

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Simulação Estacionária, com Incerteza Utilizando Conceito *Inside-Out*, de Coluna de Destilação em Processo de Produção de Biodiesel

AUTORES:

Diego Macedo de Oliveira Silva¹, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa², André Luiz Hemerly Costa³
Bolsista PRH-13 ANP, somd02@hotmail.com.br, ¹DEQ, EQ, UFRJ, ²DEQ, EQ, UFRJ, ³DOPI, IQ, UERJ

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA, COM INCERTEZA UTILIZANDO CONCEITO *INSIDE-OUT*, DE COLUNA DE DESTILAÇÃO EM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

The process simulation procedure consists in solving the set of mathematical relationships that describe the behavior of the system, for example, mass and energy balance, phase equilibrium equations, calculations of the physical properties, etc. The mathematical model contains input variables, parameters and the process output variables. The traditional approach involves setting simulated input variables and process parameters; output variables are thus evaluated by using the model. However, the use of the simulation results can be limited due to the uncertainties associated with the variables and parameters of the actual process. The model solution may be significantly different from the actual process response. Biodiesel is a mixture of alkyl esters of fatty acids, produced mainly from a catalytic transesterification of vegetable oils with short-chain alcohols. This biofuel has become an interesting alternative for diesel engines, because it has similar properties to mineral diesel, and may even replace it with few or no engine modification. In this context, the objectives were: to seek thermodynamic data, phase equilibrium data and composition for methanol, glycerol and a mixture of esters approaching as much as possible of biodiesel, which could allow the simulation of the distillation column; simulating the process with the average values of the variable components, both for the alignment with the highest ester content in the biodiesel in question, and for the mixture of esters associated with it; and build an error distribution model by implementing it in a processes simulation software like Hysys, thus assigning uncertainties values to the input variables and finding as answer the probability of error of the output variables. Through analysis composed by simulations groups, wherein each simulation variables were chosen randomly according to a normal distribution and at the end of analysis it was found a probability value indicating how much the process conditions proposed not meet the specifications. In addition to the distillation column was introduced into a previous decantation vessel to it, which enabled removal of the glycerin phase from stream rich in biodiesel. The composition of biodiesel in the final current met the ANP specifications regarding the total concentration of glycerin, alcohol, water and the ester content (which reached a value above 96.5% mass).

Introdução

O biodiesel é uma mistura de alquil-ésteres de ácidos graxos, produzidos, principalmente, a partir de uma reação de transesterificação catalítica de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta. Este biocombustível tem se tornado uma alternativa interessante para os motores diesel, por possuir propriedades similares ao óleo diesel mineral, podendo, inclusive, substituí-lo com poucas ou nenhuma modificação do motor.

Os estudos e pesquisas também se estendem a área de simulação de processos, sempre com o intuito de prever o comportamento da planta antes de sua implementação. Através de simuladores como o HYSYS é possível estabelecer condições razoáveis para a produção de biodiesel.

O procedimento de simulação de processo consiste na resolução do conjunto de relações matemáticas que descrevem o comportamento do sistema, por exemplo, balanços de massa e energia, equações de equilíbrio de fases, cálculos das propriedades físicas, etc. O modelo matemático contém variáveis de

entrada, os parâmetros do processo e variáveis de saída. A abordagem de simulação tradicional envolve a definição de variáveis de entrada e parâmetros de processo; variáveis de saída, portanto, são avaliadas através da utilização do modelo. No entanto, a utilização dos resultados da simulação pode ser limitada devido às incertezas associadas com as variáveis e parâmetros do processo real. A solução do modelo pode ser significativamente diferente da resposta do processo real. A análise habitual de incertezas de um estudo de sensibilidade tem várias desvantagens: ele apresenta possíveis cenários de processos mas não indica quão provável eles são, os resultados são difíceis de interpretar quando o número de variáveis é grande e é difícil identificar as interações entre diferentes variáveis. MIZUTANI *et al.* (2000)

Metodologia

O óleo escolhido como fonte de matéria-prima para o biodiesel representado na simulação, foi o óleo de soja. Tal escolha foi feita com base na grande oferta deste óleo no país. Além disso foi escolhido o biodiesel que fosse proveniente de uma rota metílica de transesterificação, devido o metanol proporcionar menores índices de formação de emulsão, portanto a corrente de entrada na simulação continha não só o éster (biodiesel) como metanol que é utilizado em excesso na reação, triglicerídeos (óleo de soja) que não reagiu por completo, e glicerina que é subproduto da reação. Outra adoção tomada nesta fase foi a consideração do óleo de soja ser formado apenas por triglicerídeos, desconsiderando assim os diacilglicerídeos e monoglicerídeos, isto para efeito de simplificação. O modelo termodinâmico adotado foi o UNIQUAC.

São feitas duas simulações para valores médios das variáveis de projeto, uma simulação para representação do biodiesel como sendo formado apenas pelo éster de maior teor da sua composição e outra para uma mistura de cinco ésteres que o compõe.

Na primeira simulação com a presença de só um éster na corrente de entrada do processo, inserida no Hysys, foi escolhido como fonte de matéria prima para representação do óleo de soja o triglicerídeo trioleína. Isso devido o éster oleato de metila ser o que está presente em maior concentração no biodiesel formado a partir do óleo de soja e metanol. Como podemos ver na tabela abaixo, o oleato representa 55,56% no biodiesel proveniente de soja e metanol.

Éster	Mamona M	Dendê M	Bovino M	Algodão M	Soja M	Frango M	Coco M	Soja E
Laurato	0,0000	0,0120	0,0004	0,0013	0,0006	0,0003	0,6947	0,0002
Miristato	0,0000	0,0112	0,0158	0,0102	0,1110	0,0067	0,1560	0,0010
Palmitato	0,0154	0,3901	0,1128	0,1095	0,0006	0,2478	0,0577	0,1221
Palmitoleato	0,0034	0,0000	0,2619	0,0994	0,0283	0,0852	0,0404	0,0020
Estearato	0,0092	0,0523	0,1212	0,0692	0,2374	0,0529	0,0159	0,0304
Oleato	0,0461	0,3817	0,1528	0,5627	0,5556	0,4780	0,0325	0,2602
Linoleato	0,0546	0,1413	0,3313	0,1295	0,0553	0,1190	0,0024	0,5235
Linolenato	0,0041	0,0072	0,0024	0,0083	0,0028	0,0045	0,0000	0,0524
Araquidonato	0,0001	0,0024	0,0009	0,0000	0,0017	0,0007	0,0004	0,0030
Gadoleato	0,0045	0,0009	0,0005	0,0038	0,0032	0,0038	0,0000	0,0022
Behenato	0,0000	0,0008	0,0000	0,0045	0,0006	0,0012	0,0000	0,0004
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015	0,0015	0,0000	0,0000	0,0001
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000
Nervonato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016
Ricinoléico	0,8625	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
Comp. Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9991

Tabela 1 – Composição mássica de ésteres de amostras de biodiesel. (Cavalcante, 2010)

Componentes	Composição Mássica
Oleato de Metila	0,798627
Trioleína	0,023325
Metanol	0,094957
Glicerol	0,083091

Tabela 2 – Dados de composição mássica da corrente de entrada para a simulação com valores médios na aproximação de apenas um éster.

Para a segunda simulação o biodiesel foi aproximado para uma mistura de Oleato, Estearato, Miristato, Linoleato e Palmitato, os cinco juntos representam cerca de 96% do teor mássico. O mesmo procedimento também foi feito para os triglicerídeos que representam o óleo não reagido, a mistura de triglicerídeos remanescente nas correntes do processo agora são representadas por Trioleína, Triestearina, Trimiristina, Trilinoleína e Tripalmitina. A composição ficou distribuída da seguinte forma:

Componentes	Composição Mássica
Oleato de Metila	0,460239
Miristato de Metila	0,091948
Palmitato de Metila	0,000497
Estearato de Metila	0,196654
Linoleato de Metila	0,045808
Trioleína	0,013442
Trimiristina	0,002683
Tripalmitina	0,000015
Triestearina	0,005744
Trilinoleína	0,001338
Metanol	0,096869
Glicerol	0,084764

Tabela 3 – Dados de composição mássica da corrente de entrada para a simulação com valores médios na aproximação para cinco ésteres.

Os ésteres já faziam parte do banco de dados do Hysys, porém os triglicerídeos não. Portanto, foi necessário a introdução dos mesmos no programa. Tal inserção foi realizada através do método de contribuição de grupos UNIFAC, tendo seus grupos funcionais distribuídos conforme abaixo:

Funções	Número de grupos				
	Trioleína	Triestearina	Trimiristina	Trilinoleína	Tripalmitina
CH_3	3	3	3	3	3
CH_2	41	47	35	35	41
CH	1	1	1	1	1
CH_2COO	3	3	3	3	3
$CH = CH$	3	0	0	6	0

Tabela 4 – Distribuição de grupos dos triglicerídeos pelo método UNIFAC.

Posteriormente às simulações com os valores médios foram inseridas incertezas, associadas ao processo de destilação, nos valores das variáveis. Cada análise é composta por um grupo de 1000 simulações, e em cada simulação as variáveis são escolhidas randomicamente de acordo com uma distribuição normal. Ao final da análise é encontrado um valor de probabilidade que indica o quanto as condições de processo propostas não atenderão às especificações.

Além dos grupos funcionais também foram inseridos os valores de temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico.

Triglicerídeos	Tb (K)	Tc (K)	Pc (kPa)	ω
Trioleína ¹	879,92	954,10	360,15	1,8004
Tripalmitina ¹	864,21	947,10	396,82	1,6500
Triestearina ²	533,00	900,95	352,00	1,7300
Trimiristina ³	584,00	892,10	343,95	1,5420
Trilinoleína ²	851,40	982,10	507,00	1,7100

Tabela 5 – Propriedades físicas estimadas (¹Lim, 2003. ²Lüders, 2009. ³Yu, 1994).

Resultados e Discussão

Para a realização da simulação no Hysys foi necessário a introdução de uma etapa de lavagem anterior à de separação do éster na corrente. Essa etapa de lavagem se evidencia devido a formação de emulsão ocasionada pela presença de glicerina, após a remoção da maior parte da glicerina presente na corrente de entrada, a mesma seguiu para a coluna de destilação. Porém, uma única coluna de destilação não foi o suficiente para deixar a corrente de saída com a composição dentro das especificações da ANP. Houve problemas quanto ao teor de água (alto) e de éster (baixo), na saída da primeira coluna, e problemas no teor de glicerol ainda alto na saída da segunda coluna. Após a segunda etapa de destilação colocou-se então um vaso de flash para enquadrar as composições finais dentro das especificações. A recuperação final do oleato para a simulação com apenas um éster, mesmo com a introdução adicional de todas essas etapas de separação, foi de 98,66% na corrente final do produto.

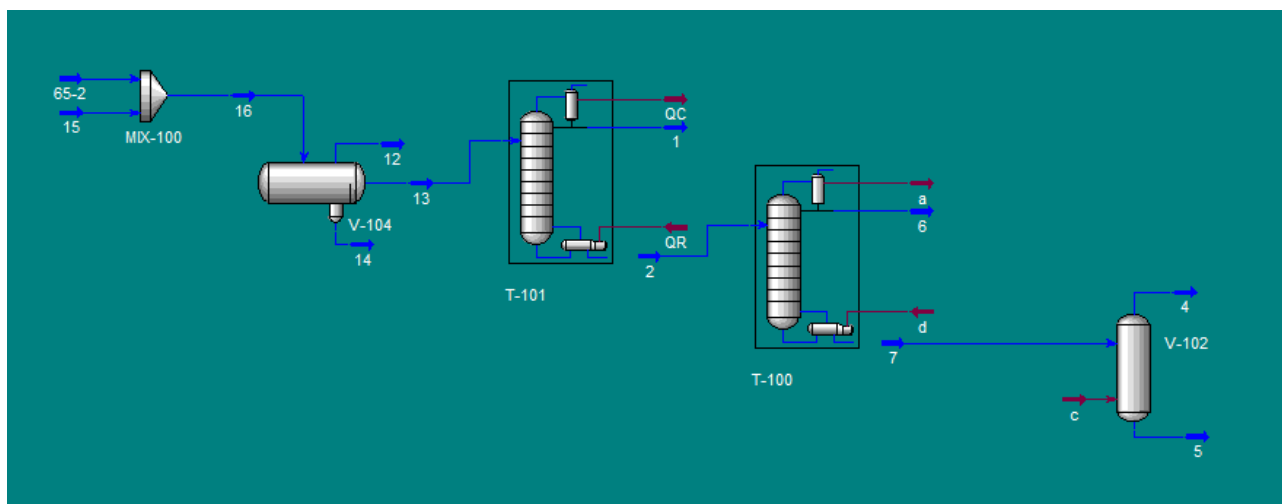


Figura 1 – Fluxograma do processo de separação do biodiesel, obtido no Hysys, proveniente de transesterificação, para simulação apenas com um éster.

Legenda:

- 65-2: Corrente de entrada do processo de separação do oleato (biodiesel), proveniente de uma reação de transesterificação.
- 13: Corrente de saída do separador trifásico, onde ocorreu a etapa de lavagem e retirada do excesso de glicerina.
- 2: Corrente de saída da primeira coluna de destilação.
- 7: Corrente de saída da segunda coluna de destilação.
- 5: Corrente final de biodiesel, saindo do vaso de flash, já dentro das especificações.

Corrente					
	65-2	13	2	7	5
T(°C)	75,00	27,09	111,90	334,7	336,3
P(kPa)	100,0	100,0	97,0	94,0	94,0
Vazão Mássica (kg/h)	1215,0	1170,0	1064,0	1001,0	988,1
Vazão Molar (kmol/h)	8,0	12,2	6,823	3,336	3,288
Fração Molar					
Oleato de Metila	0,409000	0,268097	0,479521	0,980795	0,982192
Trioleína	0,004000	0,002622	0,004690	0,009592	0,009734
Água	-	0,677251	0,510011	0,000272	0,000098
Metanol	0,450000	0,049477	0,001211	*	*
Glicerol	0,137000	0,002553	0,004567	0,009341	0,007976
Fração Mássica					
Oleato de Metila	0,798627	0,829466	0,911527	0,968822	0,968876
Trioleína	0,023325	0,024225	0,026622	0,028296	0,028674
Água	-	0,127312	0,058905	0,000016	0,000006
Metanol	0,094957	0,016543	0,000249	*	*
Glicerol	0,083091	0,002454	0,002696	0,002866	0,002444

*quantidade desprezível

Tabela 6 – Composição mássica e molar, bem como temperatura, pressão e vazões, das principais correntes do processo.

A mesma estruturação de processo foi adotada para a simulação com cinco ésteres, tendo-se que fazer ajustes na vazão da água de lavagem para remoção da fase glicerínica, bem como alterações nas temperaturas de trabalho de ambas as colunas e vaso flash. A recuperação dos ésteres não atingiu os mesmos valores encontrados anteriormente mas chegou a níveis próximos de 94%, talvez já devido à grande quantidade de componentes presentes na corrente de entrada, bem como às diversas temperaturas, pressões, fatores acêntricos, etc, inseridos no sistema devido à ausência no mesmo em seu banco de dados de compostos triglicéridos.

A construção do gráfico (probabilidade cumulativa x *fold*) da curva gerada como resposta pela simulação estocástica, levando-se em conta as incertezas associadas à temperatura e pressão, indicou que há uma probabilidade de cerca de 50% em que as condições de processo propostas não atenderão às especificações de processo.

Conclusões

Num primeiro momento foi feita a análise do projeto conceitual apresentado pelos orientadores, sendo então determinadas as etapas que se seguiriam durante o decorrer do projeto.

Dados de equilíbrio de fases bem como de composição para o biodiesel e óleo de soja foram obtidos por pesquisa bibliográfica, sendo que a presença exclusiva de triglicéridos na representação do óleo de soja, não reagido, na corrente de entrada do sistema foi adotada de modo a facilitar a análise. Além desta simplificação, o trabalho assume outras, como a representação do biodiesel por até no máximo cinco ésteres, e a estimativa de alguns parâmetros binários do modelo termodinâmico pelo método UNIFAC-LLE.

O fluxograma preliminar proposto não pode ser assumido em sua totalidade, pois foram encontradas dificuldades para que os resultados se enquadrassem dentro das especificações. Portanto foram adicionadas as etapas de lavagem para remoção de fase glicerínica, bem como a introdução de uma coluna extra e um posterior vaso flash.

Após as modificações no fluxograma preliminar, o mesmo foi simulado no software HYSYS® para a validação técnica, o que consistia em atender às normas da ANP, quanto à composição da corrente de biodiesel. Tais normas foram atendidas com sucesso, a corrente final de biodiesel que segue para a estocagem chegou a possuir concentração de 96,9% de éster em base mássica para a aproximação com um éster, e 96,5% para a aproximação com 5 ésteres. Obtendo entretanto recuperação menor na simulação com mais componentes.

A probabilidade de erro considerável encontrada na simulação estocástica indica a importância de uma melhor adequação das variáveis avaliadas no processo.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – 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, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Referências Bibliográficas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em junho de 2015.

BESSA, R. C.; DE PÁDUA, F. F. S.; GOMES, L. C. Projeto Preliminar de Planta de Produção de Biodiesel. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

CAVALCANTE, R. M. Predição da Densidade de Biodiesel Proveniente de Diversas Matérias-Primas. EQ, UFRJ, p. 35, 2010.

Mizutani, F. T., Costa, A. L. H., Pessoa, F. L. P. Stochastic Simulation of Supercritical Fluid Extraction Processes. Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ); Braz. J. Chem. Eng. vol.17 n.3 São Paulo Sept. 2000