

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Processo de produção de biodiesel - Estudo de caso

AUTORES:

Maisa Matos Paraguassú¹
Edwin Fernando Mendonça Salas
Maritza Montoya Urbina

INSTITUIÇÃO:

Universidade Salvador - Unifacs

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor (es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Processo de produção de biodiesel - Estudo de caso

Abstract

The growing environmental concern and instability of oil prices triggered the interest of many countries in the search for alternative fuels. In this work will be analyzed the BIO-SEL industrial plant which has a capacity to produce 250 t/a of biodiesel, operating on batch process. Was proposed a qualitative method of process analysis, from which are generated comments and recommendations for improvements to mitigate or prevent undesirable deviations from operational process.

Introdução

As crescentes preocupações ambientais e a instabilidade do preço do petróleo desencadearam o interesse de muitos países na busca por combustíveis alternativos. Embora, o biodiesel, não possa substituir todas as aplicações do óleo derivado do petróleo, é um combustível que possui vantagens que justificam a sua pesquisa e desenvolvimento. O uso do biodiesel em relação ao óleo diesel convencional reduz as emissões de gases de efeito estufa como o dióxido de carbono e gases poluentes como o monóxido de carbono, enxofre, hidrocarbonetos pesados e particulados [1].

O processo de transesterificação para obtenção de biodiesel consiste, basicamente, de quatro etapas essenciais: pré-tratamento do óleo para remover componentes que poderiam ser prejudiciais para os próximos passos do processo; transesterificação, onde o triglicerídeo pré-tratado reage com o metanol para formar metil ésteres e glicerol; purificação do éster metílico, etapa na qual o excesso de metanol, do catalisador e o glicerol originados na transesterificação são removidos; e purificação do glicerol [2].

Apesar do processo de produção do biodiesel ser relativamente simples de projetar, de construir e de explorar. A produção do biodiesel em escala industrial é relativamente recente no mundo. A Alemanha foi o primeiro país a dar início a um processo de produção em larga escala (1998), seguido pela Áustria e França. No Brasil e nos Estados Unidos, a produção iniciou-se em 2003 [3].

Devido a recente produção de biodiesel em larga escala existem hoje fatores ainda não identificados que impactam negativamente na viabilidade do processo. Perdas financeiras por problemas de processo ainda são comuns nas atuais plantas de biodiesel. Neste trabalho serão analisadas causas de desvios e soluções de melhoria de plantas produção de biodiesel usando uma metodologia qualitativa e estruturada apresentada ao final deste trabalho.

Metodologia

A partir de dados de problemas existentes em plantas de produção de biodiesel reais foi criado um estudo de caso a partir da elaboração de uma problemática. Foram feitas análises individuais dos principais fatores que influenciam o processo de produção de biodiesel dentre eles: presença de ácidos graxos livres e umidade; tipo de álcool e razão molar metanol/óleo, tempo e temperatura reacional, tipo e concentração de catalisador. A não conformidade destes fatores são as principais causas de desvio na especificação do biodiesel final. As informações coletadas foram organizadas de modo a identificar e corrigir estes desvios existentes no processo analisado. Foi proposta uma metodologia qualitativa de análise preliminar de processo, a partir da qual são geradas observações de melhoria do processo ou recomendações de forma a mitigar ou prevenir desvios operacionais indesejáveis de processo.

Resultados e Discussão

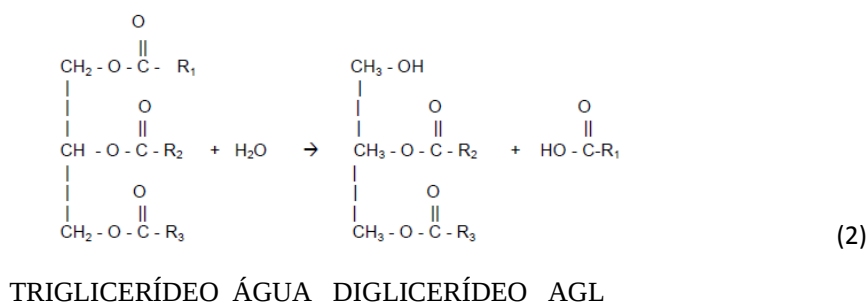
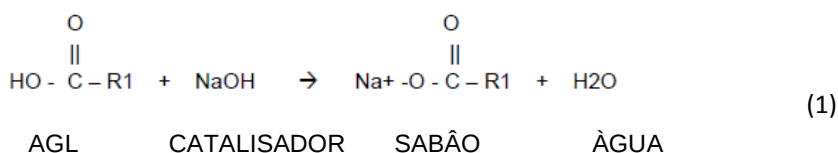
➤ ESTUDO DE CASO – Descrição do processo de produção de biodiesel da planta BIO-SEL

Na planta em estudo, o catalisador hidróxido de potássio é conduzido por uma rampa para então ser misturado ao metanol, estes, através de uma bomba, são encaminhados ao reator. O óleo vegetal é pré-aquecido até a temperatura reacional, 60 °C e encaminhado para o reator onde reagirá com o metanol. A produção de biodiesel é feita em batelada. A reação é conduzida por uma hora sob agitação continua à temperatura de 60 °C, ao final deste período reacional o produto obtido vai para os vasos de decantação, onde após um período em repouso o biodiesel é separado. O biodiesel separado é lavado com água de lavagem (água ácida) para retirar o excesso de catalisador presente e após um outro período em repouso a fase orgânica é separada da fase aquosa e enviada para a coluna de destilação aonde será secado. A glicerina vinda dos vasos de decantação é enviada para uma coluna recuperadora de metanol onde o metanol é recuperado para ser reutilizado no processo.

A planta BIO-SEL têm capacidade de produzir 250 t/a de biodiesel, porém, como o processo é em batelada e o óleo utilizado como matéria-prima só é encontrada na safra, o biodiesel final nem sempre está com a especificação requerida pela ANP. A produção de um biodiesel de menor qualidade implica diretamente no valor agregado do produto final. Para se atingir a especificação requerida, foram identificados os principais fatores que influenciam no processo e em seguida propostas soluções, os quais, serão apresentados a seguir.

- Presença de ácidos graxos livres (AGL) e umidade

Quando o radical de ácido graxo está ligado ao grupo OH, ao invés de ligado à estrutura do glicerol, passa a ser denominado de ácido graxo livre (AGL). Esse composto presente no óleo vegetal confere acidez ao mesmo, e é um fator limitante para a utilização da transesterificação alcalina homogênea, pois o AGL e o catalisador formam o sabão (reação 1), resultando em um aumento na viscosidade ou a formação de géis, dificultando a separação, a purificação do biodiesel e reduzindo consecutivamente o seu rendimento. Para produzir uma reação catalisada por base, o teor de AGL deve estar abaixo de 3%. Pesquisas mostram que em reações aonde a concentração de ácidos graxos livres é superior a 1% os catalisadores ácidos são mais eficazes [3]. A água inibe a reação, pois reage com o triglicerídeo produzindo diglicerídeo e ácido graxo livre (reação 2). É importante ressaltar que esta reação ocorre independente da presença de qualquer catalisador.



Assim, a água e os ácidos graxos livres são impurezas que inviabilizam a produção de éster metílico, pois ocorre redução do rendimento da transesterificação em virtude da formação de sabão e água.

- Tipo de álcool e razão molar entre álcool e óleo

A relação estequiométrica para a reação de transesterificação requer três mols de álcool e um mol de triglicerídeo para produzir três mols de éster de ácidos graxos (Biodiesel) e um mol de glicerina. Quando a glicerina permanece em solução, favorece o equilíbrio da reação para a esquerda diminuindo o rendimento. No entanto, a transesterificação é uma reação de equilíbrio em que, um grande excesso de álcool faz-se necessário para aumentar a formação do éster.

Freedman, Pryde e Mounbts (1984) estudaram o efeito da razão molar na conversão dos ésteres. Os resultados obtidos para a reação entre o óleo de girassol e metanol variando a razão molar metanol/óleo de 1:1 a 6:1 mostrou que para a razão de 6:1, a conversão do éster obtida foi de 98%-99%, ao diminuir essa razão para 3:1 a conversão diminui para 82%. Razões molares maiores que 6:1 não aumentaram o rendimento da reação e implicava em dificuldades de separação do éster e glicerina o que leva a um aumento de custos operacionais para recuperação do álcool. Outros óleos vegetais como óleos de soja, amendoim, algodão também foram estudados e as mesmas apresentaram comportamento semelhante obtendo conversões máximas quando a razão molar metanol/óleo é de 6:1 [5].

A produção de ésteres etílicos por catalise básica é mais difícil quando comparada com a formação de ésteres metílicos, especialmente, devido à formação de emulsão instável durante a etanólise. Metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídeos à temperatura ambiente, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa. Durante a reação, usualmente, formam-se emulsões. No caso da metanólise, estas emulsões formam facilmente, duas camadas, uma inferior (glicerina) e outra superior rica em ésteres (biodiesel). Na etanólise, esta emulsão é mais estável e complica severamente a separação e purificação dos ésteres. As emulsões são causadas, em parte, pela formação dos intermediários mono e diglicerídeos, os quais possuem grupos hidroxilas e cadeias de hidrocarbonetos não polares. Estes intermediários são agentes superficiais fortemente reativos e quando estão em concentrações elevadas impedem a transferência de massa esperada com a cinética da reação homogênea. Contudo, a concentração de mono e diglicerídeos são muito baixas, então, as emulsões ficam estáveis. O grupo não polar, que é maior no etanol em relação é o suposto fator crítico que estabiliza as emulsões, podendo ser observada na figura 1 [3, 4, 6].

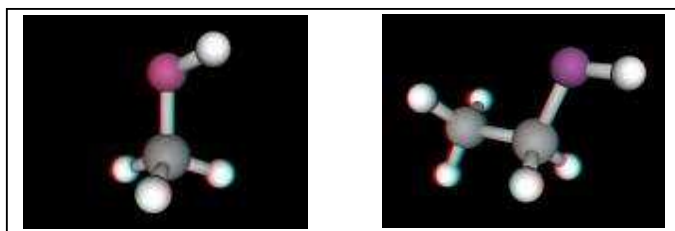


Figura 1 – Estruturas moleculares do etanol e metanol

- Concentração e tipo de catalisador

Os catalisadores básicos mais utilizados na reação de transesterificação são: hidróxido de sódio (NaOH), metóxido de sódio (NaOCH₃), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de potássio (KOCH₃) por serem mais efetivos. Porém, se o óleo tem pronunciadas concentrações de AGL e água,

a transesterificação ácida é mais adequada. Estudos realizados por Freedman, Pryde e Mounbts (1984) obtiveram uma conversão semelhante de óleo com concentrações utilizando 1% de NaOH e 0,5% de NaOCH₃ [5].

Por serem menos reativos, os hidróxidos de metais alcalinos (KOH ou NaOH) são misturados ao álcool, porém, se a mistura álcool/óleo tiver alguma umidade, ou mesmo um pouco de água produzida da reação do hidróxido com álcool leva consequentemente a formação de sabão, diminuindo o rendimento e dificultando a recuperação da glicerina devido à emulsão formada. A formação de sabão também pode ser ocasionada por altas concentrações de base [7].

- Tempo e temperatura reacional

Segundo a cinética química a conversão aumenta com o tempo de reação. Freedman e outros (1984) realizaram experimentos para verificar o efeito do tempo e da temperatura sobre a reação de transesterificação. Em relação à variação em função do tempo foram utilizados os óleos de amendoim, semente de algodão, soja e girassol, aonde para a condição de estudo foi usada a razão molar metanol/óleo 6:1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador e 60°C. Observou-se um rendimento de 80%, após 1 minuto para o óleo de soja e girassol. Após 1 hora obtiveram aproximadamente igual rendimento para os quatro óleos (93-98%) conforme pode ser observado na figura 2 [5].

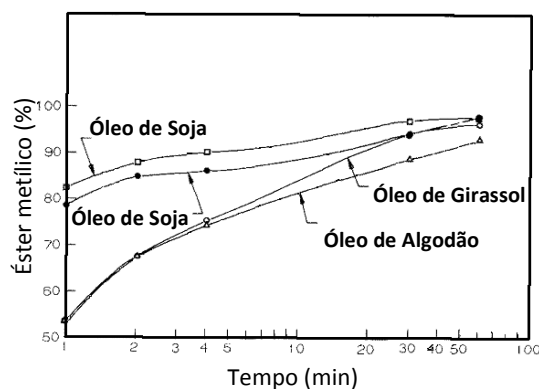


Figura 2 – Efeito do tempo na transesterificação básica de óleos vegetais.

Em relação à temperatura, estudaram a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol a diferentes temperaturas, mantendo a razão molar metanol/óleo de 6:1 e 1% de NaOH como catalisador. Após 6 minutos, o rendimento de éster metílico foi de 94, 87 e 64% para as temperaturas de 60, 45 e 32 °C, respectivamente. Após 1 hora, o rendimento do éster metílico para 60 e 45 °C foi igual e ligeiramente menor para 32°C conforme observado na figura 3 [5].

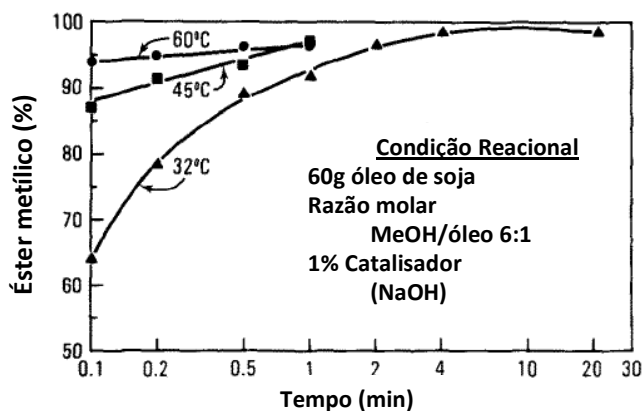


Figura 3 – Efeito da temperatura e tempo na formação éster metílico.

Como pode ser visto, a temperatura de reação desempenha um papel importante sobre a qualidade dos produtos. Segundo Darnoko e Cheryan (2000) o intervalo de temperatura utilizada, normalmente, no processo é entre 50°C e 65°C já que, a utilização de temperatura mais elevada que 68°C, ponto de ebulição do metanol, provoca perdas por vaporização do mesmo e por outro lado, se a temperatura de reação for inferior a 50°C isto causa maior viscosidade do biodiesel [8].

➤ Metodologia de Análise de Processo

De posse das informações levantadas sobre os principais fatores que afetam o processo de produção do biodiesel e dos problemas apresentado pela planta BIO-SEL, foi desenvolvida uma metodologia para, identificar e classificar de forma objetiva e estruturada as causas e sugestões que causam um maior impacto na produção do biodiesel.

A análise de cada sistema da planta quando reunidas formam um mapa detalhado do processo e dos principais pontos onde são requeridas mudanças. Esta metodologia permite avaliar os desvios com maiores impactos sobre a produção final e seus respectivos custos de implementação. Podendo então posteriormente ser selecionadas as mudanças com maiores impactos e menores custos.

A metodologia desenvolvida foi dividida em:

- Causas Específicas

Nesta etapa são listadas todas as causas que levam ao Desvio/Problema de forma detalhada.

- Modos de Detecção

São listadas as consequências causadas por cada Causa Específica e os modos de detecção de cada uma destas consequências registrando as percepções possíveis da variação.

- Recomendação/Sugestão

Nesta etapa serão propostas as recomendações para correção da Causa Específica

- Impacto na Produção

Nesta coluna é classificado o impacto na produção causado pela Causa Específica. Este é dividido em: Pequeno, Médio e Grande.

- Custo de Implementação

Serão também qualificadas as causas quanto ao custo de Implementação das Recomendações propostas, de forma qualitativa, sendo as mesmas divididas em três categorias de custo: Pequeno, Médio e Grande.

Para organização da metodologia de forma sistemática foram agrupadas todas as etapas do trabalho numa planilha, conforme pode ser observado a seguir.

Análise de Processo				
Empresa: BIO-SEL		Processo: Transesterificação básica para obtenção de biodiesel		
Desvio/Problema: Especificação do biodiesel obtido ao final do processo em não conformidade com a especificação requerida pela ANP				
Causas Específicas	Modo de Detecção/Consequência	Recomendação / Sugestão	Impacto na Produção	Custo de Implementação
Acidez da matéria-prima	Indicam a presença de ácidos graxos livres.	Avaliar a matéria prima a cada batelada, pois dependendo das matérias-primas utilizadas, pode apresentar maior acidez que outras, como é o caso do sebo bovino que apresenta acidez mais elevada que o óleo de soja.	Grande	Pequeno
Umidade da matéria-prima	Presença de água devido a mau acondicionamento da matéria-prima ou devido a características próprias da matéria prima.			
Umidade do catalisador KOH	Por ser higroscópico,o catalisador pode estar absorvendo a umidade presente na atmosfera à medida que é transportado para ser misturado com o álcool.	O catalisador deve ser acondicionado em ambiente hermeticamente fechado e o momento em que é misturado ao álcool, o processo deve ser feito da forma mais rápida possível para que não absorva umidade.	Grande	Pequeno
Reutilização do metanol	O metanol pode conter resquícios de água de lavagem o que interfere diretamente na reação	A recuperação do álcool pode ser feita antes da adição de água de lavagem.	Grande	Grande

Conclusões

A metodologia proposta apresenta um mapa detalhado dos desvios da planta analisada. O mesmo servirá de guia para o processo de implementação das melhorias necessárias para a correção dos desvios de processo. Conforme a estruturação da tabela pode-se comparar as recomendações com maiores impactos positivos para a produção com os respectivos custos de implementação. Esta metodologia contribui para a melhoria da viabilidade do processo de produção de biodiesel em escala industrial.

Agradecimentos

Programa de Formação Profissional para a Indústria de Petróleo e Gás Natural da UNIFACS (PRH-23) e Agência Nacional de Petróleo - ANP.

Referências Bibliográficas

- [1] GERPEN, Jon Van. **Biodiesel processing and production**, *Fuel Processing Technology*. Fuel Processing Technology.V. 86, p1097– 1107, 2005.
- [2] DUNCAN, John. **Costs of Biodiesel Production**. Energy Efficiency and Conservation Authority. Maio 2003, p. 1-26.
- [3] KRAUSE, Laíza Canielas. **Desenvolvimento do Processos de Produção de biodiesel de Origem Animal**. 2008. 147f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [4] NAIK, S.N; MEHER, L.C.; SAGAR, D. V. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, India, p. 1-21, set. 2004
- [5] FREEDMAN B., PRYDE, E.H., MOUNBTS T.L. **Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils**. *Journal American Oil Chemists Society*. Chicago V. 61, nº 10, p.1638-43, 1984
- [6] MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N. **Química Orgânica**. 14 ed. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 2005.
- [7] HANNA, Milford A.; MA, Fangrui. **Biodiesel production: a review**. *Bioresource Technology*, Estados Unidos, V. 70, p. 1-15, feb. 1999
- [8] DARNOKO, D.; CHERYAN, Munir. **Kinetics of Palm oil transesterification in a batch Reactor**. 2000. *JAOCS* V. 77, no.19574. 1263-1267, nov. 2000.