

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:

Aplicação de Técnicas de Simulação Estocástica na Análise de uma Planta 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

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO ESTOCÁSTICA NA ANÁLISE DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

The process simulation procedure consists in solving the set of mathematical relationships that describes the behavior of the system, for example, mass and energy balance, phase equilibrium equations, calculations of the physical properties, etc. The mathematical model contains in its mathematical relationships: 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 solving the model. However, the use of the simulation results can be limited due to the uncertainties associated with the input variables and parameters of the actual process. Because of these uncertainties, the model solution may be significantly different from the actual process response. In this context, the main objective of this study was the use of stochastic optimization techniques in the analysis of a biodiesel production process in relation to the uncertainties involved. The stochastic simulation procedures were applied associated with Hysys process simulator. The characterization of the system behavior before the uncertainties was performed using a set of simulations, where in each, the values of one or more input variables/parameters were randomly chosen according to an appropriate probability density function. It was taken as the basis for choosing the input variables/parameters those who had a greater influence on the final composition of the produced biodiesel. The studied cases were: the disturbance of the vacuum system pressure drop in the purification step and the influence of changes in the molar ratio of the reactants on the yield of the reaction. In conclusion it could be seen that the stochastic analysis helped to choose the best simulation tracks to the input variables/parameters studied, since it helps to know the probabilities of the proposed conditions do not meet specifications.

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). Diante deste cenário, a proposta deste trabalho é baseada na apresentação de vários estudos de caso associados ao gerenciamento da incerteza, utilizando ferramentas de simulação estocástica, na análise de uma planta de produção de biodiesel. Nesta avaliação, foram consideradas as variáveis que ao serem perturbadas, mais poderiam alterar os resultados operacionais.

Metodologia

Para a realização das simulações estocásticas, primeiramente, foi necessária a criação de uma simulação com valores médios em estado estacionário, para a qual utilizou-se o simulador Hysys. Tendo em mãos a simulação de valores médios, o próximo passo foi escolher a variável de saída que seria avaliada, e para tanto quais variáveis de entrada seriam perturbadas.

Após a escolha da variável em questão que seria perturbada, e já conhecendo seu valor médio que foi adotado na simulação do Hysys e um determinado desvio padrão que foi adotado para tal variável, foi então realizada uma distribuição normal no Excel. Nesta distribuição foram gerados 100 valores diferentes para a variável, na entrada do processo, que foi perturbada. Para comunicar a planilha de Excel que continha os valores com a simulação do Hysys, foi criado um ambiente de simulação em VBA no qual os dados de entrada eram exportados para a simulação no Hysys e obtidos de volta os dados de saída da variável que estava sendo avaliada. Então, esses dados eram mandados de volta para a planilha de Excel onde eram tratados e posteriormente gerados os histogramas. A Figura 1 contém um diagrama de blocos exemplificando a metodologia adotada.

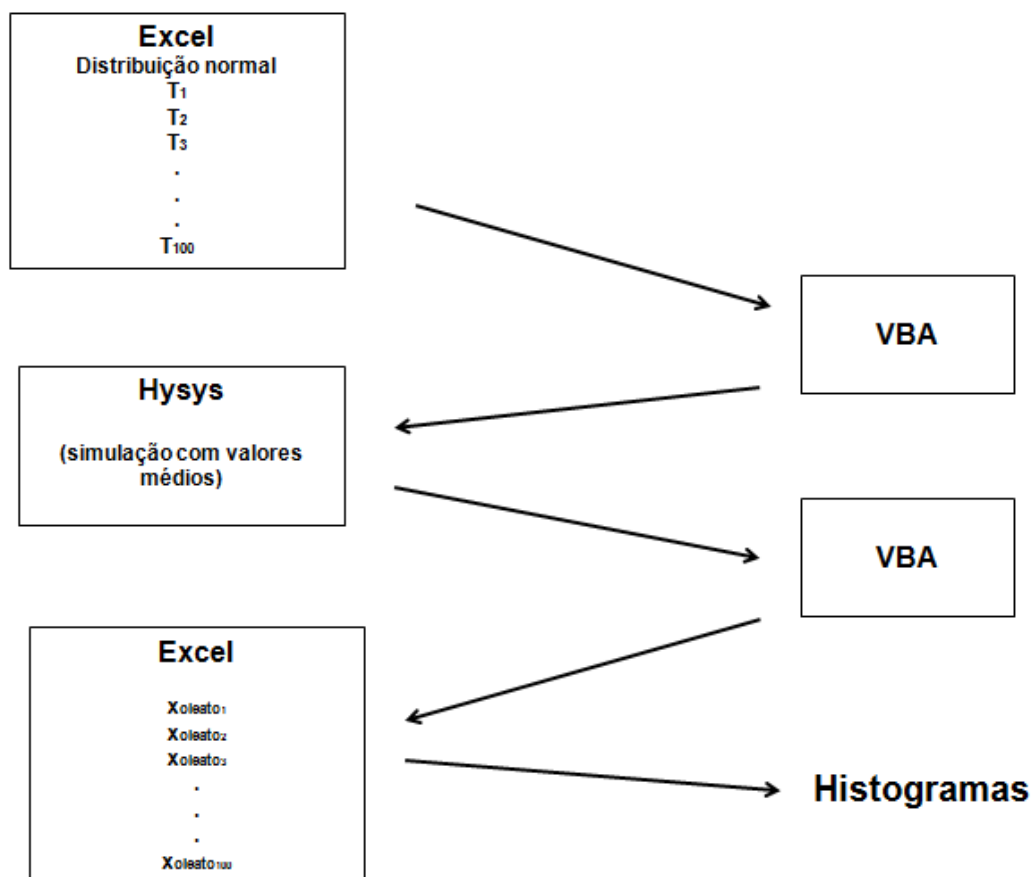


Figura 1 – Diagrama de blocos da metodologia adotada na geração das simulações estocásticas.

Resultados e Discussão

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, portanto as correntes na simulação, após a etapa de reação, contém não só o éster (biodiesel), como metanol que é utilizado em excesso na reação, triglicerídeos (óleo de soja) que não reagiram por completo, e glicerina que é subproduto da reação, além da água que participa do processo na etapa de lavagem. Outra hipótese 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.

Nesta simulação com a presença de só um éster na corrente de entrada do processo, inserida no Hysys, foi escolhido como 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. O oleato representa 55,56% no biodiesel proveniente de soja e metanol. A escolha de apenas um éster para representar o biodiesel foi baseada em trabalhos anteriores de Bessa *et al* (2011) e Lim *et al* (2003). Além do mais, havia uma maior abundância de dados de equilíbrio de fases na literatura para ternários oleato de metila/água/metanol e oleato de metila/glicerol/metanol do que para os outros ésteres constituintes do biodiesel, além é claro dos dados cinéticos da reação de transesterificação com trioleína.

A planta utilizada para simulação foi baseada na proposta da empresa Lurgi (Wörgether, 2007), que utilizava processos de purificação a vácuo do biodiesel e no projeto de usina para produção de biodiesel pela rota metílica de Aranda e Cruz (2007). A planta simulada possui capacidade produtiva de, aproximadamente, 957 kg/h de biodiesel e utiliza para este fim vazão mássica de óleo de soja e de metanol, respectivamente, de 1000 kg/h e 214 kg/h, respeitando a razão molar (6:1) de metanol/óleo de soja conforme Santos (2007). Do ponto de vista prático, pode-se considerar que a capacidade da planta corresponderia a projeto em escala piloto. O fluxograma de processo da unidade é apresentado na Figura 2.

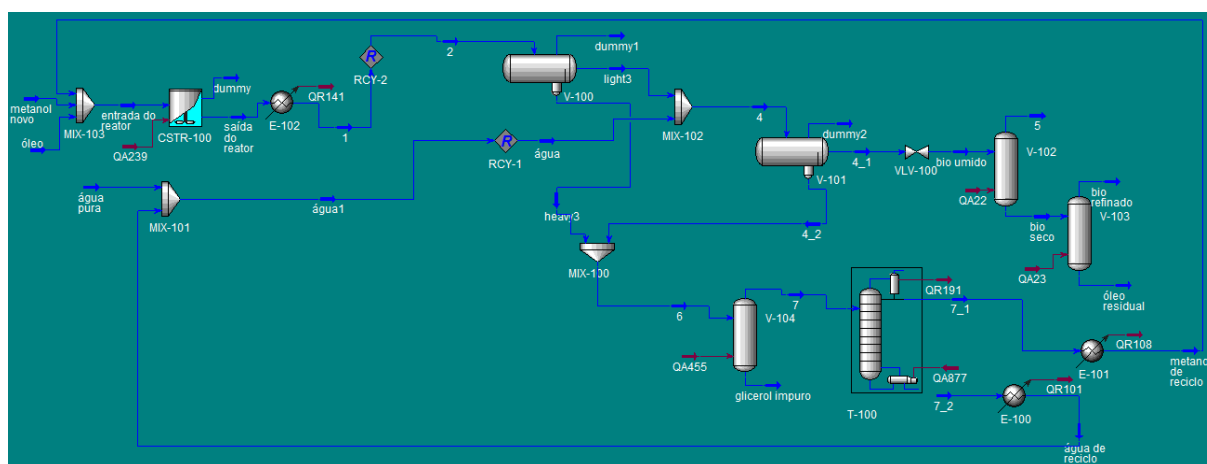


Figura 2 – Fluxograma da simulação caso base, obtido no Hysys.

A corrente de entrada do reator CSTR-100 possui temperatura ambiente porém segue com pressão de 130 kPa com intuito de evitar vaporização de parte da mistura reacional no interior do reator, já que a reação de transesterificação do biodiesel é exotérmica e portanto a temperatura aumenta bastante no decorrer da reação. Além disso a temperatura da etapa é controlada de maneira a mantê-la em torno de

50°C. A corrente de saída do reator segue então para uma etapa de decantação onde ocorre a separação das fases ricas em glicerina (corrente heavy3) e biodiesel (corrente light3). As correntes chamadas de *dummy*, no processo, possuem vazão nula. Elas se fazem necessárias devido o simulador pedir para que elas sejam colocadas devido a possibilidade de ocorrência de vaporização de parte da carga. Segundo Lee *et al* (2010), o metanol se distribui preferencialmente em fase aquosa quando comparado à fase rica em biodiesel. Tal fato sugere que uma purificação inicial do biodiesel pode ser feita de maneira relativamente fácil pela sua lavagem com água. À corrente light3 é misturada a uma corrente de água de lavagem no misturador MIX-102, a corrente de saída 4 segue então para um tanque de lavagem. Nessa unidade de separação (extrator V-101) o biodiesel lavado sai na corrente 4_1, enquanto que a água de lavagem contendo metanol e glicerol sai pelo fundo na corrente 4_2. A corrente heavy3 rica em glicerina, mas possuindo também em sua composição metanol e trioleína não reagidos, é misturada à corrente 4_2 no misturador MIX-100, de onde a corrente de saída 6 segue para o vaso de separação V-104. Tal vaso separador gera duas correntes, uma de fundo contendo glicerol impuro com cerca de 51% de concentração em massa, e outra de topo contendo água e metanol (corrente 7). A corrente 7 segue para a coluna de destilação T-100, que tem por intuito reciclar o metanol não reagido e água utilizada na lavagem anterior. O processamento da corrente contendo biodiesel lavado (4_1) é realizado a vácuo, associado a uma redução da pressão na corrente de 101,3 kPa para 3,3 kPa. Tal operação tem o intuito de realizar a purificação do biodiesel a vácuo, já que as temperaturas nos 2 vasos flash utilizados para o refino não podem ser superiores a 240°C, que é a temperatura de degradação do biodiesel. O primeiro vaso (V-102) tem por função remover, pelo topo (corrente 5), excesso de água e metanol presentes na corrente de biodiesel úmido. A corrente de fundo contendo o biodiesel seco segue para o segundo vaso (V-103), que tem como objetivo remover o teor de óleo não reagido (trioleína) ainda presente no biodiesel. A corrente de topo do vaso V-103 possui o biodiesel refinado numa concentração mássica de 99,9%.

Ao analisar-se o comportamento da planta frente a variações operacionais no sistema de vácuo, o valor médio usado na simulação do caso base para a pressão da corrente "bio úmido" foi de 3,3 kPa, adotou-se, portanto, um desvio padrão de 10% desse valor para gerar a distribuição normal, com a qual a corrente "bio úmido" foi perturbada na sua variável pressão. A partir das sucessivas perturbações na pressão da corrente "bio úmido", obteve-se também diferentes composições finais para o biodiesel refinado. A análise estocástica da perturbação de pressão nessa corrente de entrada do vaso de flash V-102, "bio úmido", mostrou que a principal variável atingida era a composição final de água. Dessa maneira, foram feitas 100 simulações para a avaliação dessa influência, da perturbação de pressão naquela corrente, no teor de água da corrente final. O resultado encontrado foi que cerca de 85% das simulações apresentavam resultados dentro das especificações quanto ao teor máximo de água permitido no biodiesel, 0,00025 (fração mássica). Portanto, a análise estocástica, determinou uma probabilidade de 15% das condições propostas não atenderem às especificações. Desta forma, de acordo com a incerteza admitida para o sistema de vácuo, a simulação estocástica mostra que a planta não possui um grau de confiabilidade adequado. Como consequência, torna-se necessário redefinir um novo valor de set-point para aumentar a margem de segurança adequada. Cabe ressaltar que foi considerado como níveis adequados de confiabilidade, probabilidades menores ou iguais a 10%.

Visando corrigir o problema identificado, tentou-se diminuir o set-point da pressão com intuito de obter um intervalo de valores para a fração mássica de água, na corrente de biodiesel refinado, com uma faixa aceitável do ponto de vista probabilístico fora da especificação. Na prática, essa redução na pressão de operação da saída do sistema a vácuo significa que um teor maior de água conseguirá ser eliminado pelo vaso de flash V-102. Para tanto, o set-point da pressão na corrente "biodiesel úmido" foi reduzido de 3,3 kPa para 3,0 kPa. Mantido o desvio padrão anterior de 0,33 kPa, uma nova distribuição normal de valores foi gerada. A análise estocástica da perturbação no set-point de pressão da corrente "biodiesel úmido", agora com o valor reduzido para 3,0 kPa, gerou um resultado em que

cerca de 99% das simulações apresentaram resultados dentro das especificações quanto ao teor máximo de água permitido no biodiesel, 0,00025 (fração mássica). Portanto, encontrou-se uma probabilidade de apenas 1% das condições propostas não atenderem às especificações. Neste contexto, é possível considerar que, de acordo com esta nova especificação de processo, a planta poderá operar de forma confiável mesmo frente às variações operacionais admitidas no sistema de vácuo.

O rendimento da etapa de reação é extremamente ligado à razão molar metanol/óleo, a qual deve ser 6:1, segundo Santos (2007). Portanto, oscilações no fluxo molar dos reagentes podem comprometer tal rendimento no reator. Com base nesse aspecto, a análise estocástica subsequente teve o intuito de avaliar a influência de perturbações nessa proporção de metanol/óleo no rendimento da reação. Para tanto, foi escolhida a vazão de metanol como variável que seria perturbada. O trabalho de Aranda e Cruz (2007) assumiu um rendimento de 95% para a planta projetada, portanto tal valor foi adotado como especificação para a operação no reator. Como as correntes de metanol de reciclo, 99,8% de concentração em base mássica de metanol, e água de reciclo, 99,4% de concentração em base mássica de água, possuíam alta pureza, considerou-se como simplificação na simulação estocástica que a corrente de metanol que alimenta o reator é pura. Tal consideração foi feita devido ao fato de que quando a vazão de metanol na entrada do reator é perturbada isso altera a especificação da coluna de destilação. Essa alteração é causada já que a taxa de destilado de metanol que a coluna está recuperando é atrelada a vazão de metanol que entra na respectiva coluna. Portanto, variações nessa vazão também pedem que as especificações da coluna sejam adaptadas. Porém, como a simulação do caso base foi mantida fixa em suas variáveis e parâmetros adotados, perturbando-se apenas as variáveis e parâmetros que estavam sendo analisados em cada caso específico, foi considerado para a análise estocástica um simulação com as correntes de reciclo abertas, ou seja, considerando que a corrente de metanol que alimenta o reator é pura. A mudança nessa consideração implica na não convergência da simulação do caso base quando a corrente de metanol começa a ser perturbada, já que, se a vazão de metanol não reagido que entra na coluna estiver diferente da taxa de destilado a qual ela está associada o resultado é a não convergência dessa coluna. A vazão de óleo na simulação do caso base era de 1000 kg/h, ou 1,129 kmol/h, e a vazão de metanol, aproximadamente, 6,677 kmol/h, próximo à razão molar 6:1.

Para realizar a perturbação na vazão de metanol foi feita uma distribuição normal com desvio padrão de 10% do set-point da variável escolhida, portanto 0,668 kmol/h. Fazendo a análise estocástica, agora para a perturbação na vazão de metanol na entrada do reator, observou-se que cerca de 77% da faixa de vazão simulada apresentava resultados dentro das especificações quanto ao mínimo de rendimento considerado, 95%. Portanto, encontrou-se uma probabilidade de 23% das condições propostas não atenderem às especificações. Admitindo tal comportamento como não aceitável, torna-se necessário considerar a modificação do sistema de manutenção da vazão de metanol no reator.

Com intuito de diminuir a probabilidade das condições não atenderem à especificação, porém mantendo fixo o set-point da vazão de metanol, reduziu-se o desvio padrão de 10% para 5% da vazão média, ou seja, aproximadamente 0,334 kmol/h. Mais uma vez realizando a análise estocástica, agora para um intervalo menor de perturbação gerado pela redução do desvio padrão, observou-se que 94% da faixa de vazão simulada apresenta os resultados de rendimento da reação acima de 95%. Em outras palavras, a probabilidade de violar a especificação foi reduzida para 6%. Admitindo-se este valor como aceitável, pode-se concluir que um desvio padrão de até 5% na vazão de metanol na entrada do reator seria aceitável de acordo com o rendimento desejado.

Procedendo-se para a análise da incerteza combinada de mais de uma variável, o objetivo continuou sendo perturbar a razão molar metanol/óleo, porém a distribuição normal para o sorteio das variáveis não se deu mais somente na vazão de metanol, mas juntamente com a perturbação da vazão de óleo de soja. Tomando como princípio, assim como na perturbação isolada à vazão de metanol, desvio padrão

de 10% do set-point de cada uma das variáveis usadas nessa análise, temos para a perturbação na vazão da corrente de metanol, que na simulação do caso base era de 6,677 kmol/h, um desvio padrão de 0,668 kmol/h e para a perturbação na vazão da corrente de óleo, que na simulação do caso base era de 1,129 kmol/h, um desvio padrão de 0,113 kmol/h. Dessa maneira, realizou-se a distribuição normal para ambas as variáveis, tomando-se par a par sorteado e introduzindo-os na simulação para se obter o rendimento da reação. A análise estocástica das perturbações simultâneas nas vazões de óleo e metanol mostrou que 78% das simulações apresentaram rendimento da reação acima de 95%, havendo portanto 22% de probabilidade da faixa de valores usada para os reagentes não atenderem às especificações quanto ao rendimento no reator. Neste caso, verifica-se o mesmo problema de baixo rendimento em um número considerável de simulações, demandando uma intervenção no sistema.

A medida adotada, assim como nas simulações anteriores, foi através da redução do desvio padrão encurtar a faixa de perturbação das variáveis analisadas. Mais uma vez reduziu-se o desvio padrão para 5% do set-point das vazões, ou seja, 0,334 kmol/h para a distribuição normal da vazão de metanol e 0,057 kmol/h para a distribuição normal da vazão de óleo. Mais uma vez realizando a análise estocástica, agora com desvio padrão menor para as distribuições, pode-se observar que as perturbações simultâneas nas vazões de óleo e metanol mostraram que 90% das simulações apresentaram rendimento da reação acima de 95%, havendo então apenas 10% de probabilidade das condições propostas não atenderem às especificações quanto ao rendimento da reação.

Conclusões

Na etapa de purificação do biodiesel, o sistema de vácuo possui influência considerável na composição final do produto. Dependendo do valor da pressão o teor de água no produto final era afetado, obedecendo ou não o limite máximo permitido pela ANP. Na análise estocástica da variável pressão nessa etapa de purificação do biodiesel, encontrou-se em um primeiro momento uma probabilidade de 15% das condições propostas não atenderem às especificações, concluindo-se portanto ser este um número bastante elevado. Como alternativa para melhorar esse resultado, resolveu-se diminuir o valor da pressão que estava sendo usada no set-point, de 3,3 kPa para 3,0 kPa, mantendo o mesmo desvio padrão usado anteriormente. Já que, sob uma pressão menor, e mantendo-se constantes as temperaturas de operação nos vasos flash V-102 e V-103, a água seria evaporada com mais eficiência. Como resultado, houve uma queda para cerca 1% de probabilidade das condições não atenderem à especificação quanto ao teor máximo de água no biodiesel.

Quanto à etapa de produção do biodiesel, um dos fatores de maior influência no rendimento da reação é a razão metanol/óleo dos reagentes. Nesse tópico de estudo, foram realizadas perturbações na razão molar dos reagentes, a qual pela literatura deveria ser 6:1. Num primeiro momento, foi perturbada, isoladamente, a vazão de metanol. Na simulação estocástica correspondente, o set-point adotado para a vazão de metanol foi 6,677 kmol/h, com um desvio padrão de 10% desse valor, ou, 0,668 kmol/h. Como resultado, encontrou-se probabilidade de 23% das condições propostas apresentarem resultados fora da especificação adotada para o rendimento da reação. Posteriormente, visando-se diminuir esse risco de insucesso, decidiu-se encurtar a faixa de distribuição normal que estava sendo utilizada na simulação. Portanto, o set-point foi mantido, mas agora o desvio padrão foi reduzido a 0,344 kmol/h, e como resultado obteve-se uma probabilidade de 6% das condições violarem a especificação quanto ao rendimento.

Dando continuidade à análise da influência de alterações na razão metanol/óleo, também foram realizadas perturbações simultâneas nas vazões de óleo e metanol. Através do sorteio conjunto para as duas variáveis, pela distribuição normal, os valores obtidos para a vazão de óleo, set-point 1,129

kmol/h, com desvio padrão de 0,113 kmol/h e para a vazão de metanol, set-point 6,677 kmol/h, com desvio padrão de 0,668 kmol/h foram introduzidos no simulador, obtendo como resposta dessa análise estocástica 22% de probabilidade das condições simuladas não atenderem à especificação do rendimento. Mais uma vez reduzindo-se então as faixas de vazões utilizadas nas simulações, através da redução dos desvios padrões das variáveis estudadas, a saber, para 5% dos respectivos set-points, conseguiu-se produzir um novo resultado, com apenas 10% de probabilidade das novas condições fugirem à especificação.

Haja vista os fatos supracitados, pode-se afirmar que um dos benefícios da simulação probabilística frente a determinística foi comprovado neste trabalho, o qual é, justamente, conhecer o valor de probabilidade de uma determinada resposta e, portanto, se aquele resultado é pouco confiável ou não, sendo possível determinar de forma mais abalizada as margens de segurança que devem ser introduzidas em um projeto.

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

ARANDA, D. A. G., CRUZ, Y. R. Projeto de Implantação de Uma Usina para Produção de Biodiesel pela Rota Metílica. Relatório técnico para a empresa Indústria Urso Branco, 2007.

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.

LEE, C., LO, Y., LIN, H. Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures Containing Water, Methanol, Fatty Acid Methyl Esters and Glycerol. Fluid Phase Equilibria, v. 299, p. 180-190, 2010.

LIM, C. S., MANAN, Z. A., SARMIDI, M. R. Simulation Modeling of the Phase Behavior of Palm Oil-Supercritical Carbon Dioxide. Journal of American Oil Chemistry's Society, v. 80, n. 11, p. 1147-1156, 2003.

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., São Paulo, vol. 17, n. 3, 2000.

SANTOS, R. T. P. Planejamento Experimental Aplicado a Reações de Catálise Homogênea Básica para Produção de Biodiesel. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil. 2007.

WÖRGETHER, M., BACOVSKY, D., KÖRBITZ, W., MITTELBAACH, M. Biodiesel Production: Technologies and European Providers. IEA Task 39 Report T39-B6, p. 104, 2007.