

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Modelagem e simulação da produção de biodiesel usando diferentes óleos vegetais

AUTORES:

Elton Joel Vendramin¹, Ricardo Lüders¹, Marcelo Kaminski Lenzi²

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ² Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela 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.

Modelagem e simulação da produção de biodiesel usando diferentes óleos vegetais

Abstract

Biodiesel is a promising renewable fuel, produced by the transesterification of triglycerides, in a basic medium. In this work, this process is modeled in the software HYSYS, and the vegetable oil is represented by an idealized triglyceride mixture, which properties were whether taken from literature or estimated. This representation allows the differentiation of oils, according to their fatty acid composition. Besides the model development, a verification step was made. In order to evaluate the process behavior when different oil composition is introduced, experiments were realized with varying proportions of canola, soybean and cottonseed oils. The process yield was calculated, as well as some final fuel properties' values.

Introdução

O biodiesel é um combustível capaz de substituir o diesel convencional (ou petrodiesel) sem mudanças significativas nos motores de combustão, além de ser renovável, pois é derivado de óleos vegetais e gordura animal, e possui as seguintes vantagens sobre o petrodiesel: maior proporção de oxigênio e menores índices de emissão de alguns gases responsáveis pelo efeito estufa [1]. Atualmente sua principal desvantagem é o elevado preço: no último leilão da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o combustível teve um preço médio de R\$2,309 por litro [3].

Segundo dados da ANP, as matérias-primas mais utilizadas são: o óleo de soja (com 85,37%), a gordura bovina (com 10,94%) e o óleo de algodão (com 1,59%) [2]. A soja já é uma *commodity* do setor alimentício (tanto seu grão, como seu óleo) e pode apresentar flutuações em seu preço de acordo com tendências do mercado. A incorporação de fontes alternativas pode ser uma estratégia para redução de preços e aumento de competitividade do setor.

A aplicação da simulação computacional é um campo bastante promissor em novas pesquisas deste combustível. Modelos deste tipo de processo podem ser desenvolvidos através de equações diferenciais ordinárias (EDOs) derivadas de balanços de massa e energia ou através de programas específicos de simulação, como por exemplo, o AspenTech® HYSYS, que é uma ferramenta para projeto, otimização e monitoração de processos químicos em geral [4]. Recentemente, este *software* foi utilizado para avaliar diferentes esquemas de operação no processo de transesterificação metanólica de óleos residual e virgem de canola [5]. Como o ácido oléico ($C_{18}H_{34}O_2$) é o principal ácido graxo presente neste óleo, a trioleína (triglicerídeo composto por três cadeias de ácido oléico, e com fórmula estrutural $C_{57}H_{104}O_6$) foi escolhida para representar este óleo. Porém, dado o grande número de opções de fontes oleaginosas, essa premissa nem sempre é verdadeira, como por exemplo, no óleo de palma, onde predomina o ácido palmítico, e no próprio óleo de soja (composto por 55% de ácido linoléico) [6]. Em outro trabalho, o HYSYS foi utilizado para simular uma planta simplificada de biodiesel, com a reação de transesterificação etanólica de um óleo representado pela tripalmitina [12].

O objetivo deste trabalho é caracterizar melhor o óleo a ser transesterificado, e observar o impacto no rendimento da planta e nas propriedades do biodiesel produzido, quando a alimentação sofre alterações na sua composição, formada por diferentes proporções de óleo de canola, algodão e soja. A seção de metodologia apresenta o processo de produção de biodiesel, a composição de alguns óleos em ácidos graxos e como essa composição foi tratada no HYSYS. Experimentos onde se variou a proporção de cada óleo são propostos, e os resultados são apresentados e discutidos.

Metodologia

A produção de biodiesel ocorre através do processo de transesterificação de fontes ricas em triglicerídeos com um álcool, que normalmente é o etanol ou o metanol. Esta reação é catalisada por uma base, visando melhores rendimentos e taxas de formação de produto. A equação (1) apresenta uma reação generalizada de produção de biodiesel, representado pelos metil-ésteres:



A Figura 1 representa um fluxograma de produção em batelada e purificação de biodiesel, comumente encontrado em usinas e indústrias e que foi implementado no HYSYS.

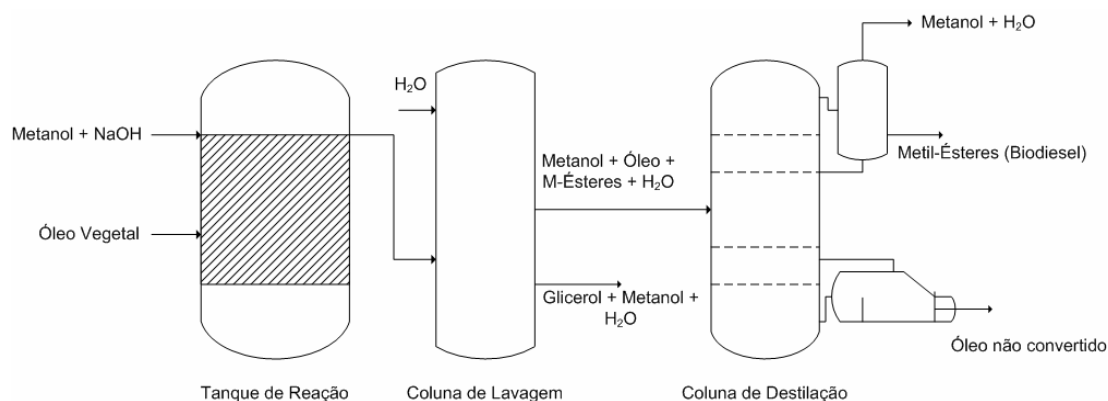


Figura 1: Fluxograma do processo de produção de biodiesel.

A mistura de metanol com NaOH (4% deste, em massa) é adicionada em excesso no reator junto com o óleo a ser convertido. A temperatura é mantida na faixa dos 60°C e a reação dura em torno de 2 horas. Este reator possui o fundo cônico que possibilita a remoção do excesso de fase pesada decantada (que é rica em glicerol). Para retirar o restante (bem como parte do metanol), a fase leve passa por lavagens com água, e na sequência é submetida à destilação a vácuo [1]. O biodiesel, produto da destilação, deve sair com teores de água e metanol dentro da especificação da ANP. É possível também recuperar óleo vegetal que não reagiu e reutilizá-lo no processo.

Este trabalho propõe-se a expandir a idéia introduzida em [5], caracterizando melhor alguns óleos brasileiros com o uso de “triglicerídeos modelo”, ou seja, compostos idealizados com cadeias laterais diferenciadas. Por exemplo, a triestearina e a trilinoleína, que são triglicerídeos compostos por três cadeias de ácido esteárico e linoléico, respectivamente. Desta forma, fontes de oleaginosas são diferenciadas com base na sua composição dos principais ácidos graxos. A Tabela 1 apresenta a composição de fontes de óleo diversas [6].

Tabela 1: Composição em ácidos graxos de diversas fontes utilizadas na produção de biodiesel [6].

Óleo Vegetal	Composição (% em massa)				
	Ác. Palmítico	Ác. Esteárico	Ác. Oléico	Ác. Linoléico	Ác. Linolênico
Milho	11,67	1,85	25,16	60,60	0,48
Algodão	28,33	0,89	13,27	57,51	0,00
Amendoim	11,38	2,39	48,28	31,95	0,93
Canola	3,49	0,85	64,40	22,30	8,23
Soja	11,75	3,15	23,26	55,53	6,31
Girassol	6,08	3,26	16,93	73,73	0,00
Palma	42,80	4,50	40,50	10,10	0,20

Portanto, a composição mássica do óleo de soja, por exemplo, seria 11,75% tripalmitina, 3,15% triestearina, 23,26% trioleína, 55,53% trilinoleinato e 6,31% trilinolenina.

O software HYSYS é utilizado para desenvolver modelos fenomenológicos e possui um extenso banco de dados de propriedades e relações empíricas. Os triglicerídeos propostos não constam na base de dados e devem ser inseridos como componentes hipotéticos. Para tal, são necessários: peso molecular ($\overline{M}$), temperatura normal de ebulição (T_b), temperatura (T_c), pressão (p_c) e volume (V_c) críticos, fator acêntrico (ω) e densidade (ρ) [4].

A Tabela 2 apresenta os dados encontrados em *Handbooks* ou em catálogos de produtos químicos para estes compostos.

Tabela 2: Propriedades tabeladas para os triglicerídeos

Composto	Fórmula	Peso Molecular [g/mol]	Ponto de Ebulição [K]	Densidade [kg/m ³]
Trioleína	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885,43 ^[7]	510,15 ^[14]	915,0 ^[13]
Tripalmitina	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	807,32 ^[7]	588,15 ^[14]	875,2 ^[13]
Triestearina	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	891,48 ^[7]	586,15 ^[14]	856,0 ^[13]
Trilinoleína	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	879,38 ^[7]	798,30 ^[15]	925,0 ^[7]

As outras propriedades devem ser estimadas. Existem métodos para realizar a estimação das propriedades críticas de componentes puros, como o método de Ambrose e Joback [8]. Eles são baseados no conceito da contribuição de grupos: a partir da informação estrutural da molécula (como o número de átomos e suas ligações) e de uma tabela com valores calculados para grupos químicos diversos (que podem ser encontrados em [8]), as propriedades termodinâmicas da molécula pura são calculadas a partir de uma soma para cada propriedade, representadas por $\sum \Delta$.

O método de Ambrose apresenta erro absoluto médio inferior a 0,7% para a estimação de temperatura, 4,6% para a pressão e 2,8% para o volume (propriedades críticas), considerando aproximadamente 350 componentes para cada comparação [8]. Este método utiliza o ponto de ebulição e o peso molecular e é composto pelas relações (2) a (4) para a temperatura (K), pressão (bar) e volume críticos (cm³), respectivamente:

$$T_c = T_b \left(1 + \frac{1}{1,242 + \sum \Delta_T} \right) \quad (2)$$

$$p_c = \overline{M} [0,339 + \sum \Delta_p]^{-2} \quad (3)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_v \quad (4)$$

A equação (5) é aplicada para calcular o fator acêntrico (adimensional):

$$\omega = \left(\frac{3}{7} \frac{\theta}{1 - \theta} \log p_c \right) - 1 \quad (5),$$

onde θ é o quociente da temperatura de ebulição com a temperatura crítica $\left(\theta = \frac{T_b}{T_c} \right)$ e p_c é a pressão crítica em atmosferas (atm) [8].

Com estas fórmulas, os valores das propriedades restantes foram calculados, sendo apresentados na Tabela 3:

Tabela 3: Propriedades estimadas dos triglicerídeos.

Composto	T_c [K]	p_c [bar]	V_c [cm ³]	ω
Trioleína	564,76	4,82	3127,4	1,711
Tripalmitina	654,89	5,09	2916,8	1,648
Triestearina	645,95	4,58	3247,4	1,708
Trilinoleína	886,60	5,07	3007,4	1,710

Os compostos foram adicionados no HYSYS com a ferramenta *HypoTool*. Foi necessária também a seleção de todos os componentes que são utilizados na produção de biodiesel, e que já estão na base de dados (na versão 2006.5), como o metanol (CH₃OH), a água (H₂O), o hidróxido de sódio (NaOH), o glicerol (C₃H₅(OH)₃) e os metil-ésteres de cada ácido graxo utilizado, que são: metil-oleato (C₁₉H₃₆O₂), metil-palmitato (C₁₇H₃₄O₂), metil-estereato (C₁₉H₃₈O₂) e metil-linoleato (C₁₉H₃₄O₂).

O pacote de fluido, que é o conjunto de relações e constantes que regem o comportamento das propriedades físico-químicas dos componentes do modelo, escolhido foi a equação de estado de Peng-Robinson [9], com a função $\alpha(T)$ de Twu *et al.* [10], por não apresentar incompatibilidade com nenhum dos componentes envolvidos na simulação.

As reações de formação de biodiesel foram consideradas como reações simples de conversão, com rendimento constante, $\gamma=95\%$, conforme a abordagem utilizada em [5] para o caso da catálise básica. Isso pode ser justificado pela falta de dados sobre a cinética da reação e do comportamento da energia livre de Gibbs em função da temperatura de cada triglicerídeo (necessário para a descrição de reações de equilíbrio). A trilinolenina não foi incluída, pois não é um componente principal, e os óleos tiveram sua composição normalizada para suprir esta eliminação. Foram adicionadas quatro reações, uma para cada triglicerídeo proposto neste trabalho, que seguiram a ideia apresentada na equação (1).

O HYSYS utiliza por padrão para o cálculo da densidade (ρ) a equação de Yen-Woods [4], representada na equação (6):

$$\rho = \rho_c \left[1 + \sum_{i=1}^4 k_i (1 - T_r)^{\frac{i}{3}} \right]$$

$$k_1 = 17,4425 - 214,578Z_c + 989,625Z_c^2 - 1522,06Z_c^3$$

$$\text{Se } Z_c < 0,26, \quad k_2 = -3,28257 + 13,6377Z_c + 107,4844Z_c^2 - 384,211Z_c^3 \quad (6),$$

$$\text{Se } Z_c > 0,26, \quad k_2 = 60,2091 - 402,063Z_c + 501,0Z_c^2 + 641,0Z_c^3$$

$$k_3 = 0$$

$$k_4 = 0,93 - k_2$$

onde Z_c é o fator de compressibilidade crítico ($Z_c = p_c V_c / RT_c$) e ρ_c é a densidade crítica $\left(\rho_c = \overline{M} / V_c \right)$.

Para o cálculo da viscosidade (μ) foi utilizada a relação empírica desenvolvida em [11], que é baseada na equação de Grundberg-Nissan, com a supressão do fator de interação entre componentes:

$$\ln(\mu_{mistura}) = \sum_{i=1}^N x_i \ln(\mu_i) \quad (7),$$

onde x_i é a fração de metil-éster no produto final e μ_i é a viscosidade de cada um, que é conhecida e pode ser encontrada em [1].

Resultados e Discussão

Com o modelo implementado em regime estacionário (baseado na Figura 1), o seguinte cenário é proposto: a mesma quantidade de óleo é introduzida no processo (fixada em 1000 moles/h), porém, com diferentes frações dos óleos de soja, algodão e canola (conforme a Tabela 5). Então, calculou-se o rendimento, γ , definido como a divisão da vazão mássica de saída do biodiesel pela vazão mássica de entrada de óleo.

Nesta simulação, o produto que sai do reator passa por uma recuperação, iniciando com uma lavagem com 3500 moles/h de água pura em uma coluna de absorção atmosférica com 6 pratos e posteriormente submetido a uma torre de destilação à vácuo ($p = 0,1 \text{ atm}$), com temperatura do refeedor de 320°C e fração de refluxo de 3,0. Este procedimento é descrito em [1], com alguns valores retirados de um exemplo disponibilizado pela AspenTech. Para melhorar a especificação da destiladora, foram introduzidos valores da legislação da ANP, que não constam no modelo original. O biodiesel deve possuir teores (em massa) de água inferior a 0,5% e de metanol inferior a 0,2% [20]. O modelo convergiu com método HYSIM Inside-Out, que é o padrão do HYSYS para destiladoras e possui boa aplicabilidade [19], com tolerância de 10^{-4} e número máximo de iterações $N_{\text{máx}} = 10000$.

Verificação do modelo

O modelo elaborado no HYSYS passou por uma etapa de verificação, na qual as propriedades do óleo e do biodiesel foram calculadas e confrontadas com valores obtidos em artigos da literatura. Os dados e os erros encontrados são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Dados da utilizados na etapa de verificação

Composto	Propriedades					
	Densidade (kg/m^3)			Viscosidade (cSt)		
	HYSYS	Real	Erro	Calculada	Real	Erro
Óleo de Soja	948,8	919,0 ^[18]	3,15%	-	-	-
Óleo de Canola	946,1	917,0 ^[18]	3,17%	-	-	-
Óleo de Algodão	940,8	919,0 ^[18]	2,37%	-	-	-
Biodiesel de Soja	881,9	881,0 ^[16]	0,10%	4,05	4,10 ^[16]	-1,22%
Biodiesel de Algodão	882,5	881,0 ^[16]	0,17%	4,07	4,60 ^[16]	-11,50%
Biodiesel de Canola	881,8	880,0 ^[16]	0,20%	4,09	4,60 ^[16]	-11,09%
Biodiesel de Dendê	878,7	878,3 ^[17]	0,05%	4,43	4,41 ^[17]	0,45%

São possíveis fontes de desvios a estimação de propriedades realizada através das equações (2) a (4), a escolha do pacote de fluido e o cálculo da viscosidade pela lei de mistura logarítmica, uma vez que a estimação da densidade apresentou boa precisão.

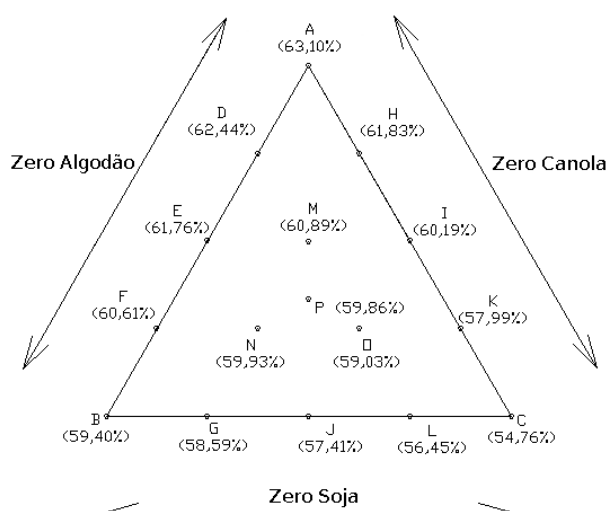
Rendimento

Alterando-se a composição do óleo a ser transesterificado usando diferentes proporções de óleo de canola, soja e algodão, foram obtidos diferentes rendimentos (γ), conforme a Tabela 5.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, foi elaborado um gráfico para ilustrar o rendimento do processo, segundo regiões de operação. O gráfico pode ser visualizado na Figura 2.

Tabela 5: Composição da alimentação, rendimento obtido e propriedades do biodiesel final

Ponto	Óleo de soja	Óleo de canola	Óleo de algodão	Rendimento (γ)	ρ [kg/m ³]	μ [cSt]
A	100,0%	0,0%	0,0%	63,10%	881,95	4,05
B	0,0%	100,0%	0,0%	59,40%	881,89	4,09
C	0,0%	0,0%	100,0%	54,76%	882,54	4,07
D	75,0%	25,0%	0,0%	62,44%	881,92	4,06
E	50,0%	50,0%	0,0%	61,76%	881,90	4,07
F	25,0%	75,0%	0,0%	60,61%	881,89	4,08
G	0,0%	75,0%	25,0%	58,59%	882,10	4,09
H	75,0%	0,0%	25,0%	61,83%	882,12	4,06
I	50,0%	0,0%	50,0%	60,19%	882,30	4,06
J	0,0%	50,0%	50,0%	57,41%	882,24	4,08
K	25,0%	0,0%	75,0%	57,99%	882,47	4,06
L	0,0%	25,0%	75,0%	56,45%	882,41	4,07
M	50,0%	25,0%	25,0%	60,89%	882,13	4,06
N	25,0%	50,0%	25,0%	59,93%	882,11	4,07
O	25,0%	25,0%	50,0%	59,03%	882,30	4,07
P	33,4%	33,3%	33,3%	59,86%	882,18	4,07

**Figura 2: Rendimento do processo, para as diferentes composições da Tabela 5.**

É possível observar uma tendência para a utilização do óleo de soja, possivelmente por apresentar uma maior densidade calculada, o que significa maior massa para o mesmo volume de óleo. Os resultados obtidos apresentam coerência com a realidade, pois se observou maior densidade nos óleos do que no biodiesel final. Finalmente, destaca-se que todas as amostras se encontram dentro da especificação vigente, que impõe limites de 850 a 900 kg/m³ para a densidade e 3,0 a 6,0 cSt para a densidade [20].

Conclusões

Um modelo de simulação da produção de biodiesel foi implementado no *software* HYSYS, baseado no processo de transesterificação metanólica catalisada por base. Os óleos foram representados por triglicerídeos com cadeias diferenciadas, o que possibilitou a diferenciação de fontes oleaginosas de acordo com sua composição em ácidos graxos. As saídas foram verificadas com dados de artigos científicos, o que apontou alguns desvios toleráveis. Em seguida, foram introduzidas correntes de entrada com diferentes composições de óleo de soja, canola e algodão para avaliar o rendimento da planta. É possível observar que o modelo apresentou uma tendência para a adição do óleo de soja, possivelmente por ser o óleo com a maior densidade calculada, logo mais denso. A densidade e viscosidade calculadas encontraram-se dentro da especificação da ANP em todos os casos.

Futuramente, a reação de transesterificação deve ser mais bem caracterizada e uma validação mais apurada deve ser feita, com dados obtidos experimentalmente. A adição de outros óleos que produzam biodiesel fora de especificação, como a mamona, é interessante para um estudo de *blending*. Foi observado também que algumas variáveis interferem no rendimento do processo, o que sugere a busca por pontos de operação ótimos, com a inclusão de estratégias de eficiência energética, o que pode ser de grande interesse do ponto de vista industrial.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT (PRH10-UTFPR).

Referências Bibliográficas

- [1] KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J. & RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**, Editora Edgard Blücher, 2006.
- [2] ANP. **Boletim Mensal de Biodiesel: Abril de 2009**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2009.
- [3] ANP. **Resultado do Pregão nº34/09 - 29/05/2009**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2009.
- [4] ASPENTECH TECHNOLOGY. **Aspen HYSYS User's Guide**. AspenTech Technology Inc., Burlington, Massachusetts, 2009.
- [5] ZHANG, Y., DUBÉ, M., MCLEAN, D.D & KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment**, *Bioresource Technology* Vol. 89, 2003.
- [6] MA, F. & HANNA, M. **Biodiesel production: a review**. *Bioresource Technology* Vol. 70, 1999.
- [7] SIGMA-ALDRICH. **Product Catalog (Triglycerides)**. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>. Acesso em: 02 jun. 2009.
- [8] REID, R., PRAUSNITZ, J. & POLING, B. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill, Inc. New York, NY: 4th Edition 1987.
- [9] PENG, D. & ROBINSON, D. **A new two-constant equation of state**. *Industrial and Chemical Engineering Fundamentals* Vol. 15, 1976.
- [10] TWU, C., BLUCK, D., COON, J. & CUNNINGHAM, J. **A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule**. *Fluid Phase Equilibria* Vol. 69, 1991.
- [11] ALLEN, C., WATTS, K., ACKMAN, R., PEGG, M. **Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition**, *Fuel* Vol. 78, 1999.
- [12] OLIVEIRA, A., SILVA JR., D., FRANÇA, L., CORRÊA, N., ARAÚJO, M. **Planta para a Produção de Biodiesel Utilizando o Simulador Aspen HYSYS**. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, 2006, Brasília.
- [13] LIDE, D. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 86th Ed. CRC Press, 2005.
- [14] JOELIANINGSIH, MAEDA, H., HAGIWARA, S., NABETANI, H. *et al.* **Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study**. *Renewable Energy* Vol. 33, 2008.
- [15] HERNÁN-PÉREZ, S., SOLÉ, J. **Hidrogenació d'oli en condicions supercrítiques: estudi cinètic i disseny de la planta industrial**. Tese de Bacharelado: Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [16] ALBUQUERQUE, M., MACHADO, Y., AZEVEDO, D. *et al.* **Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends**. *Renewable Energy*, Vol. 34, 2009.

- [17] FONN, C., MAY, C., LIANG, Y., NGAN, M. & BASIRON, Y. **Palm biodiesel: gearing towards Malaysian standards**, *Palm Oil Developments* Vol. 42, 2005.
- [18] CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA **Óleos Vegetais**. Disponível em: <http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml>. Acesso em: 10 jun. 2009
- [19] ASPENTECH TECHNOLOGY. **HYSYS Operations's Guide**. AspenTech Technology Inc., Burlington, Massachusetts, 2009.
- [20] ANP. **Resolução ANP nº 7 de 19.3.2008**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008.