar a reação e eliminar a soda usada no processo. Os sais formados nesta etapa foram removidos pela lavagem do biodiesel que em seguida foi secado e submetido a uma análise por cromatografia gasosa conforme mostrado na Figura 5.

A análise do teor em éster foi feita por cromatografia gasosa seguindo a norma EN 14103. O cromatógrafo usado foi o da marca Varian modelo CP3800 mostrado na Figura 5-a. Na Figura 5-b pode ser visto as amostras coletadas durante o experimento com o biodiesel já tratado para ser analisado mostrando uma coloração típica do biocombustível. O óleo utilizado para o experimento foi o óleo de algodão cedido pela usina de biodiesel de Caetés/PE (CETENE).



Figura 5: Análise realizada por cromatografia gasosa modelo Varian (a). Amostras coletadas (b).

Foi realizada uma lavagem ácida e uma lavagem neutra nas amostras de biodiesel que em seguida passaram por um processo de centrifugação com 8.000 RPM para separar a água de lavagem. Após esta etapa as amostra passaram por uma secagem em estufa a 120 °C por 4 horas.

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Resultados e Discussão

O resultado preliminar mostrou que ocorreu uma taxa de reação ao longo da coluna variando do ponto de alimentação do óleo localizado no topo da mesma até o ponto de coleta final (fundo). Inicialmente foi alimentado o álcool etílico em forma de vapor na base da coluna. Após a presença de condensado alcoólico no topo, foi, então, liberado a dosagem de catalisador mínima (0,01%).

O tempo total de operação foi de 20 minutos indicando que para um processo operando com coluna de destilação reativa, a produção de biodiesel se torna, pelo menos, 3 vezes mais rápido do que o processo com reatores em batelada. Outro fator relevante foi o fato de se ter operado o processo com um nível baixo de catalisador. O NaOH ajuda na reação de transesterificação e o nível de catalisador usado é de fundamental importância, pois operar um processo com doses altas de NaOH (acima de 2%) pode favorecer reações paralelas de saponificação. Conseguir conversão em éster com valores baixos de NaOH mostra que o processo de produção de biodiesel por destilação reativa possui uma vantagem em relação ao processo convencional por reatores em batelada.

Os resultados das amostras coletadas podem ser vistos na Tabela 2 e comparado graficamente com os resultados simulados (Figura 6). As condições são usadas no experimento foram: Relação molar de 6/1 (álcool/óleo); razão de refluxo total do condensado; 0,01% de NaOH em relação ao óleo e temperatura média da coluna em 75 °C.

Tabela 2: Resultados experimentais da conversão ao longo da coluna de destilação reativa.

	Est. 1	Est. 2	Est. 3	Est. 4	Est. 5	Fundo
Conversão	7,5%	16,3%	30,1%	45,2%	53,4%	60,1%

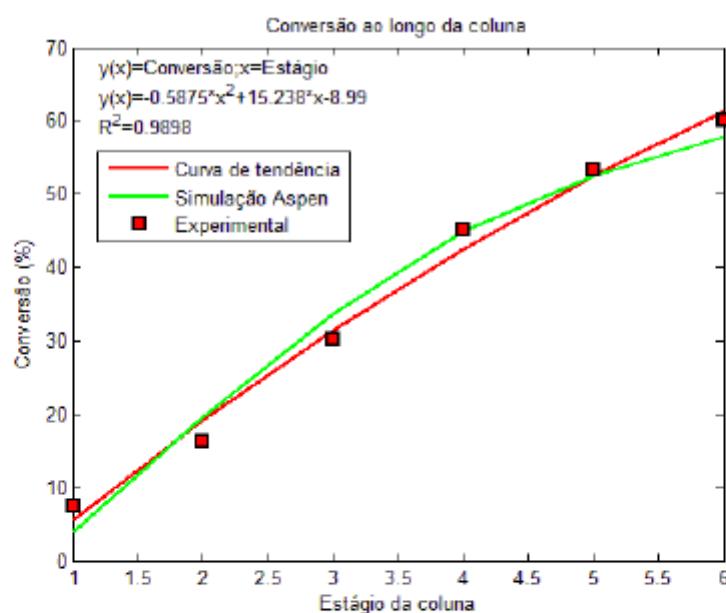


Figura 6: Resultado experimental comparado com a simulação no Aspen. Curva de tendência.

Nota-se que, de imediato, houve uma taxa de reação no inicio do fluxo reacional representando 7,5% de teor de éster. Nos estágios seguintes, percebe-se que a reação continua ocorrendo chegando a um valor de 60,1% no fundo da coluna. A presença de recheios ao longo da coluna favorece o tempo de reação e o contato íntimo das fases e dos reagentes, sugerindo assim empacotamentos com pequeno

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

grau de vazio para trabalhos futuros. Foi plotado uma curva de tendência para os pontos coletados no experimento (Figura 6) onde mostra que o polinômio $Y(X) = -0,5875.X^2 + 15,238.X - 8,99$ representa bem a conversão em função dos estágios da coluna (X) com R^2 igual a 0,9898. Utilizando um método comparativo para os resultados experimentais e os resultados simulados, obteve-se um valor de 0,9874 para o R^2 mostrando assim uma boa aproximação entre os resultados. A coluna possui uma altura total de 1,5 metros com seções de coletas a cada 0,25 m totalizando 6 pontos de amostragem. Os resultados simulados para 6 estágios (pratos) estão próximos aos resultados experimentais sugerindo um HETP (Altura equivalente do estágio teórico) para a coluna experimental de 0,25 m.

Também foram analisados os perfis de temperatura ao longo do tempo de processo (Figura 7). Foram tomadas como referência as temperaturas no topo e na base da coluna. Foi medida a temperatura do estágio inferior da coluna (base) e se percebeu uma inércia maior de aquecimento em virtude da elevada capacidade calorífica dos produtos. Já o comportamento da temperatura no topo da coluna apresentou um perfil de aquecimento e resfriamento compatível com a literatura especializada.

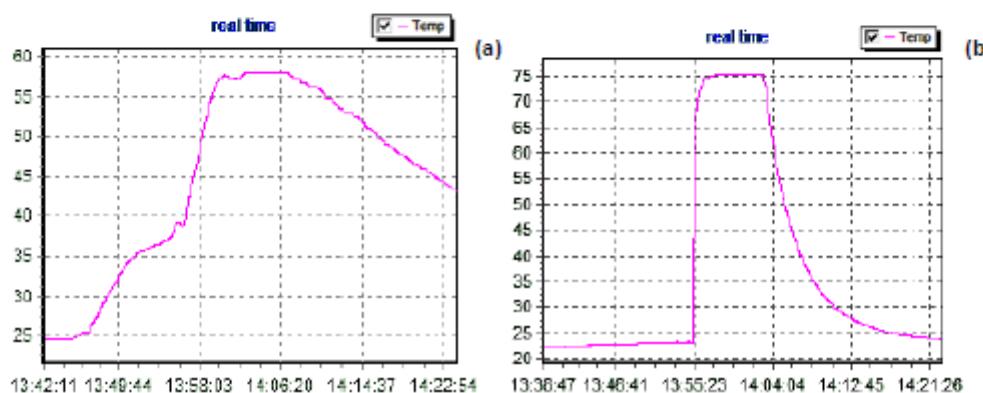


Figura 7: Perfis de temperatura na base (a) e no topo (b) ao longo do tempo de processo.

Foi realizado um ajuste não linear para o perfil de temperatura da coluna a fim de se representar o seu comportamento ao longo do tempo de processo como visto na Figura 8.

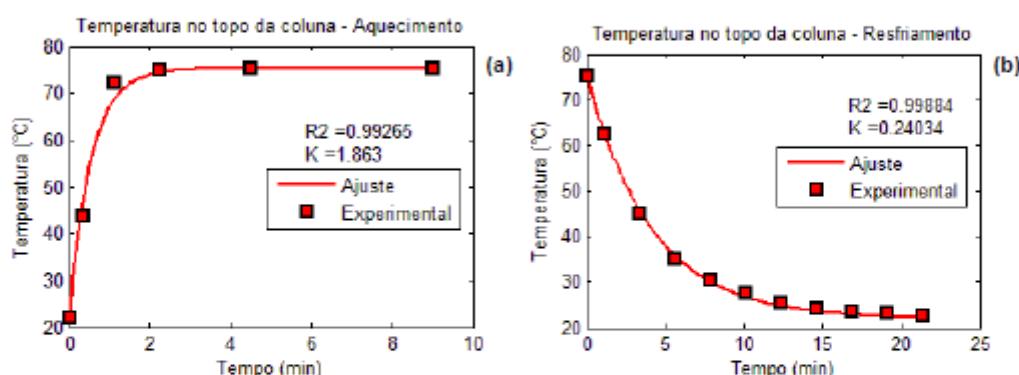


Figura 8: Ajuste não linear para os perfis de temperatura. Aquecimento (a) e resfriamento (b).

As equações que representam o aquecimento e o resfriamento ao longo do tempo são dadas por $T_{aquecimento}^{topo} = (T_{max} - T_{amb}) \cdot (1 - e^{(-Ka \cdot t)}) + T_{amb}$ e $T_{resfriamento}^{topo} = (T_{max} - T_{amb}) \cdot e^{(-Kt \cdot t)} + T_{amb}$ com $Ka = 1,863 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99265$) e $Kr = 0,24034 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99884$).

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Conclusões

O estudo realizado neste trabalho levou à indicação das variáveis de operação que afetam de forma mais significativa o processo de destilação reativa para a produção de biodiesel. As variáveis mais significativas foram a razão de refluxo, a razão molar álcool/óleo e a temperatura média de operação para as condições do planejamento fatorial para a simulação. Este planejamento serviu apenas para indicar os parâmetros experimentais de operação da coluna. Conclui-se que as melhores condições de operação seriam uma razão de refluxo mínimo (0,1%), relação molar de 9/1 e temperatura média de 75 °C, valores estes que foram usados neste trabalho. De posse dessas informações preliminares, foi montado um experimento que consistiu de uma coluna de destilação reativa com 5 pontos de coleta de amostras, ponto de alimentação de óleo e ponto de alimentação de álcool e ponto de retirada do produto final. As amostras coletadas descreveram um perfil de conversão em éster ao longo da coluna variando de 7,5% logo no inicio do processo, chegando a 60,1% no final (base da coluna) por onde os produtos foram retirados. Foi utilizado 0,01% de catalisador em relação a massa do óleo. A obtenção de resultados acima de 60% de formação de éster com dosagens mínimas de catalisador 0,01% torna o processo promissor. A curva de tendência que representa os pontos coletados na coluna é representada pelo polinômio $Y(X) = -0,5875X^2 + 15,238X - 8,99$ com R^2 de 0,9898. Os resultados experimentais foram comparados com os resultados simulados onde se obteve um R^2 de 0,9874 validando assim a simulação. A coluna possui uma altura total de 1,5 metros com seções de coletas a cada 0,25 m totalizando 6 pontos de amostragem. Os resultados simulados para 6 estágios (pratos) estão próximos aos resultados experimentais sugerindo um HETP (Altura equivalente do estágio teórico) para a coluna de 0,25 m. As temperaturas no topo e na base da coluna também foram estudadas. O perfil de temperatura no topo da coluna possui uma resposta muito rápida se mostrando constante ao longo do tempo. As equações que representam o aquecimento e resfriamento seguem o modelo $1 - \Delta T_{max}/\Delta T = \exp(-k \cdot x)$ encontrado na literatura especializada com valores de $1,863 \text{ min}^{-1}$ e $0,24034 \text{ min}^{-1}$ para as constantes de aquecimento e resfriamento respectivamente. Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se realizar experimentos com outras relações molares de álcool e óleo, operação com refluxo mínimo e a variação no nível de catalisador, além de se utilizar metanol como álcool reagente.

Agradecimentos

Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos Químicos (LSDPQ). Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Unidade Acadêmica do Agreste (UAG). Programa de Recursos Humanos Petrobras (PRH). Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências Bibliográficas

- He B. B. A novel continuous-flow reactor using a reactive distillation technique for biodiesel production. National institute for advanced transportation technology, 2006.
- ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chemical society reviews. 37, 527-549. 2007.
- AGARWAL M., SINGH K., CHAURASIA S.P. Simulation and sensitivity analysis for biodiesel production in a reactive distillation column. Polish J. of Che. Tech. 14:3:59-65. 2012.



IV ESCOLA DE ENGENHARIA E PROCESSO QUÍMICOS

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Recife, 22 a 26 de Novembro de 2010

ESTUDO DO CUSTO OPERACIONAL APLICADO A UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COMPARADO AO CUSTO OPERACIONAL DE UM SISTEMA CSTR

T. P. C. SOUZA¹, J. P. da SILVA², L. STRAGEVICH³ e J. M. F. da SILVA⁴

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
e-mail: tiberio_souza@hotmail.com

²Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
e-mail: josivan_silva@hotmail.com

³Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
e-mail: Luiz@ufpe.br

⁴Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
e-mail: jmf5@yahoo.com.br

RESUMO – Nos últimos anos o biodiesel se tornou uma alternativa para a demanda crescente de combustível. O próximo passo é conseguir produzi-lo em um processo a nível industrial de forma que seja economicamente competitivo com o diesel fóssil. Este trabalho visou estudar do ponto de vista computacional, uma planta piloto de biodiesel, simulando a reação de transesterificação de óleos vegetais em dois tipos de processos (CSTR em série e Coluna de destilação reativa). Para isso foi utilizando o software APEN PLUS, na qual foi comparado os resultados do consumo energético dos dois processos. Os resultados preliminares mostraram que a destilação reativa obteve o menor custo operacional em relação aos reatores em série.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, simulação, reator, destilação, custo.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o biodiesel vem se tornando uma solução viável para a substituição do diesel de origem mineral. A transesterificação do óleo vegetal ocorre por uma reação reversível, onde o óleo é transformado em biodiesel pela mudança na porção álcool/óleo, cuja otimização depende de fatores como a razão molar, o tipo de catalisador, a acidez da matéria prima, a temperatura, pressão e tempo de reação e a agitação do meio reacional. Contudo para se obter um biodiesel economicamente viável, é necessário que se realizem estudos para

tomá-lo mais barato. Um dos motivos que influenciam no preço do biodiesel é o custo associado a sua produção. Atualmente as usinas para a produção do biocombustível utilizam uma configuração do processo em regime de batelada. Este tipo de projeto atendeu bem as necessidades de produção com uma ótima qualidade para uma demanda inicial desse combustível. Apesar de ser um processo cuja operação está dominada, a utilização de reatores em regime de batelada apresentam certas desvantagens quando se trata de aumentar a produção e reduzir o custo operacional, visto que cada ciclo de reação necessita de um tempo aproximado de



IV ESCOLA DE ENGENHARIA E PROCESSO QUÍMICOS

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Recife, 22 a 26 de Novembro de 2010

uma hora em cada reator. Contudo para se obter um biodiesel economicamente viável, é necessário que se realizem estudos para torná-lo mais barato a ponto de vista industrial. No estado de Pernambuco funciona uma usina piloto de dimensões industriais para a produção de biodiesel construída pelo centro de tecnologias estratégicas do nordeste - CETENE na qual a sua operação tem como propósitos fins de pesquisa. A usina lotada na cidade de Caetés/PE possui uma capacidade de produção de 2.000 litros/dia fazendo uso da configuração em batelada, onde realiza estudos com diversos tipos de óleos ao exemplo do algodão, oiticica e pinhão manso.

Uma das maneiras de se melhorar o processo produtivo é fazendo uso reatores de fluxo contínuo operando em série.

Outra alternativa é aplicar ao processo industrial uma coluna de destilação reativa de tal forma que sejam substituídas as etapas reativas e separativas por um único equipamento (He, 2006).

Este trabalho teve como objetivo simular uma planta de produção de biodiesel usando o ASPEN, otimizando assim o seu processo. Para tanto, foi feito uso de reatores CSTR em série comparando o seu custo a uma coluna de destilação reativa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Como a usina de biodiesel de Caetés/PE opera com diversos tipos de óleos, inicialmente foram levantadas informações sobre o tipo de matéria prima usada na usina. Essa informação serviu de base para a criação dos componentes químicos que foram usados na simulação. Em seguida, foram obtidos todos os valores das variáveis de processo da planta piloto para serem usadas no simulador. Durante todo o processo, foram coletadas amostras (Figura 1), que foram submetidas à cromatografia para auxiliar nas etapas de simulação.



Figura 1 - Coleta das amostras ao longo do processo para serem submetidas à análise.

A reação de transesterificação ocorre quando um óleo, que pode ser de origem vegetal, entra em contato com um álcool (Titipong and Ajay, 2010). O estudo da etapa reativa foi feito com base nos estudos realizado por Melo (2007), uma vez que o autor trabalhou com óleos usados na planta piloto de CAETÉS/PE. O tipo de rota usada neste trabalho foi a metílica, visto que a usina piloto usa metanol em seu processo. Em seguida foi proposto um modelo de processo com reatores CSRT em série (Figura 2).



Figura 2 - Usina de fluxo contínuo



IV ESCOLA DE ENGENHARIA E PROCESSO QUÍMICOS

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Recife, 22 a 26 de Novembro de 2010

Nesta simulação, que contou com a ajuda do software ASPEN PLUS USER INTERFACE da Aspen Tech, foram utilizados três reatores CSTR operando em série com recirculação do excesso de álcool. Para recircular o álcool, foi utilizado dois condensadores totais. Foi adotado para cada reator um volume de 450 litros conforme as dimensões dos equipamentos da usina de Caetés/PE e ajustado o sistema para que o tempo de residência fosse de 1 minuto. Também foi fixada a temperatura de trabalho em cada reator de 50°C. O sistema todo é auxiliado por bombas que fazem o transporte do material reagido para o próximo reator.

Em seguida foi realizada a simulação da usina aplicando-se a mesma uma coluna de destilação reativa. A coluna foi composta por 10 estágios de separação (top down) com alimentação do óleo sendo feita no estágio 2 e alimentação do álcool no estágio 8 como visto na Figura 3.

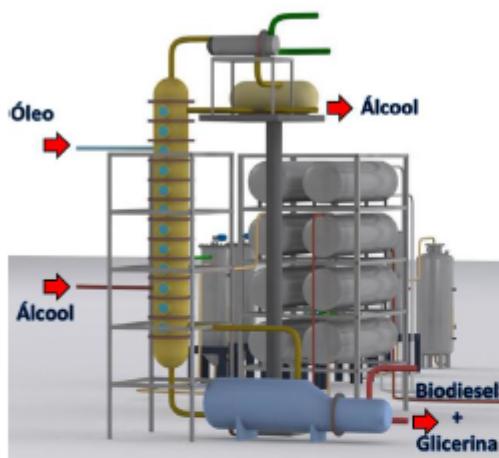


Figura 3 – Coluna de destilação reativa.

Para o cálculo do custo de operação (Perlingeiro, 2005), foi considerado o mesmo parâmetro de operação adotado pela usina de Caetés/PE que consiste em uma produção diária de 2.000 litros de biodiesel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi montado um flow sheet de um processo que emprega três reatores CSRT em série associados a dois condensadores como visto na figura 4.

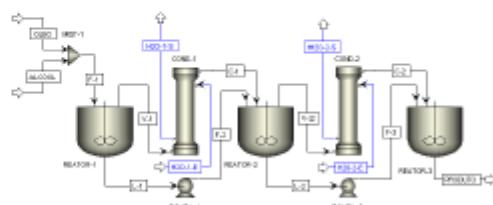


Figura 4 – Flow sheet da usina no simulador.

Observou-se que no primeiro reator foi conseguida uma conversão de 47% em éster, enquanto que no segundo reator foi conseguida uma conversão de 64%, e que no terceiro reator foi obtida uma conversão de 77% em éster. Estes resultados podem ser vistos na Figura 5.

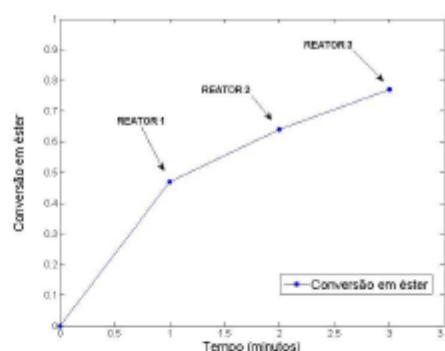


Figura 5 – Evolução da conversão em cada reator de fluxo contínuo.

O consumo energético levou em consideração os equipamentos que estão diretamente relacionados com o processo. Neste caso foi medido o consumo de energia dos reatores e bombas. Já o custo relacionado aos condensadores, levou-se em consideração o consumo de água de refrigeração. Os resultados podem ser vistos na tabela 1.



IV ESCOLA DE ENGENHARIA E PROCESSO QUÍMICOS

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Recife, 22 a 26 de Novembro de 2010

Tabela 1: Resultado do custo de produção.

Tipo	Custo horário (R\$)
Água (condensadores)	18,24
Energia (Total)	10,81

Em seguida foi montado um flow sheet do processo fazendo-se uso de uma coluna de destilação reativa como visto na Figura 5.

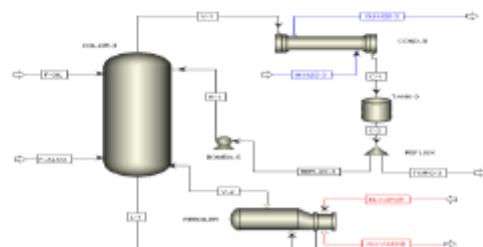


Figura 5 – Flow sheet da CDR no simulador.

Os resultados mostraram uma conversão de 97% em éster ao longo da coluna, como visto pelo perfil de concentração dos componentes (Figura 6).

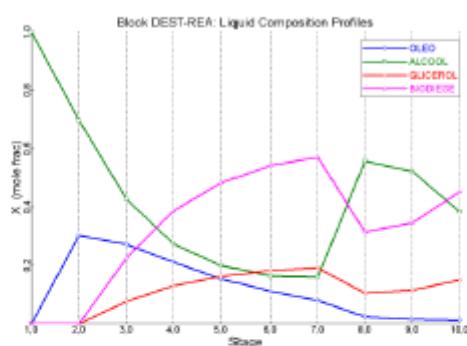


Figura 6 – Perfil de componentes na CDR.

Os custos relacionados a este processo podem ser vistos na tabela 2.

Tabela 2: Resultado do custo de produção.

Tipo	Custo horário (R\$)
Água (condensador)	9,12
Energia (Total)	2,67

Diante dos resultados de ambas as simulações, foi realizado uma comparação do custo de operação do processo como visto na Figura 7 mostrada a seguir.

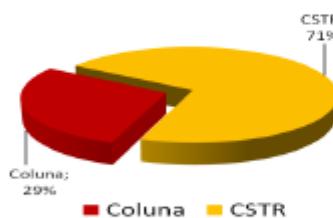


Figura 7 – Resultado do custo energético.

Percebe-se que o custo de operação do processo para uma coluna de destilação reativa se torna 29% menor que para um processo usando reatores em série.

4. NOMENCLATURA

CDR – Coluna de destilação reativa.

CSTR - Continuous Stirred Tank Reactor

5. REFERÊNCIA

He, B. B.; A. P. SINGH and J. C. THOMPSON, A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production, American Society of Agricultural and Biological Engineers, 49(1), pp. 107-112, 2006

MELO, J. C., STRAGEVICH, L., FILHO, J. G. A. P., Otimização da Produção de Biodiesel, 2007

PERLINGEIRO, C. A. G., Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos, Ed. Edgard Blücher, 2005.

TITIPONG ISSARIYAKUL AND AJAY K. DALAI, Biodiesel Production from Greenseed Canola Oil, ENERGY & FUELS, V 24, pp. 4652-4658, 2010

