

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:

UTILIZAÇÃO DO GLICEROL COMO AGENTE DESIDRATANTE DO ETANOL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA

AUTORES:

Ronaldy José Miller C. L. da Silva¹, Ítalo Ricardo S. de Araújo², Josivan P. da Silva³, Isabelle C.P. Tschoeke⁴, Bruna F. do Nascimento⁵, Thibério Pinho C. Souza⁶, José Geraldo de A. Pacheco⁷ José Marcos F. da Silva⁸

INSTITUIÇÃO:

¹⁻⁸ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Campus Recife.
Bolsista de Pós-Graduação CAPES, E-mail: ronaldymiller@hotmail.com.

Abstract

The raw materials and by-product recovery of chemical processes is the foundation of the renewable energy industry. Following this, glycerol plays a key role in this sector because it is commonly obtained by an alkali transesterification reaction for biodiesel production. Indeed, it can be used to absorb water in order to obtain anhydrous ethanol, which is required to avoid undesired saponification reactions. A pilot plant for biodiesel production by reactive distillation was built in the Chemical Process Simulation Laboratory at UFPE. The column is 1.5m tall and 3cm in diameter. It was filled with rashing rings of 7mm diameter and it is automated by a supervisory control system. This work aimed to simulate by ASPEN Plus the effect of glycerin as an agent of water to obtain anhydrous alcohol for biodiesel production. The simulated results of ethylic biodiesel production were obtained for a pilot plant of 7 stages and for an industrial scale one of 13 stages. All simulations were carried out in ASPEN Plus, based on three 3² factorial designs and the results were analysed by Statistica®. It was also estimated the calorific value due to the combustion of glycerin in excess for industrial

applications. The temperature of oil and alcohol feeding stream was 60° and 85°C, respectively. The alcohol/oil molar ratio ranged from 6/1 up to 12/1. Ethanol recycle and glycerin composition was evaluated between 10-99 and 0-0,008Kg/min, respectively. Glycerin effect on water absorption was simulated for a 20/80 (w/w) mixture of water/ethanol. Results showed that it was possible to obtain anhydrous alcohol (>0,99%) with a glycerol/hydrated ethanol mass ratio of 0,5%(m/m). Ester conversions above 96,5% were obtained for the simulated reactive distillation columns of 7 and 13 stages. Glycerin combustion heat was estimated in 216kJ/min at high volumetric flow rates.

1. Introdução

A escassez dos recursos naturais somado ao acelerado crescimento populacional impõe uma série de desafios para os setores produtivos, dentre os quais estão o correto destino de derivados industriais indesejáveis. O reaproveitamento de matérias primas e coprodutos de um processo químico tem sido uma necessidade premente. Um exemplo de coproduto produzido em larga escala é o glicerol, o qual pode ser obtido na reação de transesterificação para produção de biodiesel. De acordo com He, McNutt e Yang (2017), o glicerol é matéria prima de uma variedade de produtos e, atualmente, sua principal fonte é o biodiesel, que em 2013 produziu cerca de 1400 Kt. Esses autores enfatizam ainda que até 2020 o mercado global de venda do glicerol deva atingir aproximadamente USD 2,52 bilhões.

Apesar do glicerol ser obtido de uma matriz renovável e ser utilizado por indústrias do setor de alimentos, cosméticos, plásticos, papel e explosivos, registrou-se um aumento significativo na sua produção e comercialização nos últimos anos. O mercado brasileiro usa aproximadamente 40mil toneladas de biodiesel, todavia, esse valor é bem abaixo de toda a produção comercial disponível (Maturana, 2011; Bonet et al., 2009). Uma consequência direta desse aumento de oferta do glicerol é a diminuição de seu valor comercial e rentabilidade das indústrias de produção do biodiesel. Uma possível alternativa de aproveitamento do glicerol obtido como co-produto da reação de transesterificação é o seu aproveitamento para obtenção de álcool anidro e geração de vapor através de sua combustão (Maturana, 2011).

No processo de produção do biodiesel é extremamente importante que a reação se processe na ausência de água pois ela é uma precursora de reações paralelas de saponificação, as quais comprometem o rendimento e qualidade do biodiesel formado. Essas reações indesejáveis são fortemente catalisadas na presença de água. Dessa forma, é imprescindível que a reação de transesterificação possa ser realizada com catalizadores e álcoois desidratados (Souza, 2015).

O objetivo deste estudo foi simular no ASPEN Plus® o efeito desidratante do glicerol no etanol hidratado em uma coluna de absorção para produção de biodiesel. Após purificação do álcool, realizaram-se simulações para a produção de biodiesel etílico via destilação reativa. As simulações foram baseadas em três planejamentos fatoriais 3². Por fim, dados simulados de duas colunas de destilação reativa de 7 e 13 estágios foram comparados e o poder calorífico da queima do glicerol foi estimado para aplicação industrial.

2.0 Metodologia

2.1 Simulação da Coluna de Absorção para Obtenção de Álcool Anidro.

Durante a obtenção do biodiesel via transesterificação a ausência de água é de suma importância ao longo do processo. Isso é devido as reações concorrentes de saponificação que ocorrem em meio aquoso e diminuem a conversão em ésteres. Dessa forma, a possibilidade da utilização da glicerina como solvente desidratante do álcool etílico numa coluna de absorção se mostra uma técnica promissora. O efeito do glicerol na recuperação do etanol no topo da coluna foi avaliado através de um planejamento fatorial 3², mostrado na Tabela 1. A coluna simulada no ASPEN Plus® e as condições

de operação da coluna de absorção são mostradas na Figura 1 e Tabela 2, respectivamente. Utilizou-se etanol hidratado a 80% (v/v) para representar a corrente de álcool.

Tabela 1: Níveis associados ao planejamento fatorial 3^2 utilizado na avaliação do efeito absorptivo da glicerina

Nível (-)	Nível (+)	Nível 0
Razão de Refluxo 10	Razão de Refluxo 100	Razão de Refluxo 55
Vazão de Glicerina 0Kg/min	Vazão de Glicerina 0,008Kg/min	Vazão de Glicerina 0,004Kg/min

Figura 1: Coluna de absorção simulada no Aspen Plus®

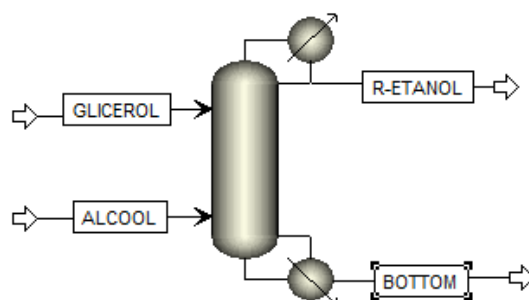


Tabela 2: Condições operacionais utilizadas na simulação da coluna de absorção para produção de álcool anidro

Variável	Valor
Vazão Mássica do Álcool (Kg/min)	0,8
Temperatura do Álcool (°C)	80
Pressão do Condensador/Refrervedor (atm)	1
Taxa Térmica do Refervedor (W)	225
Temperatura da Glicerina (°C)	25
Número de Estágios	10
Vazão Mássica da Glicerina (Kg/min)	0-0,008
Prato de Alimentação da Glicerina	2
Prato de Alimentação do Álcool	10
Modelo Termodinâmico	NRTL

2.2 Simulação do Processo de Produção de Biodiesel

O Fluxograma da planta para produção de biodiesel via destilação Reativa é mostrado na Figura 2 e as condições de operação e simulação desta unidade piloto são mostradas na Tabela 3.

Figura 2: Flowsheet da simulação realizada no ASPEN Plus para produção de biodiesel etílico via destilação reativa.

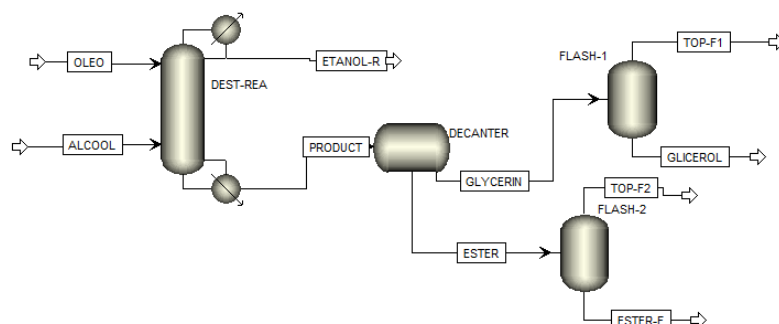


Tabela 3: Condições simuladas na produção do biodiesel etílico a partir do óleo de algodão

Variável	Valor
Vazão Mássica do Óleo	0,03
Temperatura do Óleo (°C)	60
Pressão do Condensador/Refervedor (atm)	1
Taxa Térmica do Refervedor (Gcal/h)	0,0005-0,005
Temperatura da Glicerina (°C)	25
Número de Estágios	7
Vazão Mássica do Etanol	0,0096-0,194
Prato de Alimentação do Álcool	7
Prato de Alimentação do Óleo	2
Energia de Ativação(KJ/Kg)/ k (min ⁻¹)	27480/0,6

A coluna de destilação, representada na Figura 2, corresponde a uma coluna experimental de destilação reativa, construída no LSDPQ-UFPE. Ela possui dois pontos de alimentação, sendo um de óleo e outro de álcool e seis pontos de amostragem, um sistema de refluxo na parte superior e um condensador total. Os dados cinéticos da reação foram obtidos a partir de Souza (2015). Para médias e baixas razões de reciclo o calor do refervedor foi de 0,0005Gcal/h, todavia, para os ensaios com reciclo total ela foi de 0,005Gcal/h. Os níveis de interesse do planejamento fatorial relacionado a produção do biodiesel na coluna de 7 e 13 estágios encontram-se descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Níveis associados ao planejamento fatorial 3² utilizado na simulação da produção de biodiesel via destilação reativa

Nível (-)	Nível (+)	Nível 0
Razão de Refluxo 10	Razão de Refluxo 100	Razão de Refluxo 55
Razão Molar Álcool-Óleo 6/1	Razão Molar Álcool-Óleo 12/1	Razão Molar Álcool-Óleo 9/1

Verificou-se ainda a condição de operação que resultou em altas conversões e baixo consumo de reagentes. Isso foi importante para simulação do processo com vazões de óleo e álcool cinco vezes superiores de modo a representar melhor uma produção a nível industrial.

3.0 Resultados e Discussões

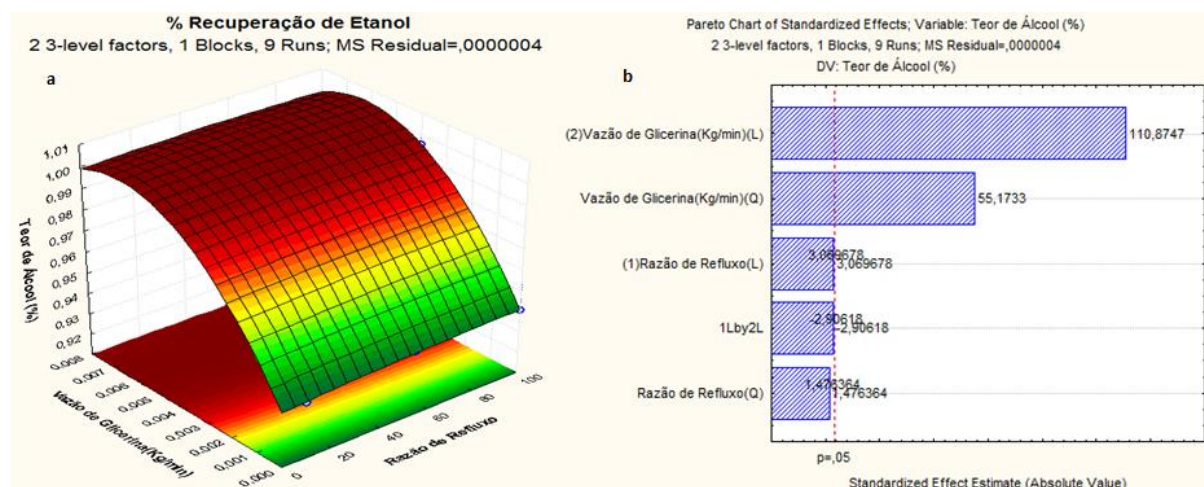
3.1 Simulação da Coluna de Absorção para Obtenção de Álcool Anidro

Os resultados obtidos nas simulações para obtenção de álcool anidro na coluna de absorção, conforme o planejamento fatorial descrito na Tabela 1 é mostrado na Tabela 5 e Figura 3a-b.

Tabela 5: Teor percentual de etanol (m/m) obtido como produto de topo em diferentes ensaios na simulação do efeito desidratante do glicerol

Ensaio	Razão de Refluxo (1)	Vazão de Glicerina (2)	Teor percentual de Etanol (m/m) (Topo da Coluna)
1	-	-	0,936
2	+	-	0,940
3	-	+	0,999
4	+	+	0,999
5	0	0	0,995
6	-	0	0,994
7	+	0	0,995
8	0	-	0,940
9	0	+	0,999

Figura 3: Superfícies de resposta para o planejamento 3² na avaliação da influência da Razão de Refluxo e Vazão de Glicerina na recuperação do etanol via destilação absorviva. As Figuras 3a e b mostram o gráfico de superfície 3D e o diagrama de Pareto correspondente.



As Figuras 3 a e b foram obtidas através do programa Statistica® e a partir do mapa de cores mostrado verifica-se que as áreas em vermelho escuro estão relacionadas a teores de álcool etílico acima de 99% (m/m). Essas regiões são de particular interesse e a partir da Tabela 5 elas situam-se entre os ensaios 3 e 7, nos quais a vazão de glicerina é 0,004 ou 0,008Kg/min. O gráfico de Pareto mostrado na Figura 4b indica que tanto o efeito linear quanto o quadrático da variável vazão de glicerina foram significativos ao nível de 95%.

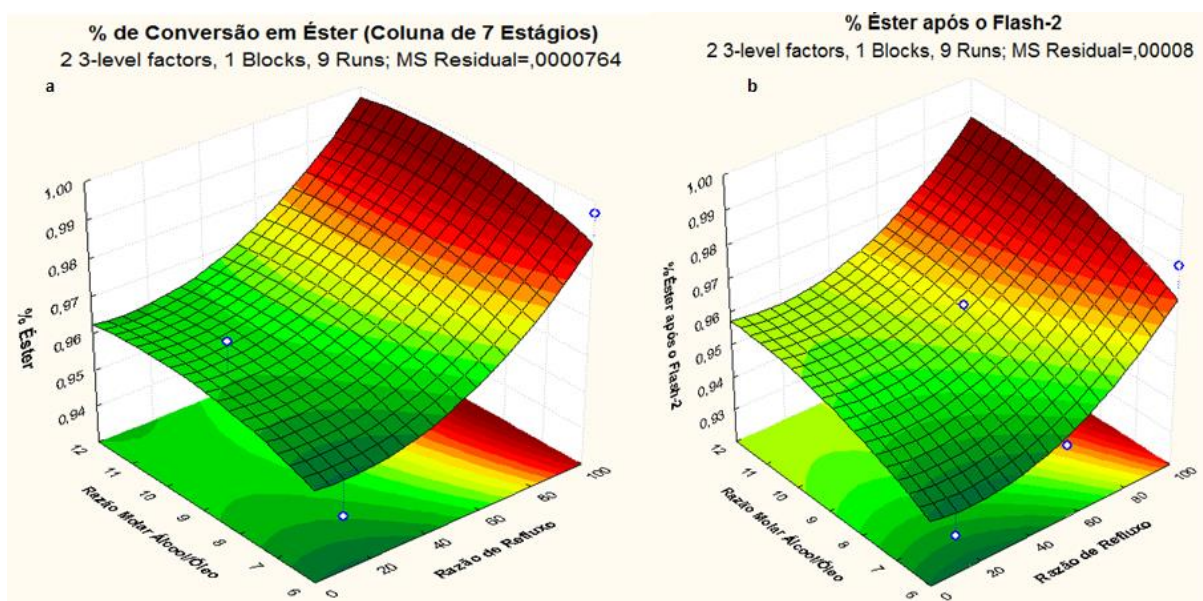
3.2 Simulação do Processo de Produção de Biodiesel

A matriz completa de planejamento, incluindo os resultados para as variáveis teores e recuperação de éster para a simulação do processo de produção de biodiesel via destilação reativa com 7 e 13 estágios são apresentados na Tabela 6. A Figura 4 foi obtida através do programa Statistica® na avaliação dos efeitos de interação significativos do planejamento mostrado na Tabela 4.

Tabela 6: Teores percentuais (m/m) dos ésteres obtidos para a simulação do efeito extrativo do glicerol na produção de biodiesel via RD para uma coluna de 7 e 13 estágios.

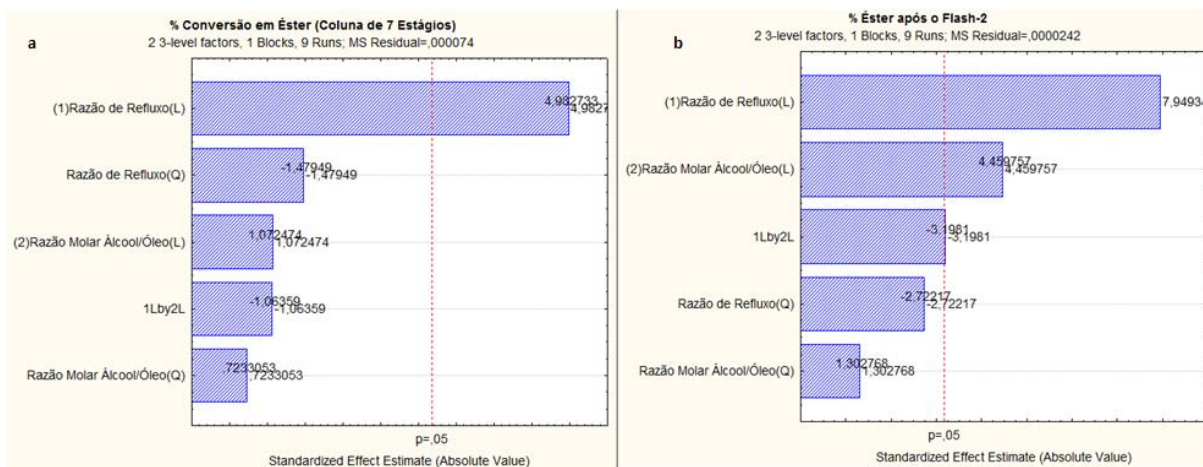
Ensaio	Razão de Refluxo (1)	Razão Molar Álcool/Óleo (2)	Conversão em Éster (Coluna de 7/13 estágios)	Fração Mássica de Éster após o tanque de decantação (Coluna de 7/13 Estágios)
1	-	-	0,944/0,951	0,931/0,937
2	+	-	0,997/0,998	0,980/0,981
3	-	+	0,967/0,974	0,964/0,965
4	+	+	0,996/0,998	0,982/0,989
5	0	0	0,968/0,974	0,963/0,970
6	-	0	0,971/0,975	0,950/0,952
7	+	0	0,991/0,998	0,982/0,984
8	0	-	0,965/0,966	0,942/0,951
9	0	+	0,971/0,978	0,960/0,963

Figura 4: Superfície de reposta para o planejamento fatorial 3^2 que relaciona o teor de Éster com a Razão Molar Álcool/Óleo e a Razão de Reciclo para o processo de produção de biodiesel via Destilação Reativa em uma coluna de 7 (a) e 13 (b) estágios.



A partir da Tabela 6 e Figura 4 podemos observar que o processo via Destilação Reativa apresenta uma vantagem significativa sobre as demais técnicas, pois foi possível a obtenção de altas conversões em éster com a menor razão molar álcool/óleo escolhida no planejamento fatorial de 6/1. Além disso, o excesso de álcool, obtido como produto de topo na coluna de destilação, pode eventualmente retornar ao processo de forma contínua. A ausência de variação significativa no teor de éster obtido após o aumento do número de pratos indica que, para as vazões especificadas, a reação se processa rápida o suficiente para converter mais do que 96% de óleo em éster, mesmo em uma coluna de 7 estágios. Além disso, pelo mapa de cores, a melhor região de operação, para uma vazão de óleo de 0,03Kg/min, inclui baixas razões molares álcool/óleo e altas razões de refluxo. O gráfico de Pareto mostrado nas Figura 5a-b ilustra os efeitos de interação significativos para o percentual (%) em Éster convertido no fundo da coluna e recuperado após o tanque de decantação.

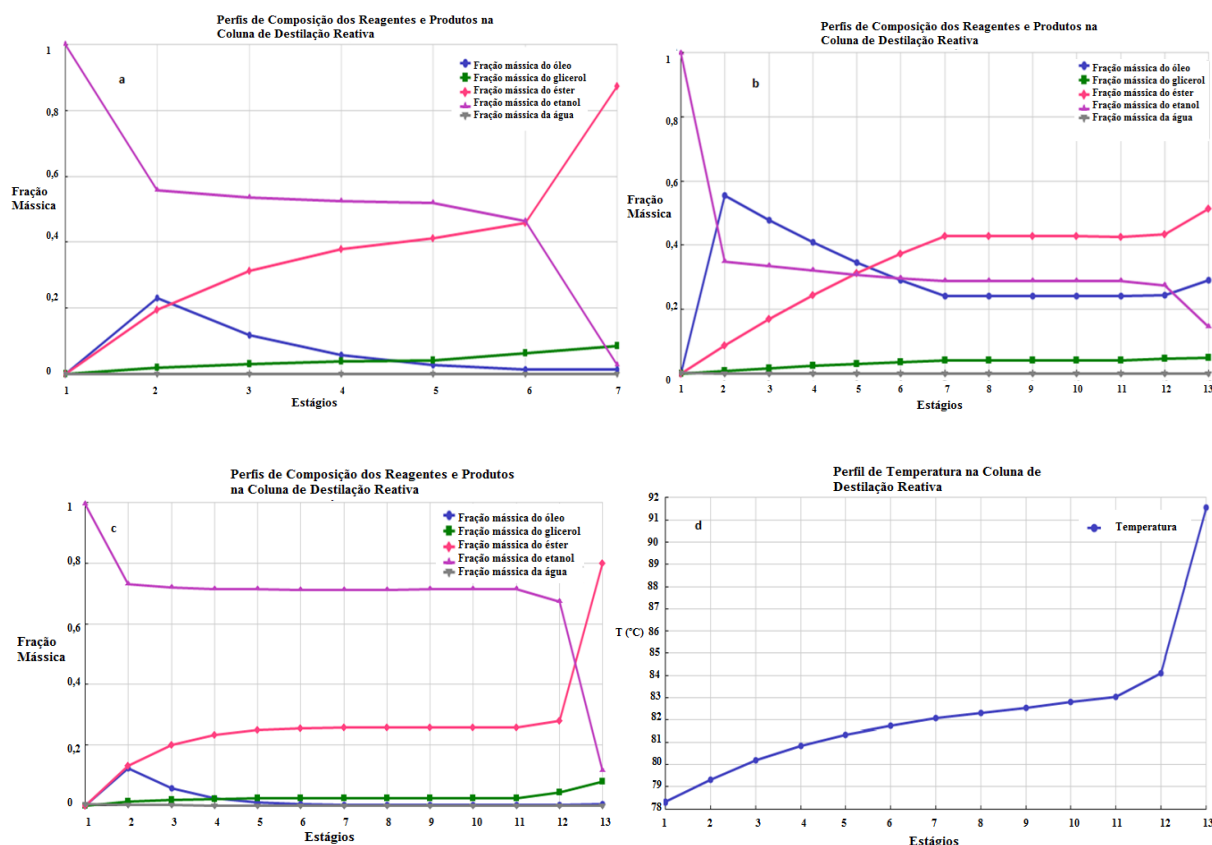
Figura 5: Efeitos estimados no Statistica® para o planejamento das simulações do biodiesel via DR.



A Figura 5 foi obtida através do Statística® e mostra que o efeito linear da razão de refluxo na coluna de 7 estágios foi significativo, todavia, em termos de recuperação em éster após o tanque de decantação, verificou-se que os efeitos lineares razão molar álcool/óleo, razão de refluxo e a interação entre os dois foram significativos ao nível de 95%.

As Figuras 6-a-b-c-d mostram o perfil de composição dos reagentes e produtos da reação de transesterificação e o gradiente de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa.

Figura 6: Formação de Oleato de Etila (Éster) e glicerina ao longo da coluna de DR devido ao consumo de óleo e etanol na coluna de 7 estágios (a); na coluna de 13 estágios com alta vazão e baixo reciclo (b) e alto reciclo (c). O gradiente de temperatura no interior da coluna é mostrado em d.



A Figura 6a representa o perfil de concentração de reagentes e produtos relativo ao ensaio 1 do segundo planejamento fatorial 3^2 . É possível observar uma evolução na quantidade de éster produzido desde o primeiro até o último estágio. Neste ensaio a conversão e recuperação em éster correspondeu a 98 e 96%, respectivamente. A figura 6b representa o perfil obtido em uma simulação a nível industrial com razão de refluxo igual a 10 e vazões de óleo e álcool equivalentes a 0,15 e 0,05Kg/min, respectivamente, o que equivale a uma razão molar (6/1) etanol/óleo. A taxa térmica do reator foi de 0,005Gcal/h nesta situação. Na figura 6c a razão de refluxo foi de 99. Portanto, verificou-se que para altas vazões de produção, a razão de refluxo possui uma grande importância na conversão em éster. Na simulação realizada na figura 6b a conversão e recuperação em éster foi de 0,63 e 0,64%, cujo valor é bem abaixo do preconizado pela ANP (>96,5%) (BRASIL,2014). No ensaio da figura 6c a conversão em éster foi de 99% e a sua recuperação, após o tanque de decantação, foi de 97,4%. A quantidade de glicerina obtida após o tambor flash (98%) equivaleu a uma vazão de 0,015Kg/min. Mattos (2013) relata um poder calorífico inferior da glicerina/etanol (75/25) de 16650kJ/kg. Admitindo uma eficiência de 85% na sua combustão, o calor disponível nesta situação, equivaleu a 213kJ/min, sendo uma alternativa ao seu subsequente reaproveitamento. A figura 7(d) ressalta o fato que a temperatura da coluna na faixa entre 78-92°C está de acordo com um gradiente adequado para a

reação de transesterificação. O tempo de operação para a coluna de 13 estágios foi estimado entre 40-50min devido ao tempo de residência em cada prato reativo ser de 3min.

4.0 Conclusões

Os resultados obtidos através do primeiro planejamento fatorial indicam que é primordial trabalhar com no mínimo vazões de glicerina e razões de refluxos iguais a 0,004Kg/min e 50%, respectivamente, de forma a garantir etanol com pureza acima de 0,995. A fração de glicerina nessa situação limite corresponde a 0,5% do álcool hidratado alimentado na coluna de extração. As altas conversões em éster nas colunas de destilação de 7 e 13 estágios indicam que a técnica de destilação reativa é uma excelente alternativa na produção de biodiesel em larga escala. Verificou-se ainda que, na vazão de operação da planta piloto, para uma alta pureza em éster após o decantador, é importante manter a relação molar álcool/óleo próximo de 6/1, para altas razões de refluxo. Por fim, após a simulação da produção de biodiesel etílico com vazões a nível industrial com razão molar álcool/óleo 6/1 e reciclo equivalente a 100% foi possível obter uma conversão e recuperação em éster acima de 96,5%, realçando o potencial da destilação reativa na produção de biodiesel em larga escala, além de um calor disponível devido a queima da glicerina equivalente a 213kJ/min para geração de calor.

5.0 Agradecimentos

Ao programa de Pós Graduação de Engenharia Química da UFPE e a Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro para realização e divulgação deste trabalho.

6.0 Referências Bibliográficas

He, Q.; McNutt, J.; Yang, J., Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 71, 63-76. (2017).

SOUZA, T. P.C. Produção de biodiesel via rota Etílica por destilação reativa, extrativa e absorviva: uma comparação experimental e computacional. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, (2015)

MATTOS, A. P. (2013), Thermochemical Characterization of crude glycerol as energy in a plant of medium size biodiesel production, Itajubá, **Dissertation** (Masters Degree in Energy Conversion) – Mechanic Engineer Institute, Federal University of Itajubá.

MATURANA, Aymer. Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável. 2011. **Tese** (Doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

BONET, J. et al. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. **Food and Bioproducts Processing**. v.87 (1), p.171-178. (2009).

BRASIL, Resolução No 45, ANP e Regulamento Técnico No 3/2014 ANP, disponível em anp.gov.br Acessado em 01/08/17.