

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Otimização do uso de uma coluna de destilação reativa para produção de biodiesel

AUTORES:

Thibério Pinho Costa Souza

Josivan Pedro da Silva

Murilo Thadeu Lavra

Luiz Stragevitch

Jose Geraldo de Andrade Pacheco Filho

José Marcos Francisco da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

OTIMIZAÇÃO DO USO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

In recent years biodiesel has become an alternative to the growing demand for fuel. A next step would be to produce a biodiesel which is economically competitive with industrially produced fossil-based diesel fuels. The transesterification of vegetable oil is by a reversible reaction, where the oil is processed into biodiesel by the change in the portion of alcohol / oil, whose optimization depends on factors such as molar ratio, the type of catalyst, the acidity of the raw material, temperature, pressure and reaction time and agitation of the reaction medium. But to get a biodiesel economically viable, it is necessary to conduct studies to make it cheaper. One of the reasons that influence the price of biodiesel is the cost associated with its production. Currently the plants for the production of biofuel use in a system configuration process batch. Despite having served well the production process, the use of batch reactors has some limitations when you want to increase production. This study sought to simulate a biodiesel plant using a distillation column reactor to replace.

Introdução

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 5% de ésteres oriundos do combustível renovável. Esta norma foi imposta pela norma ANP RES N°7 de 19/03/08 da AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, na qual fiscaliza e regulariza os combustíveis comercializados em todo país.

O biodiesel ainda é um combustível caro de se obter. Um dos motivos para o alto custo aplicado ao biodiesel é que boa parte da produção nacional do biocombustível 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 e 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, ARAIM, 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 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 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. 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 que é a aplicação de coluna de destilação reativa no processo. 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 Methyl acetate pode ser substituído por um processo quase 100 vezes menor (Figura 1).

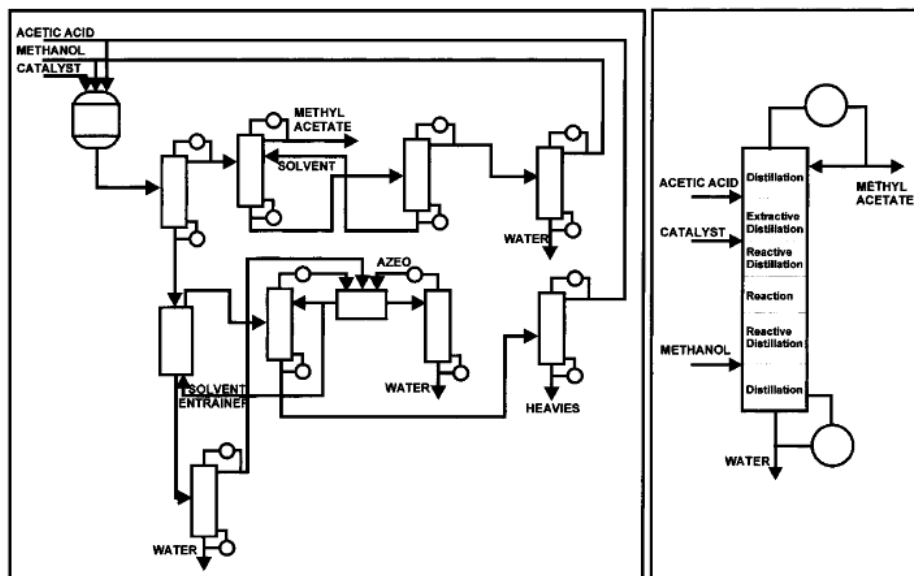


Figura 1: Otimização do layout de um processo complexo aplicando destilação reativa.

Nos últimos anos, a destilação reativa começou a ser usada em estudos para a produção de biodiesel (Kiss, et al, 2006) 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 em fluxo contínuo, 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).

Metodologia

Para o estudo desse trabalho, foi tomada como parâmetro de referência a usina de produção de biodiesel de Caetés localizada no estado de Pernambuco. Foram utilizados, como principais ferramentas de trabalho, softwares computacionais para a execução das tarefas. Devido a sua grande capacidade de realizar cálculos matemáticos, a aplicação dos programas computacionais tem auxiliado profissionais da engenharia a simular condições de processo com cada vez mais realidade. Dentre os softwares existentes no mercado, foi adotado para este trabalho o Aspen hysys, Aspen User Interface, Process Economic Analyzer, Matlab e Excel como planilha de cálculo. Também fez parte da metodologia, a coleta e análise dos componentes usados na usina de biodiesel. Foi utilizada a cromatografia gasosa para a caracterização dos compostos. Os componentes caracterizados e os parâmetros de projeto e de operação foram inseridos no simulador a fim de representar o processo. A Figura 2 mostra os dados coletados no processo sendo inseridos no simulador.

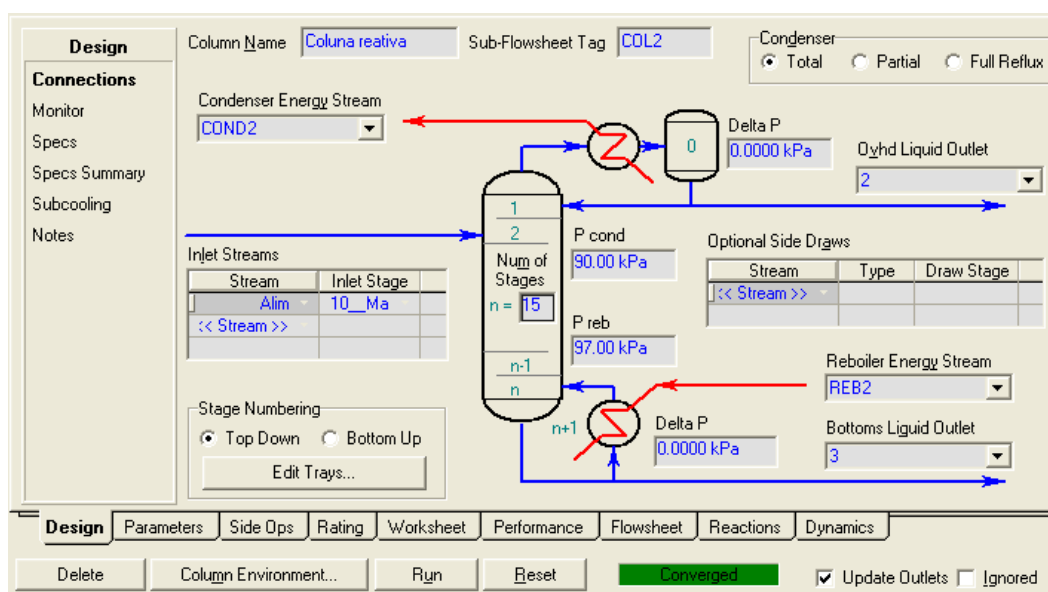


Figura 2: Simulação com os parâmetros de operação do processo de Caetés/PE.

Foi simulado uma coluna de destilação reativa operando com 10 estágios de separação (top down) onde a alimentação de óleo foi feita no estágio 2, enquanto que a alimentação de álcool foi feita no oitavo estágio. A coluna opera com condensador do tipo total para proporcionar um refluxo à torre e reboiler kettle parcial. Foi considerada como zona reativa da coluna todos os estágios de separação sendo que a reação ocorre na fase líquida atingindo o equilíbrio instantaneamente em cada prato. Foi considerado o volume reacional constante em cada estágio e fluxo molar de vapor constante na coluna. Os efeitos térmicos de mistura foram considerados uma vez que o próprio simulador possui um banco de dados termodinâmico capaz de representar as condições da mistura. Procurou-se trabalhar com uma coluna operando à pressão atmosférica, com composição ao longo do prato uniforme e igual ao líquido que verte para o prato localizado imediatamente abaixo. Não foram levados em consideração efeitos de troca térmica no corpo na torre, sugerindo assim um equipamento adiabático. As condições de trabalho foram ajustadas conforme as condições de operação da usina piloto de Caetés/PE de tal forma que, a vazão inicial de alimentação de óleo na torre foi de 270 kg/h enquanto que para o álcool foi de 60 kg/h. Considerou-se o uso de catalisador (NaOH) sendo alimentado no refluxo da coluna. Todo o sistema foi inserido em um flow sheet de tal forma que foram substituídas as etapas reativas e de recuperação do excesso de álcool como visto na Figura 3 a seguir. Procurou-se manter as etapas seguintes do processo de produção encontrados na usina de biodiesel.

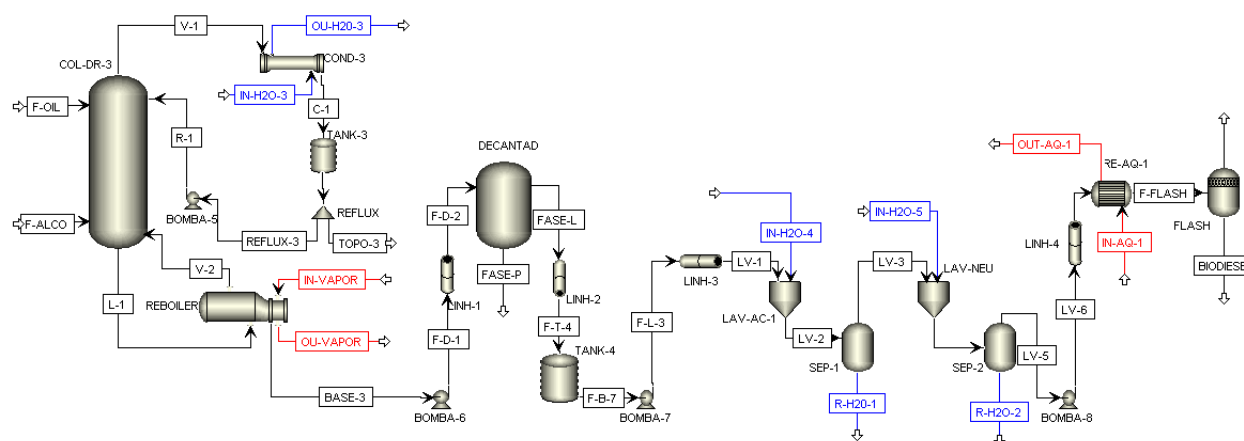


Figura 3: Flow seet da usina de produção de biodiesel com coluna de destilação.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi realizada uma caracterização dos compostos usados no processo através da cromatografia gasosa. Este resultado serviu de base para a utilização dos compostos que foram inseridos no software. Em seguida, foi realizada uma simulação com as condições de operação adotada pela usina de biodiesel de Caetés/PE. Por fim procurou-se aperfeiçoar o processo através da análise de sensibilidade da coluna de destilação reativa.

O estudo da sensibilidade da coluna de destilação reativa foi feito levando-se em consideração a variação na razão de refluxo do destilado junto com a variação da relação molar. Para o presente trabalho, foram analisadas as seguintes variáveis: razão de refluxo no condensador e a carga térmica no refeedor. Para a análise de sensibilidade da razão de refluxo foi atribuído um intervalo entre 0,001 até 5 para esta variável, fixado em 10 o número de estágios (Figura 4). Esta variação na razão de refluxo do topo da coluna serviu para representar uma condição em que se opere uma coluna com refluxo mínimo e com refluxo máximo. O interesse de se trabalhar com o mínimo de produto de topo, se faz necessário uma vez que o composto mais leve é o metanol e que o mesmo deverá retornar ao processo como reciclo minimizando assim o custo operacional aplicado a esse reagente.

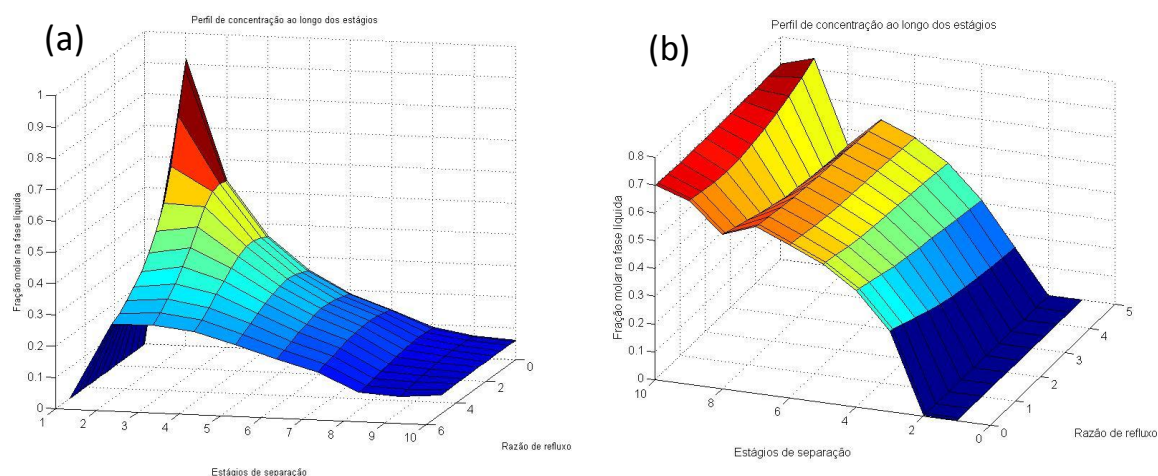


Figura 1: Superfície da fração molar do óleo ao longo da coluna de destilação reativa (a). Superfície da fração molar do biodiesel ao longo da coluna de destilação reativa (b).

Os resultados para este processo mostraram que para uma conversão acima de 97%, necessitou-se de uma coluna de destilação reativa com o mínimo de 10 estágios de separação. Como a norma de qualidade da Agência nacional de Petróleo (ANP) exige um teor de pelo menos 96,5% em éster, a aplicação de uma coluna de destilação reativa operando com estas condições, atendem as normas de qualidade. Com o aumento da razão de refluxo, pôde-se obter uma maior conversão em ésteres reduzindo assim a relação molar a ponto de se trabalhar próximo a estequiometria (3 mols de álcool para 1 mol de óleo). Normalmente para um processo operando em batelada esta relação chega a ser de 6 mols de álcool para cada mol de óleo (excesso de 100%). Este resultado também foi observado experimentalmente por B. B. He et al, (2006). Em seguida, foi realizado um estudo da viabilidade econômica desse processo aplicando o conceito de custo anual total unitário (CATU) onde se limita a viabilidade do processo pela unidade. Os perfis de concentração (base mássica) dos componentes na fase líquida ao longo dos estágios de separação, bem como o CATU pela conversão podem ser vistos na Figura 5.

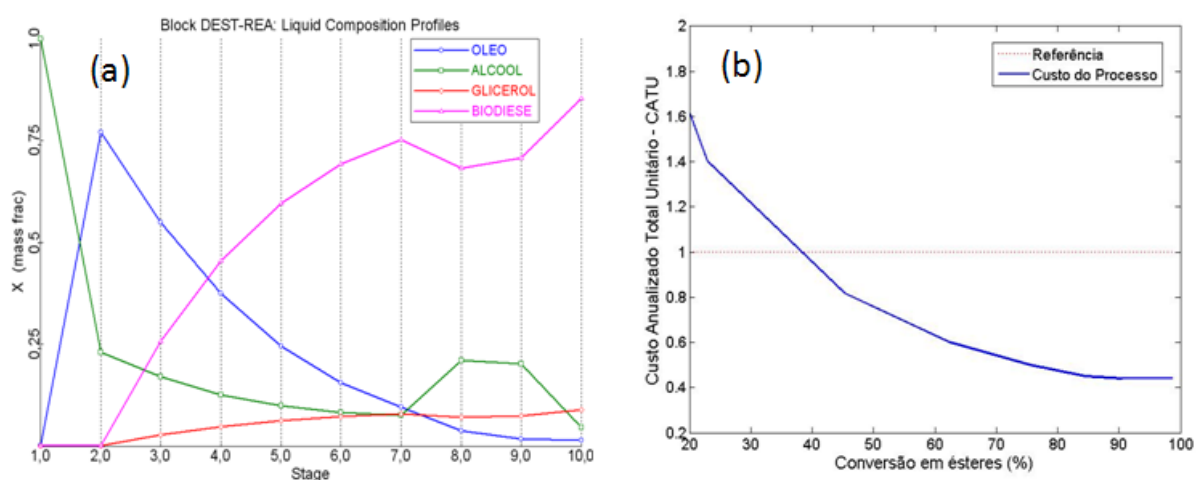


Figura 5: Perfil de concentração ao longo da coluna (a). CATU da coluna reativa(b).

Percebe-se que a partir de uma conversão do óleo acima de 40%, o custo aplicado ao processo se torna viável devido a grande formação de ésteres, o qual agrega valor ao produto final. À medida o produto da reação (biodiesel) é formado, o custo de operação é diluído do valor final de produção. Para atingir o mínimo de conversão necessária para tornar viável o processo, foi preciso operar a coluna com um mínimo de 3 estágios de separação, onde foi obtido um teor de éster de 40%.

Conclusões

O estudo do processo através de simuladores computacionais, ganha mais importância devido a sua grande precisão com os resultados reais obtidos numa planta industrial. Por outro lado, o estudo da viabilidade econômica preliminar pode ser um bom guia para a síntese de processos. Com relação a utilização do sistema de destilação reativa para a produção de biodiesel, os resultados deste trabalho mostraram que a conversão de óleo em ésteres está diretamente relacionada com a razão de refluxo e com a razão molar de alimentação. Foi observado também que com o aumento da razão de refluxo, tem-se uma maior formação de ésteres, tornando-se uma vantagem na produção de biodiesel, pois o produto de topo da coluna (excesso de álcool) normalmente retorna para o processo.

Agradecimentos

Agradeço ao Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos Químicos (LSDPQ), ao Laboratório de Combustíveis da ANP (LAC), ao Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTeclim), ao Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE) e a CAPES pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

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

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.

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.

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

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

KISS AA, OMOTA F, DIMIAN AC, ET AL., The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation, Topics in Catalysis Vol. 40, Nos. 1–4, November 2006

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

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

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.