

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

COMPARAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO COM DWSIM

AUTORES:

Luis Felipe silva de Miranda, Liana Franco Padilha, Katherine Carrilho de Oliveira Deus

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

COMPARAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO COM DWSIM

Resumo

A utilização de *softwares* na indústria tem se tornado cada vez mais presente em busca de atender as novas demandas de mercado e contribuir para a melhoria dos processos industriais, no âmbito da Quarta Revolução Industrial (indústria 4.0). A simulação de processos através desses *softwares*, pode trazer benefícios para a indústria, já que a sua utilização diminui os riscos e custos para averiguação de projetos e manutenções. Seguindo na linha da inovação, o biodiesel, que é um combustível renovável, tem se tornado presente na indústria petroquímica atuando como um complemento para o diesel comum, o que contribui com os objetivos de tornar a indústria mais sustentável. O presente trabalho analisou os resultados obtidos pelo simulador e comparou com os resultados obtidos experimentalmente por Gomes (2018), para a esterificação de ácido oleico em reator de borbulhamento através da elaboração de um projeto o mais próximo possível a esse reator através do *software* DWSIM. O resultado da simulação foi comparado com o do reator de borbulhamento, e mesmo com diferenças estruturais, a simulação atingiu uma conversão de 99,9% a 130 °C, utilizando uma vazão de 0,117 kg/h de etanol, um resultado acima do que fora analisado no reator de borbulhamento em estudo.

Palavras-chave: Indústria 4.0; DWSIM; Biodiesel.

Abstract

The use of *softwares* in industry has become increasingly present seeking to meet new market demands and contributing to the improvement and productivity of industrial processes, thus being part of the Fourth Industrial Revolution (industry 4.0). The process simulation through theses *softwares*, can bring benefits to the industry, since its use reduces the risks and costs for investigating a project and its maintenance. Following in the line of innovation, the biodiesel, which is a renewable fuel, has become presente in the petrochemical industry acting as a complement to common diesel, contributing to the objectives of making the industry more sustainable. The presente work analyzed the results obtained by the simulator and compared with the results obtained experimentally by Gomes (2018), for esterification of oleic acid in the bubbling reactor, elaborating a project as similar as possible to this reactor through the DWSIM software. The simulation's result was compared with those of the bubbling reactor, and even with structural differences, the simulation reached a covnersion of 99,9% at 130 °C, using a flow rate of 0,117 kg/h of etanol, a result above what was analyzed in the bubbling rector under study.

Keywords: Industry 4.0; DWSIM; Biodiesel.

Introdução

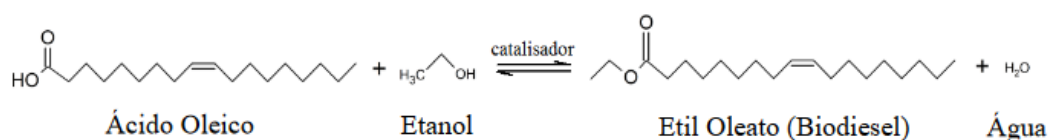
As atividades industriais têm passado por mudanças com a integração de novas tecnologias tais como inteligência artificial, robótica, ciência de dados e armazenamento de informações por nuvem. Essas tecnologias envolvem a automação industrial e fazem parte de um conceito conhecido com

indústria 4.0, cujo principal objetivo desse conceito é promover a digitalização das atividades industriais melhorando os processos e aumentar a produtividade (CARDOSO *et al.* 2016). Com a implementação desse conceito, a indústria tem testemunhado resultados de economia de recursos e aumento de produtividade como resultado do uso de tecnologias de simulações e programas de computação, que tem se tornado cada vez mais uma tendência de mercado. Essa mudança metodológica dos meios de produção, tem sinergia com as mudanças sustentáveis no setor energético brasileiro.

Como analisado por César *et al.* (2019), o uso de biocombustíveis é consensuado com uma alternativa viável a atender a demanda do uso de combustíveis fósseis tal qual a substituição do mesmo. Essa alternativa se alinha com as tendências globais de diversificar a matriz energética e procurar outras fontes de energias renováveis, sendo o biodiesel e bioetanol os mais utilizados na indústria. A produção de biodiesel torna-se mais econômica e sustentável do que o diesel comum devido à sua produção ser derivada do óleo vegetal, sendo suas principais formas de obtenção a partir da: transesterificação de óleos vegetais e gorduras; e da esterificação de ácidos graxos (NGUYEN *et al.*, 2012).

Define-se o biodiesel como um composto formado por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, de origem vegetal ou por gorduras animais, apresentado alto valor energético (Ferrari *et al.*, 2005). Para a esterificação, a reação é catalisada em um meio ácido a partir da reação de um ácido carboxílico e um álcool produzindo biodiesel e água, além a produção de possíveis insumos como óleo vegetal residual (ZHANG *et al.*, 2003). Entretanto, a catálise alcalina para a transesterificação é a mais usada em escala industrial, como resultado de um menor potencial de corrosão além do tempo de reação ser menor em comparação uma catálise ácida (Schuchardt *et al.*, 1998). Ainda que a catálise apresente um maior rendimento da reação, a reação necessita ser trabalhada em altas temperaturas além de apresentar dificuldades na recuperação de glicerol (Goodwin *et al.*, 2005). A Figura 1 apresenta a reação de esterificação do ácido oleico e etanol.

Figura 1: Reação de esterificação com ácido oleico e etanol.



Fonte: Silva *et al.*, (2016).

Apesar da produção de biodiesel estar bem estabelecida na indústria, novos estudos e tecnologias são desenvolvidas a fim de reduzir custos e otimizar a produção do mesmo, como por exemplo a produção por reator de borbulhamento. Segundo Gomes *et al.*, 2018 a conversão direta de triglicerídeos e ácidos graxos presentes no óleo vegetal em ésteres alquílicos quando não catalisados, destaca-se como vantagem apresentada pelo reator de borbulhamento na obtenção de biodiesel. Evidentemente, o rendimento final da produção de biodiesel é aumentado em consequência da remoção dos produtos de reação por destilação (Hagiwara *et al.*, 2015). Na utilização de reatores de borbulhamento, apresenta-se um baixo custo de operação, além de apresentarem taxas elevadas de transferência de calor e massa em comparação a outros tipos de reatores usados na indústria (Leonard *et al.*, 2015).

Em Lee *et al.*, (2011), utilizou-se o HYSYS para simular a produção de biodiesel a partir de óleo de canola, sendo o metil-oleato o biodiesel alcançado e óleo de canola a trioleína. O trabalho

envolvia o uso de trioleína a 94% e 6% p/p de ácido oleico, e o óleo, respectivamente. Além disso, o uso de estruturas UNIFAC, foram utilizadas com o intuito de auxiliar as estimativas feitas pelo HYSYS para as propriedades da trioleína, visto que a mesma havia sido reavaliada por análise termogravimétrica, de forma que as propriedades estivessem as mais próximas possíveis da realidade. A avaliação feita por Lee *et al.*, (2011), concluiu que o processo pôde obter biodiesel em alta concentração e pureza, além de afirmar a viabilidade econômica para o uso de metanol supercrítico. Porém, o processo feito com a catálise básica usando óleo virgem não se mostrou lucrativa, com o custo do reagente compreendendo entre 64-84% do custo da produção.

O presente trabalho visa analisar a utilização do DWSIM, uma ferramenta de simulação gratuita que auxiliará no estudo de produção de biodiesel a partir da transesterificação do ácido oleico, e comparar o mesmo com um composto mais comum na produção de biodiesel: a trioleína. A simulação irá replicar as condições experimentais semelhantes registradas por Gomes (2018), e será comparado aos resultados obtidos experimentalmente com a simulação utilizando o *software* DWSIM.

Metodologia

A simulação foi realizada a partir do trabalho desenvolvido por Gomes (2018). Neste foi proposto a utilização de um reator de borbulhamento para esterificação de ácido oleico em meio ácido utilizando vapor superaquecido de etanol. O reator foi operado em um regime semi-batelada, sendo avaliados com base na conversão de ácido oleico: a vazão volumétrica de etanol, temperatura do meio reacional e a utilização de um distribuidor de gás. O objetivo da simulação é comparar os resultados do trabalho experimental com uma proposta de aplicação do mesmo projeto a um cenário semelhante ao da indústria de produção de biodiesel em uma rota de catálise ácida.

A escolha do *software* de simulação foi baseada na acessibilidade do DWSIM, frente ao Aspen HYSYS, que se apresenta como um dos *softwares* mais utilizado em simulação para a indústria. Ambos os *softwares* apresentam semelhanças em suas funcionalidades, contudo, o banco de dados em pacotes termodinâmicos no Aspen HYSYS se destaca por ser maior, capaz de lidar com eletrólitos, sendo um componente-chave em simulações de biodiesel via catálise básica por exemplo. Uma ausência perceptível na versão 8.3.0 utilizada do DWSIM, é a capacidade de trabalhar com atividades dinâmicas de transferência de massa em gases, o que negligencia alguns efeitos da teoria dos dois filmes apresentados em Nernst *et al.*, (1904), que se apresentou fundamental no desenvolvimento da modelagem proposta por Gomes (2018). O modelo proposto do reator de borbulhamento, não pôde ser representado fielmente na simulação, sendo substituído por um reator CSTR. Para a execução da simulação, pretende-se supor valores arbitrários a fim de elaborar um resultado para a indústria em software aberto, perder consistência e substituir o ácido por trioleína. Na tabela 1 tem-se os valores utilizados para as vazões de alimentação durante a simulação.

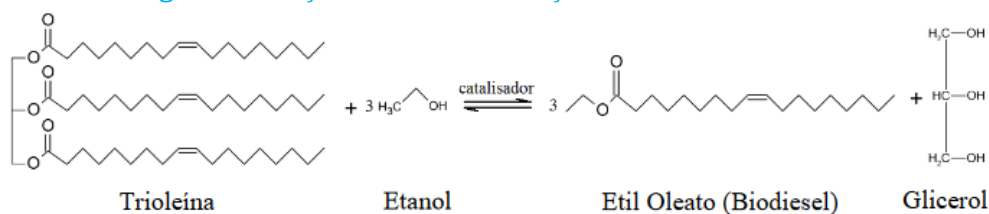
Tabela 1: Valores arbitrários para as vazões de alimentação durante a simulação.

Componente	Vazão mássica (kg/h)
Ácido Oleico	30
Etanol	0,064
Ácido Sulfúrico	12

Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, observou-se os componentes necessários para a execução do processo, sendo esses: trioleína, etanol, etil oleato, glicerol e ácido sulfúrico. Para a escolha do pacote termodinâmico a ser utilizado na simulação, duas possibilidades poderiam ser escolhidas, o NRTL e o UNIFAC. Como bem exemplificado em Lee *et al.*, (2011), o pacote NRTL possui melhor capacidade de lidar com componentes polares e apresenta uma vasta utilização encontradas em literatura acadêmica para a produção de biodiesel, e, portanto, utilizado no processo em questão. Posteriormente, definiu-se a reação de conversão de transesterificação de trioleína nas opções de reações para a simulação, finalizando a etapa de preparação. Na Figura 2, apresenta-se a reação de transesterificação da trioleína.

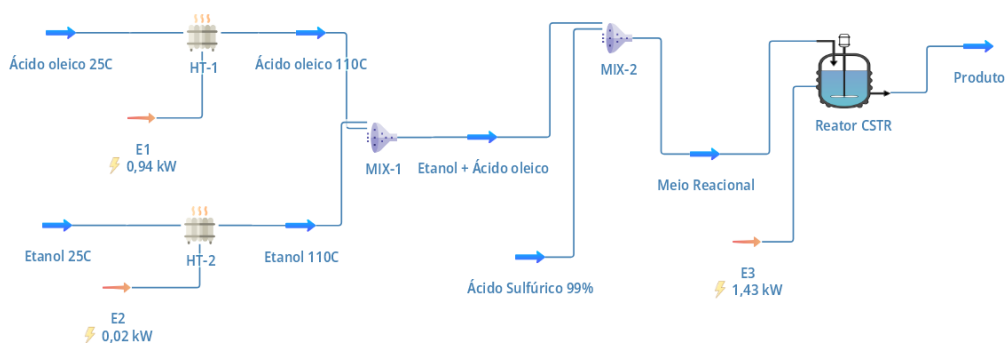
Figura 2: Reação de transesterificação com trioleína e etanol.



Fonte: Silva *et al.*, (2016).

De maneira semelhante ao modelo desenvolvido por Gomes (2018), selecionou-se duas correntes de vazão de alimentação: a primeira vazão com ácido oleico e a segunda com etanol. As duas fontes de alimentação foram aquecidas através de um trocador de calor e em seguida misturadas para que fosse adicionado o catalisador da reação conforme a referência. Em divergência a Gomes (2018), a entrada do catalisador não foi temporizada e o reator em questão foi um reator CSTR, finalizando a simulação com a mistura de produtos esperados pela reação de esterificação, como visto na Figura 3:

Figura 3: Flowsheet do modelo de produção de biodiesel simulado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros cinéticos de reação direta para a esterificação do ácido oleico, observado na tabela 2 foram obtidos a partir da análise feita por Gomes (2018), no qual os valores da constante de Arrhenius e de Energia de ativação são, respectivamente $3,29 \times 10^8$ e 69,53 kJ/mol. Para os parâmetros da transesterificação da trioleína, os números mencionados em vídeo por Spogis (2020) foram utilizados para reação direta e inversa. Para reação direta, os valores das constantes de Arrhenius e de Energia de ativação foram, respectivamente, $1,96 \times 10^{-5}$ e 34,21 J/mol; e para reação inversa, respectivamente, $2,372 \times 10^{-7}$ e 6,61 J/mol.

Tabela 2: Valores de massa molar e entalpia de formação para a simulação.

Componente	Massa molar (kg/kmol)	Entalpia de formação (kJ/kg)
Ácido Oleico	282,461	-2300,14
Etanol	46,068	-5100,02
Etil Oleato	310,519	-2113,2
Água	18,015	-13422,7
Glicerol	92,093	-6328,33
Trioleína	885,445	-2061,42

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as vazões de alimentação de ácido oleico, etanol e catalisador, as condições utilizadas de temperatura e pressão foram iguais a 25°C e 1,033 kgf/cm², respectivamente. A fração molar utilizada do etanol e do ácido oleico foram considerados puros, e, portanto, apresentam valores igual a 1. Além disso, seguindo a proporção de 0,1% de massa de ácido oleico em 2 mL de etanol, para realizar a preparação de ácido sulfúrico, a fração molar de ácido sulfúrico e etanol utilizadas foram, respectivamente: 0,957 e 0,043.

Resultados e Discussão

Os resultados apresentados na simulação se mostraram semelhantes ao resultado alcançado por Gomes (2018), apesar da ausência de fatores importantes avaliados na referência, dos quais comprometeriam os resultados finais tais como: a estabilidade oxidativa da matéria-prima, o tempo de introdução do catalisador ao meio de mistura, o tipo de reator envolvido e suas medições, e os efeitos de bolhas ocasionados pelos reagentes e produtos. Os resultados obtidos de conversão de ácido oleico encontram-se na tabela 3 e os resultados em termos de frações molares na tabela 3.

Tabela 3: Conversões obtidas para o ácido oleico obedecendo as condições estabelecidas.

Componente	Conversão (%)
Ácido Oleico	99,9994
Etanol	44,4316
Ácido Sulfúrico	0,00125

Fonte: Elaborado pelo autor.**Tabela 4:** Fração molar dos produtos obtidos a partir do ácido oleico obedecendo as condições estabelecidas.

Componente	Fração Molar
Ácido Oleico	1,8573E-06
Etanol	0,37319714
Ácido Sulfúrico	0,030011605
Água	0,2983947
Etil Oleato	0,2983947

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ambos os modelos UNIFAC e NRTL, apresentaram os mesmos resultados, que pode-se justificar à funcionalidade pacote termodinâmico oferecido por ambos os modelos para a operação de esterificação de ácido oleico com conversão de 99,9%.

Em observação à transesterificação da trioleína, utilizou-se dos mesmos valores de vazão mássica e temperatura da esterificação de ácido oleico, com o objetivo de comparar a produção de etil oleato frente a dois reagentes diferentes. Na tabela 5, obtém-se os resultados em conversão da reação de transesterificação e na tabela 6 os resultados em termos de frações molares.

Tabela 5: Conversões obtidas para a trioleína obedecendo as condições estabelecidas.

Componente	Conversão (%)
Trioleína	99,9729
Etanol	42,5098
Ácido Sulfúrico	4,268E-05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6: Fração molar dos produtos obtidos a partir da trioleína obedecendo as condições estabelecidas.

Componente	Fração Molar
Trioleína	3,20353E-06
Etanol	0,48456585
Ácido Sulfúrico	0,03766548
Glicerol	0,11943416
Etil Oleato	0,35830247

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em decorrência dos resultados obtidos, observa-se que a produção de etil oleato por trioleína apresenta um melhor resultado que a utilização de ácido oleico. Contudo, do ponto de vista financeiro, a produção de biodiesel utilizando trioleína pode aumentar o custo de produção devido à presença de glicerol ao invés de água. A presença de glicerol, aumenta o custo de purificação dos produtos obtidos.

A simulação apresentada a partir de um modelo simplificado de reator de borbulhamento, obteve-se resultados muito acima do que tivera sido evidenciada por Gomes (2018). Apesar de feitas simplificações no modelo afim de tornar possível a simulação, os resultados apresentados demonstram uma desconexão da referência tanto no modelo *flowsheet* utilizado quanto nas interpretações dos dados obtidos na simulação.

Conclusões

A simulação necessita de uma revisão do modelo utilizado e um melhor entendimento na aplicação dos dados das referências. Os valores de entrada ácido oleico e etanol apresentam-se incoerentes com o que se espera do processo. Mesmo assim, o trabalho pôde demonstrar capacidade e o potencial das ferramentas de simulação para processos industriais.

Tendo em vista que o modelo apresentado não planeja ser uma representação legítima de seu modelo base e o objetivo de apresentar um modelo semelhante ao que já fora analisado em um simulador gratuito, os resultados apresentados se mostram adequados. O modelo da simulação por mais que seja simples, pode demonstrar acerca de quase variáveis possuem influência significativa no processo, tal qual aquelas que podem demonstrar satisfatórios frente as necessidades do projeto.

Referências Bibliográficas

CARDOSO, Marcelo de Oliveira. Industry 4.0: the fourth industrial Revolution. 2016. 43 f. Monografia (Curso de Especialização em Automação Industrial), Departamento Acadêmico de Eletrônica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

CÉSAR, A. S.; CONJERO, M. A.; RIBEIRO, E. C. B; BATALHA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p.1147-1157, 2019.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química nova*. V. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

GOMES, MAXWELL, et al. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Dissertação de Mestrado, Estudo experimental e Modelagem Matemática do Processo de Produção de Biodiesel em Reator de Borbulhamento. [s.l:s.n.].

GOODWIN, Jr. Et al. *Systesis of biodiesel via Acid Catalysis*. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 44,5353-5363, 2005.

HAGIWARA, S.; NABETANI, H.; NAKAJIMA, M. Non- catalytic alcoholysis process for production of biodiesel fuel by using ubble column reactor. *Journal of physics: Conference Series*.V.596, p.1-6, 2015.

LEE, S.; POSRAC, D.; ELLIS, N. Process Simulation and Economic Analysis of Biodiesel Production Processes Using Fresh and Waster Vegetable Oil and Supercritical Methanol. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 2626-2642,2011.

LEONARD, C.; FERRASSE, J. H; BOUTIN, O.; LEFEVRE, S.; VIAND, A. Bubble column reactors for high pressures and high temperatures operation. *Chemical Engineering Research and Design*. V. 100, p.391-421, 2015

NGUYEN, N. T. Optimization of Biodiesel Production Plants. 2012 251 f. Dissertação (Doutorado) – University of Nebraska, Departament of Chemical and Biomolecular Engineering, Lincoln, 2012.

NERNST, W. Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen system. *Phys. Chem*. V.47, n. 1, p. 52-55,1904.

SCHUCHARDT, U. Et al. *H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the yield of the Transesterification of Rapessed Oil with Methanol*. **JAOCs**. V. 72, 1239-1240, 1995.]

SILVA, Marcus Vinícius Santos *et al*. Simulação do Processo de Produção de Biodiesel a partir de Óleo Residual via Etanol Supercrítico. Departamento de Engenharia Química de Petróleo, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2016.

SPOGIS, Nicolas. Como simular a produção de Biodiesel no DWSIM? Tutorial passo-a-passo! Youtube. 15 de maio, 2020. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=2bfBcadW7jc>.

ZHANG, Y. *et al* Biodiesel production form waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n.1, p.1-16, 2003.