

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da reação de esterificação em reator tubular com e sem recheio

AUTORES:

Marcell Santana de Deus¹, Joabe Hilário de Oliveira Tavares², Luiz Eduardo Pereira Santiago¹, Anderson Alles de Jesus¹, Domingos Fabiano de Santana Souza¹, Jackson Araujo de Oliveira¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ² Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO EM REATOR TUBULAR COM E SEM RECHEIO

Abstract

The studies concerning the production of biodiesel have been intensifying over time in compliance with environmental and economic conditions. In this context, the reaction in supercritical conditions has advantages over conventional biodiesel production. The main advantage to be highlighted is the dispensability of the catalysts use. This paper presents the esterification of oleic acid reacting with ethanol in supercritical conditions using a tubular reactor with and without inert filling. At first, were evaluated the effects of temperature (300, 350 and 400 °C), residence time (3.23 and 6.46 min) and molar ratio (oleic acid: ethanol from 1:1, 1:3, 1:6, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50, 1:60 and 1:70) in the production of biodiesel using 15 MPa pressure. In addition, was made a comparative study at 350 °C and 15 MPa with the reactor filled with inert (porosity of 0.38) using the same molar ratio conditions. The effects of temperature and residence time are positive in all cases with a maximum conversion near the 1:6 molar ratio. In specified conditions conversion values above 96% were obtained. With or without inert the conversion were almost the same for the studied conditions. The results show an optimized operation condition for biodiesel production using a tubular reactor.

Introdução

O biodiesel é um combustível oriundo de fontes de energia renováveis que tem potencial para complementar o combustível derivado do petróleo e vem se mostrando uma alternativa viável para a substituição de combustíveis fósseis. O biodiesel possui praticamente as mesmas propriedades de fluxo (densidade e viscosidade) do diesel derivado do petróleo, garantindo assim o mesmo desempenho e durabilidade dos motores ciclo diesel e dispensando qualquer alteração nos motores já existentes (BOZBAS, 2008). Uma das poucas desvantagens que se pode citar com relação ao biodiesel é o processo de fabricação que é mais caro e a maior emissão de gases do tipo NO_x (ALENEZI et al., 2010).

Existem atualmente diversos processos de produção do biodiesel em estudo, mas o processo mais empregado é a transesterificação de óleos utilizando álcool e catalisador básico ou ácido. Todavia, os processos catalíticos têm se mostrado um problema devido à dificuldade de separação dos produtos ao final das reações. Na transesterificação é necessário um tratamento prévio do óleo empregado, visto que a reação é sensível a impurezas e a presença de água pode beneficiar a reação de saponificação, dificultando ainda mais o processo de separação final.

Mundialmente este biocombustível utiliza o metanol como reagente alcóolico para a reação de transesterificação e esterificação, porém no Brasil, devido à alta produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de otimizar o processo utilizando a rota etanólica. Além da alta produção nacional, o etanol é menos tóxico que o metanol e também é considerado um biocombustível, aumentando ainda mais o caráter renovável do processo.

A esterificação para a produção de biodiesel requer a utilização de catalisadores ácidos fortes, como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, que são corrosivos e perigosos para o meio ambiente, como também para os equipamentos utilizados no processo. Diante de tal fato, uma alternativa seria promover uma reação de esterificação não catalítica, porém suas taxas de conversões são baixas. Para contornar tal problema, pode-se empregar condições supercríticas e, assim, obter taxas de reações altas.

A esterificação conduzida em condições supercríticas apresenta vantagens pois dispensa o uso de catalisadores, tem alta eficiência de conversão e é bem menos sensível a presença de contaminantes na mistura reacional. Entretanto, esse método requer condições severas de temperatura e pressão, gerando uma alta demanda de energia, como também se faz necessário maior cuidado com a segurança do processo (JIN et al., 2015).

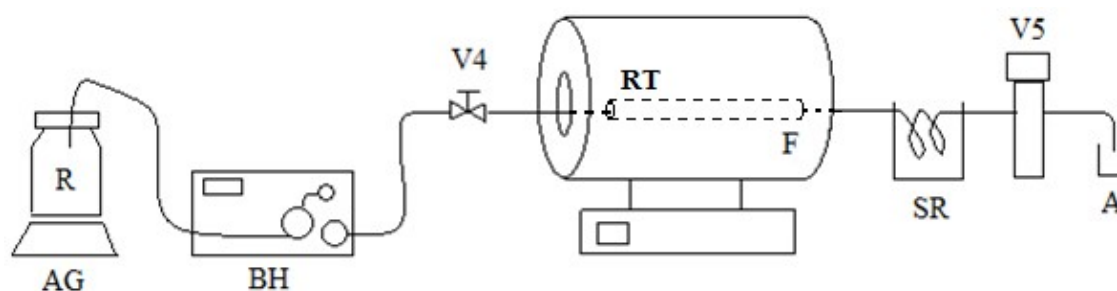
Diante do que foi apresentado, o presente trabalho tem por objetivo a análise da reação de esterificação supercrítica em um reator tubular com e sem a presença de recheio de inertes. Foram avaliados os efeitos da temperatura, tempo de residência e razão molar sob a conversão da reação.

Metodologia

Reagentes: Foram utilizados ácido oleico P.A. da marca Synth e álcool etílico também da marca Synth com 99,9 % de pureza. Ambos foram usados exatamente com adquiridos, sem nenhum tratamento prévio.

Aparato experimental: Na Figura 1 encontra-se representado o aparato experimental utilizado nesse trabalho.

Figura 1. Unidade experimental para condução dos ensaios



Legenda:

- R: Recipiente contendo a mistura reacional de ácido oleico e álcool etílico;
- AG: Agitador magnético da marca Hanna, S/N 67291, Série HI 180;
- BH: Bomba de deslocamento positivo digital Série III, marca Acuflo;
- V4: Válvula métrica tipo agulha da marca HIP, Modelo 15-11AF1;
- RT: Reator tubular de 30 cm de comprimento, com 3/8 de polegadas de diâmetro externo e 6 mm de diâmetro interno, construído em aço inox 316 sem costura da marca SANDVIK inserido no forno tubular;
- F: Forno de aquecimento tubular da marca Tube Furnace 21100, modelo F21130-33;
- SR: Sistema de resfriamento. Depois de decorrida a reação, a mistura reacional passou por um banho de resfriamento com água a temperaturas inferiores a ambiente, com o objetivo de paralisar a reação e diminuir a temperatura para posterior amostragem.
- V5: Back Pressure Regulator (BPR): Válvula reguladora de pressão da marca SWAGELOK, Modelo KHB1WOA4C6P60000;
- A: Amostragem da mistura reacional após a passagem pela unidade de alta temperatura e pressão, e posterior resfriamento.

Recheio do reator: Foram realizadas corridas experimentais utilizando o reator com e sem recheio. O recheio usado foi de partículas de vidro borossilicato irregulares. O vidro foi triturado manualmente e as partículas utilizadas tem diâmetro de 0,85 mm, obtidas através de uma peneira de 20 mesh.

As partículas foram inseridas gradativamente com o reator disposto na vertical, sendo retidas em uma tela de aço presente nas extremidades. Após a adição de porções de partículas, um leve impacto foi promovido no reator de modo a facilitar a acomodação.

A porosidade do leito do reator foi calculada segundo equação (1):

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V} \quad (1)$$

onde: ε é a porosidade; V_v é o volume de vazios e V o volume total.

As partículas de vidro foram inseridas em uma proveta até um nível específico e em seguida água foi inserida até esse mesmo nível. O volume de água inserido foi considerado como o volume de vazios (V_v) e o nível específico citado como o volume total (V).

Procedimento Experimental: A cada corrida a mistura foi inicialmente pesada e mantida sob agitação constante com o auxílio do agitador magnético de modo a promover a melhor homogeneidade possível da mistura. Antes de se inserir a mistura na unidade, esta foi preenchida com álcool etílico de modo a remover possíveis impurezas e regular a pressão de operação específica. Em seguida, estabeleceu-se a temperatura no forno e foi esperado o tempo necessário para que a temperatura estivesse estável.

A partir de então, a mistura foi bombeada para dentro da unidade experimental. A amostragem só começou a ser feita decorridos 2 a 3 tempos de residência. Após passar pelo reator, a mistura foi então resfriada e logo após foi coletada em diferentes frascos.

Foram realizados 26 experimentos com as condições especificadas na Tabela 1.

Tabela 1. Plano experimental para a reação de esterificação do ácido oleico com etanol a 15 MPa

Experimento	Vazão (mL/min)	Temperatura (°C)	Razão molar	Porosidade
1	1	300	1:40	0,38
2	1	350	1:40	0,38
3	1	400	1:40	0,38
4	0,5	300	1:40	0,38
5	0,5	350	1:40	0,38
6	0,5	400	1:40	0,38
7	0,5	350	1:1	0,38
8	0,5	350	1:3	0,38
9	0,5	350	1:6	0,38
10	0,5	350	1:10	0,38
11	0,5	350	1:20	0,38
12	0,5	350	1:30	0,38
13	0,5	350	1:40	0,38
14	0,5	350	1:50	0,38
15	0,5	350	1:60	0,38
16	0,5	350	1:70	0,38
17	0,5	350	1:1	1
18	0,5	350	1:3	1
19	0,5	350	1:6	1
20	0,5	350	1:10	1

Experimento	Vazão (mL/min)	Temperatura (°C)	Razão molar	Porosidade
21	0,5	350	1:20	1
22	0,5	350	1:30	1
23	0,5	350	1:40	1
24	0,5	350	1:50	1
25	0,5	350	1:60	1
26	0,5	350	1:70	1

Tempo de residência: O tempo de residência no reator é uma das variáveis mais importantes nesse estudo, está diretamente ligada a vazão empregada no procedimento e foi definido de acordo com a Equação (2).

$$\tau = \frac{V \cdot \varepsilon}{Q} \quad (2)$$

onde: τ é tempo de residência; V é volume total do reator, ε é porosidade e Q a vazão volumétrica.

Titulação da amostra para obtenção dos rendimentos: Para quantificar os ésteres da mistura foi utilizado o método de titulação do ácido oleico remanescente na amostra com hidróxido de sódio (NaOH) a 0,5 mol/L.

Sabendo dos volumes usados de cada uma das espécies envolvidas e a concentração de NaOH é possível obter o valor da conversão através da Equação (3):

$$\%Conversão = \left[\frac{n_i - n_f}{n_i} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

onde: n_i é o número de mol inicial de ácido oleico e n_f é o número de mol final de ácido oleico.

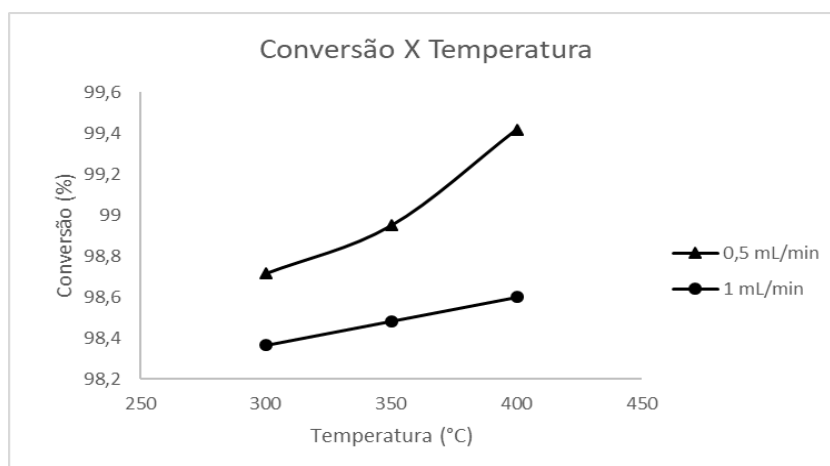
O número de mol inicial de ácido oleico é calculado a partir da quantidade de massa pesada previamente e o número de mol final de ácido oleico é exatamente o mesmo valor de mol utilizado de hidróxido de sódio já que a estequiometria de reação é de 1:1. Esse valor é obtido a partir do volume gasto na neutralização e sua concentração.

Resultados e Discussão

Variáveis que afetam a produção de biodiesel: **Temperatura**

A partir dos dados experimentais obtidos utilizando-se o reator com recheio de inerte construiu-se o gráfico representado na Figura 2.

Figura 2. Efeito da temperatura sobre conversão para vazões diferentes com pressão de 15 MPa, razão molar de 1:40 e porosidade de 0,38



Observa-se que a temperatura exerce uma influência positiva na conversão de ésteres, como era de se esperar, pois se trata de uma reação endotérmica. Entretanto, também pode-se perceber que os valores apresentam conversões muito próximas, justificando a rápida taxa de reação.

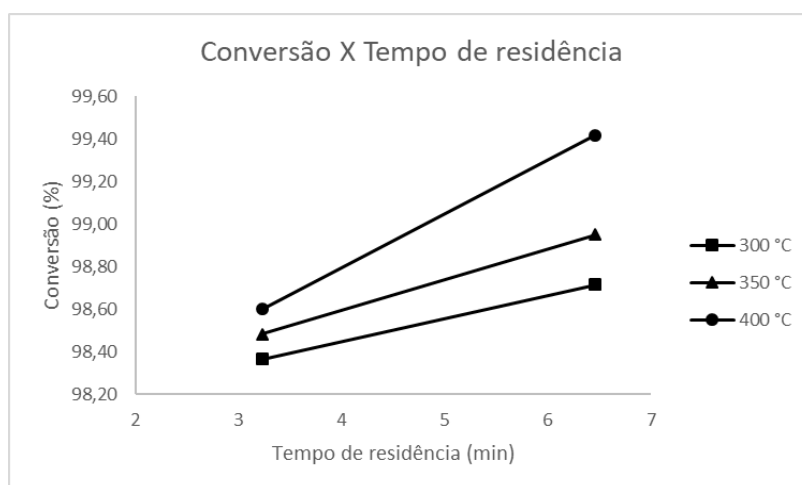
Também foi possível observar que houve um efeito positivo na conversão em ésteres com o aumento da temperatura sem exceções, partindo de uma temperatura de 300 até 400 °C.

Tempo de residência

Outra variável estudada foi o tempo de residência, o qual está diretamente ligado a vazão volumétrica. Espera-se que quanto maior o tempo de residência, maior sejam as conversões obtidas, visto que os reagentes terão mais tempo nas condições supercríticas de pressão e temperatura, favorecendo a reação envolvida.

Através da Figura 3 é possível analisar o efeito do tempo de residência.

Figura 3. Efeito do tempo de residência sobre a conversão para diferentes temperaturas com pressão de 15 MPa, razão molar de 1:40 e porosidade de 0,38

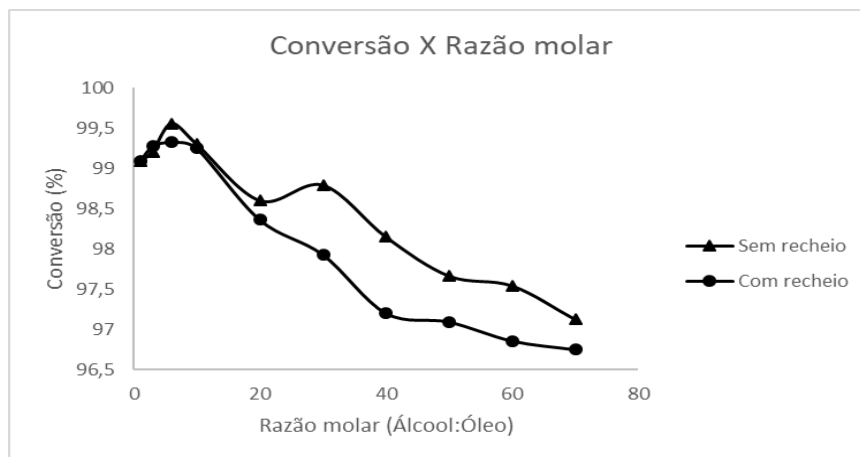


É perceptível que para uma mesma temperatura os maiores rendimentos estão associados aos maiores tempos de residência, ou seja, menor vazão.

Razão molar

A Figura 4 demonstra os resultados obtidos para diversas razões molares, com reator sem leito poroso e com leito poroso, para a temperatura, pressão e vazão fixas de 350 °C, 15 MPa e 0,5 mL/min, respectivamente.

Figura 4. Efeito da razão molar sobre a conversão para o reator com e sem recheio e pressão de 15 MPa, temperatura de 350 °C e vazão de 0,5 mL/min



A razão molar é uma variável de suma importância no processo de produção de biodiesel via esterificação supercrítica. Nos mais diversos estudos de produção de biodiesel observam-se tendências diferentes a depender da reação empregada, como também os reagentes envolvidos indicando que existem condições ótimas para a razão molar (ALENEZI et al., 2010; PINNARAT; SAVAGE, 2010).

Na Figura 4, observa-se que todas as conversões obtidas foram acima de 96% considerando o reator com e sem recheio. Na faixa de razão molar de 1:1 até 1:10, ficou evidente que o efeito da porosidade na conversão não é significativo. Para os demais pontos experimentais, pode-se notar uma pequena contribuição, de forma negativa, da porosidade na conversão, contudo, a diferença entre os valores de conversão obtidos com o reator com e sem o recheio de inertes não ultrapassam 1% para nenhuma das razões molares em questão. Tal diferença pode ser justificada como um erro do método de titulação utilizado, em que a verificação dos volumes gastos são feitos pela visualização da bureta graduada que tem diferença de 0,1 mL entre as graduações. Além disso, soma-se as medidas obtidas com as pesagens dos reagentes, que apresentam pequenas diferenças mesmo para uma mesma razão molar em questão.

Conclusões

O efeito da temperatura na produção de biodiesel a partir da reação especificada em meio contínuo pressurizado se mostrou bastante positivo, não apresentando degradação térmica mesmo para a maior temperatura empregada e maior tempo de residência. Obtendo-se como melhor resultado uma conversão de 99,53 % para temperatura de 400 °C, pressão de 15 MPa, razão molar de 1:6, vazão de 0,5 mL/min e o reator sem o recheio de inertes. Com isso, pode-se afirmar que a produção de biodiesel em um reator tubular com ou sem o recheio de inertes, nas condições desse estudo, é uma alternativa viável e promissora.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

ALENEZI, R. et al. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 1055–1059, 2010.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 542–552, 2008.

JIN, T. et al. Esterification of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production and related kinetic study. **RSC Adv.**, v. 5, n. 64, p. 52072–52078, 2015.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, n. 1–3, p. 53–59, 2010.