

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Modelagem do ponto crítico de misturas reacionais de biodiesel sem e com adição de co-solventes

AUTORES:

Kayo Santana Barros, Sarah Arvelos, Lucienne Lobato Romanielo

INSTITUIÇÃO:

Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia. Av. João Naves de Ávila, 2121, Santa Mônica, Uberlândia - MG. CEP: 38408 - 100

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. 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 8ºPDPETRO.

Modelagem do ponto crítico de misturas reacionais de biodiesel sem e com adição de co-solventes

Abstract

Biodiesel produced from either vegetable oil or animal fats with alcohol consists of long chain monoalkyl esters derived through transesterification reaction and this process without catalyst has been studied in recent years, since it has numerous advantages of being simpler, producing higher yield in a short period of time and easier purification. To reduce the operational conditions, the addition of co-solvents also has been studied and many authors showed that they are able to increase the solubility between alcohol/oil mixtures. In the present work, critical temperature and pressure of binary and ternary mixtures involved in biodiesel production were calculated using equation of state of Soave Redlich Kwong and van der Waals mixing rules. It was tested different oils (soybean, coconut and palm), alcohols (methanol and ethanol) and co-solvents (CO_2 , propane, hexane and cyclo-hexane) in alcohol/oil molar ratios between 5 – 30 and co-solvent/alcohol between 0 – 0.4. Critical properties of pure triglycerides were estimated using group contribution methods and correlation.

Introdução

O uso de óleos vegetais tem se mostrado uma interessante alternativa para produção de energia renovável e menos poluente, entretanto seu uso direto em motores a diesel é inviável devido sua alta viscosidade (Jayed *et al.*, 2009). Desta forma, torna-se necessário o estudo de processos capazes de viabilizar seu uso e a transesterificação tem se mostrado bastante promissora na produção de biocombustíveis. Biodiesel é composto por uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos produzido pela reação de transesterificação entre triglicerídeos, presentes em óleos vegetais ou gorduras animais, com um álcool de cadeia curta geralmente na presença de um catalisador de caráter básico, ácido ou enzimático, sendo o glicerol gerado como produto secundário. Apesar da estequiometria reacional, álcool geralmente é adicionado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos (Song *et al.*, 2008). Entretanto, a transesterificação catalítica apresenta determinadas limitações como sensibilidade à presença de água e ácidos graxos livres presentes nos óleos de baixo custo com possível ocorrência de saponificação, dificuldade de separação final e exigência de altas razões álcool/óleo (Song *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2012).

A fim de superar as dificuldades apresentadas, Saka e Kusdiana (2001) foram pioneiros em estudos de transesterificação não catalítica com metanol em condição supercrítica e apesar de vários outros trabalhos terem sido publicados em seguida, o processo ainda enfrenta obstáculos para uso industrial devido à exigência de altas temperaturas e pressões. Desta forma, o uso de co-solventes tais como propano (Hegel *et al.*, 2007), dióxido de carbono (Tsai *et al.*, 2013) e hexano (Zawisza, 1985) têm sido amplamente investigado com a premissa de reduzir as condições operacionais do processo. Entretanto, novos estudos do comportamento de fases na transesterificação supercrítica são necessários visto que o efeito de co-solventes, as condições ótimas e a relação entre as variáveis não se relacionam nos trabalhos reportados, além da escassez de estudos a respeito de condições críticas. Desta forma, este trabalho tem como objetivo calcular temperaturas (T_c) e pressões críticas (P_c) de misturas binárias e ternárias envolvidas na produção de biodiesel utilizando equação de estado de Soave Redlich Kwong com regra de mistura clássica de van der Waals através do método de construção de diagramas de fases similar ao proposto por Cismonti e Michelsen (2007). Foram avaliados diferentes óleos (soja, coco e palma), álcoois (metanol e etanol) e co-solventes (propano, dióxido de carbono, hexano e ciclo-hexano) em razões molares álcool/óleo (RAO) entre 5 – 30 e co-solvente/álcool (RCA) entre 0 – 0,4.

Metodologia

Para construção do envelope de fases e determinação de ponto crítico de misturas binárias e ternárias estudadas no presente trabalho, faz-se necessário estimar propriedades críticas dos triglicerídeos puros (TG), visto que este componente não apresenta ponto crítico definido devido à degradação térmica (Anikeev *et al.*, 2012). T_{ci} , P_{ci} e ω_i de triglicerídeos puros presentes em óleos de soja, coco e palma foram estimados através de métodos de contribuição de grupos e correlação utilizados efetivamente por Arvelos *et al.*, (2014). Com estes dados, T_c , P_c e ω das misturas de TG foram calculados através de regras de mistura considerando suas composições em cada óleo. Os métodos utilizados para TG puros foram Constantinou e Gani para T_c , Marrero e Gani para P_c e Kesler e Lee para ω . Em seguida, para cálculos de T_c e P_c das misturas binárias e ternárias, o trabalho foi dividido em três etapas:

- T_c e P_c de misturas binárias de álcoois + co-solventes foram calculados e comparados com dados experimentais da literatura a fim de verificar a precisão dos cálculos utilizando SRK-EOS + vdW. As propriedades foram também calculadas através do GPEC, software desenvolvido por Cismonti e Michelsen (2007) que constrói isopletras de misturas binárias.
- T_c e P_c de misturas binárias de álcoois + óleos foram calculados para avaliar tais propriedades da mistura reacional sem co-solventes.
- Por fim, T_c e P_c de misturas ternárias de álcool + óleo + co-solventes foram calculados a fim de avaliar a adição de diversos co-solventes na mistura reacional da transesterificação em RAO entre 5 - 30 e RCA entre 0 - 0,4.

Resultados e Discussão

1. Determinação de parâmetros críticos de óleos vegetais

Parâmetros críticos (T_{ci} , P_{ci} e ω_i) de triglicerídeos presentes nos diversos óleos aqui estudados foram calculados através de métodos de contribuição de grupos e correlação avaliados por Arvelos *et al.*, (2014). Em seguida, T_c , P_c e ω de óleos vegetais (mistura de TG) foram calculados através da regra de mistura de Lorentz-Berthelot (Bunyakiat *et al.*, 2006) utilizando composições de ácidos graxos em cada óleo reportadas por Campanelli *et al.*, (2010). A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 1 – Propriedades críticas de misturas de triglicerídeos presentes em óleos vegetais

Mistura de triglicerídeos	Propriedade		
	T_c [K]	P_c [bar]	ω [-]
Óleo de soja	976,28	7,34	1,600
Óleo de coco	932,76	8,08	1,323
Óleo de palma	968,71	7,40	1,527

A similaridade entre os valores da tabela acima se deve às composições similares de triglicerídeos presentes nos óleos em questão.

2. Determinação de propriedades críticas de misturas binárias

a. Misturas de álcool + co-solventes

T_c e P_c de misturas binárias de álcoois + co-solventes (CO_2 + metanol, CO_2 + etanol e hexano + metanol) foram calculados em diversas composições, comparados com dados experimentais reportados da literatura e com os obtidos através do GPEC, a fim de verificar a precisão dos resultados utilizando SRK-EOS + vdW. Figura 1 e Tabela 2 apresentam os resultados obtidos.

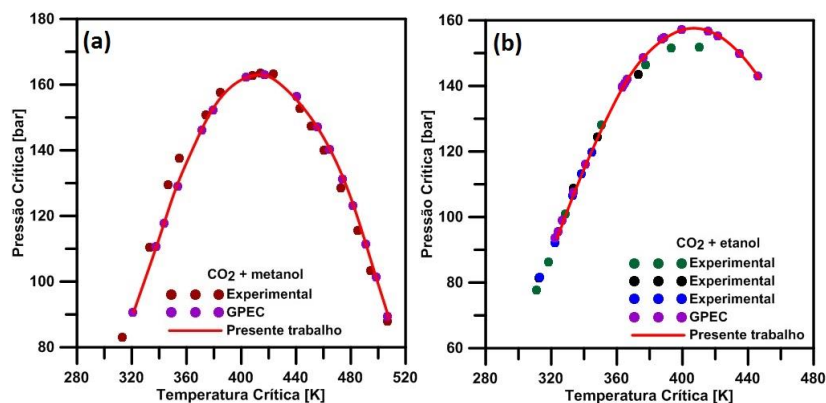


Figura 1. Lugar crítico de misturas binárias de CO₂ + **a)** metanol e **b)** etanol calculados no presente trabalho (—), preditos utilizando o GPEC (● ● ●) e experimentais: ● ● ● Liu *et al.*, (2003); ● ● ● Yeo *et al.*, (2000); ● ● ● Joung *et al.*, (2001); ● ● ● Galicia-Luna *et al.*, (2000).

Tabela 2 – Propriedades críticas de mistura binária de hexano (1) + metanol (2) calculadas no presente trabalho, calculadas utilizando o GPEC e experimentais: *Liu *et al.*, (2003); *Zawisza (1985)

Fração molar		Experimental		GPEC		Presente trabalho	
X ₁	X ₂	T _c [K]	P _c [bar]	T _c [K]	P _c [bar]	T _c [K]	P _c [bar]
0,367	0,633	480,4*	55,2*	499,3	50,8	501,0	50,9
0,416	0,584	481,1*	53,8*	499,3	48,6	501,0	48,7
0,680	0,320	492,1*	42,0*	502,1	38,9	503,7	39,0
0,712	0,288	491,1*	41,0*	502,6	37,9	504,3	38,1
0,845	0,155	496,3*	35,7*	504,8	34,1	506,5	34,2
0,928	0,072	504,6*	33,5*	506,3	32,0	506,6	31,8

Pode-se notar que o método utilizado neste trabalho é capaz de prever satisfatoriamente T_c e P_c de misturas de álcoois + co-solventes, visto que foi obtido um desvio médio de 1,1% em T_c e de 2,3% em P_c do sistema CO₂ + metanol e desvio máximo de 4,1% em T_c e 9,5% em P_c do sistema hexano + metanol quando comparados aos dados experimentais.

b. Misturas de álcool + óleo

A fim de obter as propriedades críticas da mistura reacional sem adição de co-solventes, T_c e P_c de misturas binárias de álcoois + óleos foram calculados em RAO entre 5 e 40 utilizando óleo de soja, coco e palma. Metanol e etanol foram avaliados e os resultados estão presentes na Figura 2.

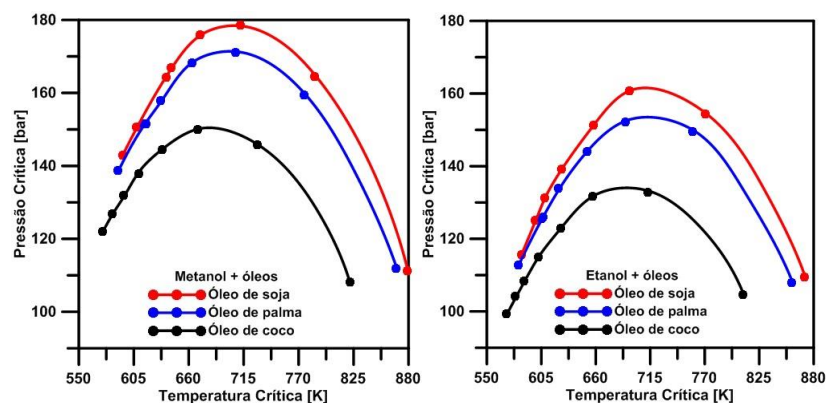


Figura 2. Lugar crítico de misturas binárias de óleo de soja, palma e coco + **a)** metanol e **b)** etanol

O lugar crítico com ambos os álcoois teve comportamento similar, mas com uma queda significativa da pressão crítica quando etanol foi utilizado. Apesar do metanol ser mais utilizado na produção de biodiesel em escala industrial devido a sua disponibilidade, baixo preço (Lam e Lee, 2011) e maior reatividade, o que diminui o tempo reacional (Meneghetti *et al.*, 2006), o etanol é menos tóxico, menos corrosivo, renovável (Juntarachat *et al.*, 2014) e mais solúvel em óleo comparado ao metanol, aumentando assim a transferência de massa durante a transesterificação. Além disso, seu uso se torna interessante por exigir menores condições de temperatura e pressão para a mistura reacional alcançar o estado supercrítico.

Resultados similares foram obtidos por (Anikeev *et al.*, 2012) no estudo de modelagem de pontos críticos de misturas binárias de metanol + triglicerídeos de ácido palmítico e oleico. Os autores verificaram que a medida que se aumentava a fração de álcool, a T_c do sistema diminuía e a P_c apresentava um ponto de máximo, como ocorrido no presente trabalho. De acordo com Morachevsky *et al.*, (1989), este comportamento é típico em sistemas binários com propriedades críticas muito dissimilares.

3. Determinação de propriedades críticas de misturas ternárias (álcool + óleo + co-solventes)

T_c e P_c de misturas ternárias de álcoois + óleos + co-solventes foram calculados para avaliar o aumento ou redução das propriedades críticas com adição de diferentes co-solventes na mistura reacional. Foram testados metanol, etanol e óleos de soja, coco e palma. Tais óleos foram escolhidos devido à grande quantidade de estudos presentes na literatura, além do óleo de soja representar 90% da matéria-prima do biodiesel produzido no Brasil (Cavalett e Ortega, 2010). Em relação aos co-solventes, foram avaliados dióxido de carbono, propano, hexano e ciclo-hexano, os quais são frequentemente estudados na literatura devido a sua capacidade de aumento da solubilidade entre o álcool e óleo (Hegel *et al.* 2007).

a. Avaliação dos óleos

Em produções de escala industrial, é de extrema importância avaliar o óleo utilizado como matéria-prima visto que este é responsável por 70 - 80% do custo total da produção do biodiesel (Yusuf *et al.*, 2011). Desta forma, foram avaliados no presente trabalho óleos de soja, coco e palma nas misturas ternárias com adição dos co-solventes. Figura 3 apresenta os resultados obtidos.

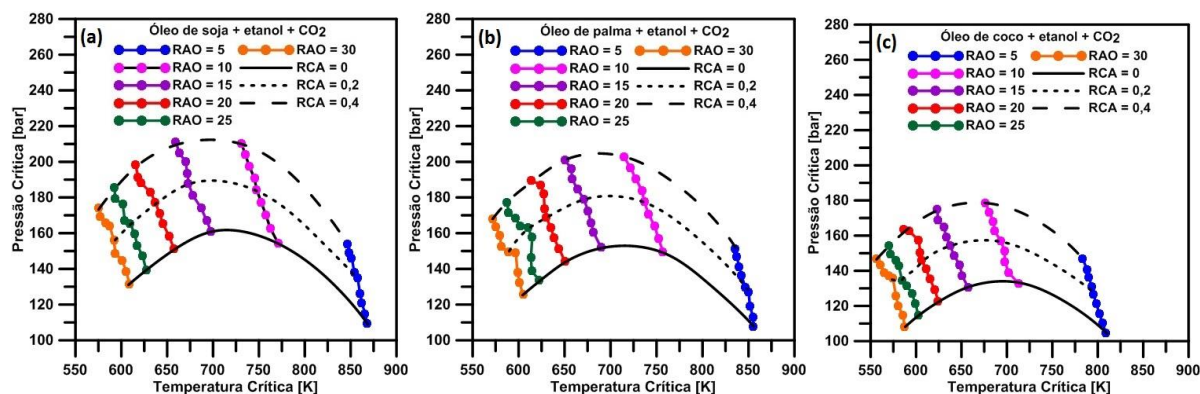


Figura 3. Lugar crítico de misturas ternárias de metanol + CO₂ + óleo de a) soja, b) palma e c) coco em RAO entre 5 e 30 e RCA entre 0 e 0,4

Pode-se notar que o comportamento das misturas apresentadas acima é bem parecido devido à semelhança das propriedades críticas dos óleos avaliados. Entretanto, T_c e P_c são menores quando óleo de coco é utilizado, o qual possui menor valor de T_c e maior valor de P_c quando puro, dentre os três tipos de óleos aqui estudados. Misturas com óleo de soja apresentam maiores valores de propriedades críticas.

b. Avaliação dos álcoois

Metanol e etanol são os álcoois de cadeia curta comumente utilizados na transesterificação devido suas propriedades físicas e químicas favoráveis, além do baixo custo e obtenção. Desta forma, a avaliação destes dois álcoois foi realizada utilizando óleo de coco e propano. Resultados obtidos estão presentes na Figura 4.

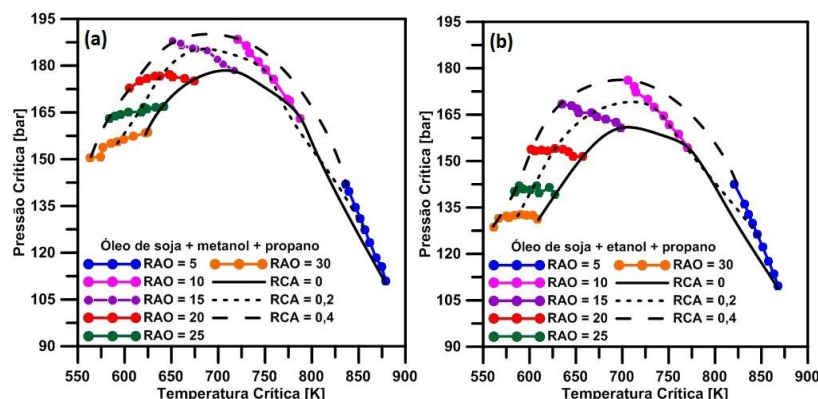
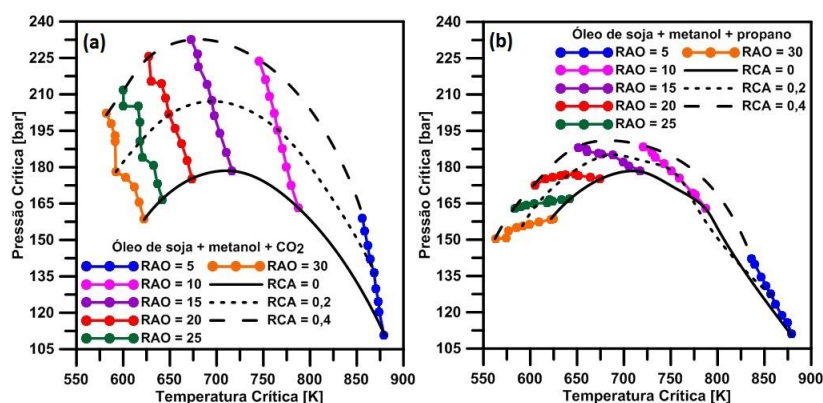


Figura 4. Lugar crítico de misturas ternárias de óleo de soja + propano + a) metanol e b) etanol em RAO entre 5 e 30 e RCA entre 0 e 0,4

Como exposto na seção de binários (álcool + óleo), o uso de etanol também reduz as propriedades críticas do sistema ternário e seu uso é interessante por se tratar de um álcool renovável mais independente da possível escassez e preço do petróleo. Desta forma, faz-se necessário realizar novos estudos experimentais de produção de biodiesel com este álcool e adição de co-solventes considerando seu preço, toxicidade e gasto energético, por exemplo.

c. Avaliação dos co-solventes

Finalmente, o uso de diferentes co-solventes (CO_2 , propano, hexano e ciclo-hexano) comumente estudados em trabalhos presentes na literatura foi testado com óleo de soja e metanol e os efeitos das propriedades críticas foram avaliados utilizando RAO entre 5 - 30 e RCA entre 0 - 0,4. Figura 5 apresenta os resultados obtidos.



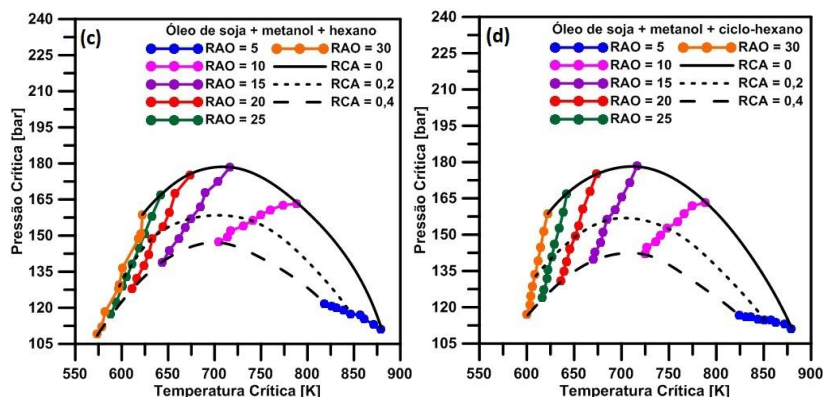


Figura 5 – Lugar crítico de misturas ternárias de óleo de soja + metanol + a) CO₂, b) propano, c) hexano e d) ciclo-hexano em RAO entre 5 e 30 e RCA entre 0 e 0,4

De acordo com as figuras acima, a adição de propano e CO₂ é capaz de reduzir a temperatura crítica do sistema em todas razões álcool/óleo testadas. Entretanto, com o aumento da RCA de ambos co-solventes, ocorre aumento da pressão crítica da mistura sendo este mais acentuado com o CO₂. Desta forma, apesar de haver diminuição da T_c , há um aumento do gasto energético para pressurizar ainda mais o sistema quando comparado a RCA 0. Já hexano e ciclo-hexano se mostraram mais promissores por reduzirem significativamente T_c e P_c da mistura a medida que RCA aumenta em qualquer RAO. Para estes dois últimos co-solventes, a redução de T_c foi mais significativa utilizando RAO 5 e de P_c utilizando RAO 30.

Conclusões

Propriedades críticas de misturas reacionais binárias e ternárias sem e com adição de co-solventes foram calculadas no presente trabalho utilizando SRK-EOS + vdW. De acordo com os resultados obtidos, o uso de etanol na transesterificação causa uma queda expressiva em P_c , reduzindo assim os custos operacionais para pressurizar o sistema e alcançar o estado supercrítico. Dentre os óleos avaliados, óleo de coco foi responsável pelos menores valores de T_c e P_c , enquanto os maiores valores foram obtidos com óleo de soja. Em relação aos co-solventes, CO₂ e propano causaram uma queda significativa em T_c e aumento em P_c , sendo este mais acentuado com CO₂. Hexano e ciclo-hexano foram capazes de reduzir ambas as propriedades críticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Anikeev, V.; Stepanov, D.; Yermakova, A. Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 4783–4796.
- Arvelos, S.; Rade, L.L.; Watanabe, E.O.; Hori, C.E.; Romanielo, L. L. Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng–Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol + CO₂ and alcohols. Fluid Phase Equilib., 362 (2014) 136 – 146.
- Bunyakiat, K.; Makmee, S.; Sawangkeaw, R.; Ngamprasertsith, S. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. Energy Fuels, 20 (2006) 812 - 817.
- Campanelli, P.; Banchero, M.; Manna, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. Fuel, 89 (2010) 3675 – 3682.
- Cavalett, O.; Ortega, E.; Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. J. Cleaner Prod, 18 (2010) 55-70.

- Cismondi, M.; Michelsen, M.L. Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures. *J. Supercrit. Fluids*, 39 (2007) 287 – 295.
- Galicia-Luna, L.A. Ortega-Rodriguez, A. New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures. *J. Chem. Data*, 45 (2000) 265–271.
- Hegel, P.; Mabe, G.; Pereda, S.; Brignole, E.A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Ind Eng Chem Res*, 46 (2007) 6360–6365.
- Jayed, M.H.; Masjuki, H.H.; Saidur, R.; Kalam, M.A.; Jahirul, M.I. Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 13 (2009) 2452 – 2462.
- Joung, S.N.; Yoo, C.W.; Shin, H.Y.; Kim, S.Y.; Yoo, K.P. Lee, C. S. Huh, W.S. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂–alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). *Fluid Phase Equilib.*, 185 (2001) 219 – 230.
- Juntarachat, N.; Privat, R.; Coniglio, L.; Jaubert, J.N. Development of a Predictive Equation of State for CO₂ + Ethyl Ester Mixtures Based on Critical Points Measurements. *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 3205 – 3219.
- Lam, M.K.; Lee K.T. Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: a break through for SO₄²⁻/SnO₂–SiO₂ catalyst. *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 1639 – 1645.
- Lee, S.; Posarac, D.; Ellis, N. An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol. *Fuel*, 91 (2012) 229:237.
- Liu, J.; Qin, Z.; Wang, G.; Hou, X.; Wang, J. Critical Properties of Binary and Ternary Mixtures of Hexane + Methanol, Hexane + Carbon Dioxide, Methanol + Carbon Dioxide, and Hexane + Carbon Dioxide + Methanol. *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 1610-1613.
- Meneghetti, S.; Meneghetti, M.; Wolf, C.; Silva, E.; Lima, G.; de Lira Silva L, et al. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy Fuels*, 20 (2006) 2262–2265.
- Morachevsky, A.G.; Ed.; Khimiya: Thermodynamics of the Liquid–Vapor Equilibrium, Leningrad, (1989).
- Saka, S.; Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical metanol. *Fuel*, 80 (2001) 225 – 231.
- Tsai, Y-T.; Lin, H-M.; Lee, M-J. Biodiesel production with continuous process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide, 145 (2013). 362-369.
- Song, E.S.; Lim, J-W.; Lee, H.S.; Lee, Y-W. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids*, 44 (2008) 356 – 363.
- Yeo, S-D.; Park, S-J.; Kim, J-W.; Kim, J-C. Critical Properties of Carbon Dioxide + Methanol, + Ethanol, + 1-Propanol, and + 1-Butanol. *J. Chem. Eng. Data*, 45 (2000) 932-935.
- Yusuf, N.N.A.N.; Kamarudin, S.K. Yaakub. Z. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Convers. Manage*, 52 (2011) 2741 – 2751.
- Zawisza, A. High-pressure liquid-vapour equilibria, critical state, and $p(V_m, T, x)$ to 448.15 K and 4.053 MPa for $\{xC_6H_{14} + (1-x)CH_3OH\}$. *J. Chem. Thermodynamics*, 17 (1985) 941 – 947.