

## INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSO E INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Filipe Matos Diniz<sup>1</sup>; Yan Valdez Santos Rodrigues<sup>2</sup>; Rogério Navarro Correia de Siqueira<sup>3</sup>; Cristiane Leal<sup>4</sup>; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Química; Iniciação científica – FAPESB; filipemdnz@gmail.com

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Química; Iniciação científica – ANP; yanvaldez@gmail.com

<sup>3</sup> Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro-RJ; rnavarro@puc-rio.br

<sup>4</sup> Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; cristiane.leal@fieb.org.br

<sup>5</sup> Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; fernando.pessoa@fieb.org.br

### RESUMO

O biodiesel é produzido tipicamente através da transesterificação de óleos vegetais via catálise homogênea. Contudo, a utilização desses catalisadores apresenta alguns problemas como dificuldade de separação, necessitando de etapas de lavagem e neutralização, além de não ser reutilizável. Como alternativa, os catalisadores heterogêneos vêm se mostrando promissores. Nesse trabalho, simulações computacionais do processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea seguidas de intensificação de processo com a implantação de destilação reativa e integração energética através do método *Pinch* foram realizadas utilizando o software Aspen Plus v.11 a fim de avaliar a viabilidade das implementações realizadas. Os resultados mostraram adequação das propriedades físico-químicas do biodiesel produzido aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e uma economia energética de 65,8% fornecida pelas intensificações no processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Simulação; biodiesel; catálise heterogênea; intensificação de processo.

### 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzindo a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP).<sup>1</sup> Sendo seu principal método de produção a transesterificação com a utilização de catalisador homogêneo.<sup>2</sup>

Entretanto, os catalisadores heterogêneos vêm sendo amplamente estudados como uma alternativa aos catalisadores homogêneos que não são reutilizáveis além de demandarem etapas de lavagem com grande quantidade de água residual e de neutralização para que o meio ambiente não seja agredido em seu descarte.<sup>3</sup>

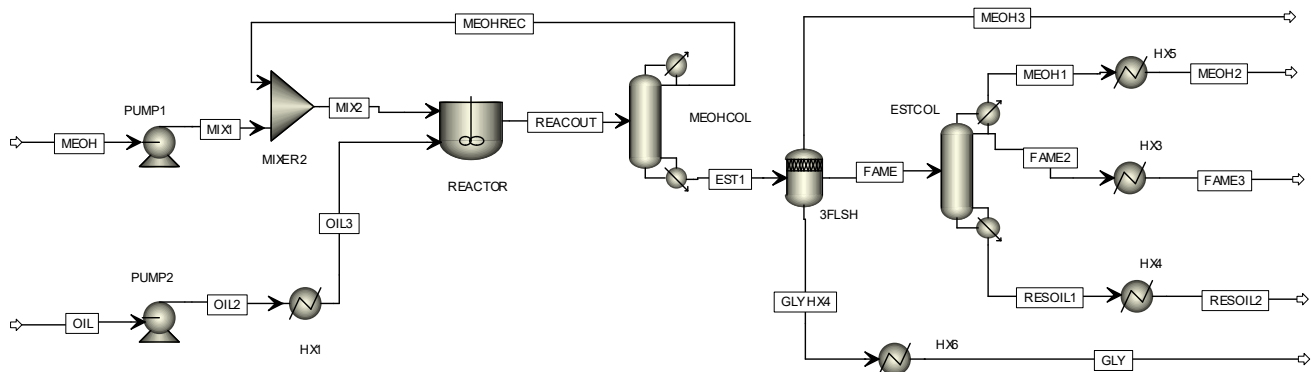
Uma forma de se avaliar a viabilidade de um processo, obter balanços de massa e energia, dimensionar equipamentos e estudar novas alternativas de produção são através das simulações computacionais. Em pesquisas e aplicações industriais, elas são de fundamental importância, pois trazem economia de tempo e recursos financeiros de forma que, através de modelos, pode-se obter uma boa estimativa dos resultados de, por exemplo, uma alteração no fluxograma como adição, remoção ou substituição de uma operação unitária ou alteração de condições do processo industrial.<sup>4</sup>

Dessa forma, nesse trabalho será realizada a simulação do processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea seguido do desenvolvimento da intensificação deste através da introdução de uma coluna de destilação reativa e integração energética com o objetivo de estudar tais processos verificando a economia energética decorrente das otimizações implementadas.

### 2. METODOLOGIA

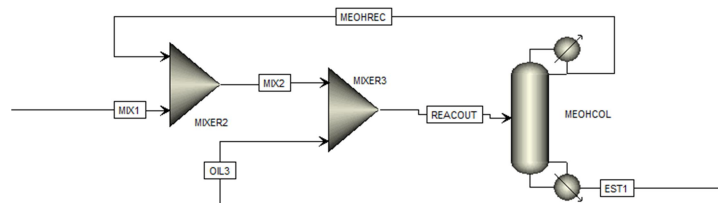
A partir do fluxograma de processo modelo de produção de biodiesel disponível no software ASPEN Plus v.11, que utiliza óleo de dendê como matéria prima e catálise homogênea, a simulação de processo foi desenvolvida com as considerações de catálise heterogênea realizadas por Huang e colaboradores que utilizam os dados cinéticos para um processo com metóxido de magnésio ( $Mg(OCH_3)_2$ ), óleo de soja e metanol em uma razão molar 9:1 metanol:óleo, desenvolvido à temperatura de 50°C.<sup>5</sup> A simulação leva em consideração o componente majoritário do óleo de soja, o triglicerídeo dos ácidos graxos (TAG) oleico e linolênico (OLILI).<sup>6</sup> Para isso, as etapas referentes à lavagem e neutralização do catalisador presentes no modelo base foram removidas do fluxograma, como apresentado na Figura 1, visto que não são necessárias quando se utiliza catalisador heterogêneo e foi adicionado um flash trifásico com o objetivo de realizar a separação inicial do glicerol, biodiesel e metanol.

Figura 1 - Fluxograma de processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea.



Em seguida, intensificações no processo foram realizadas, as quais têm por consequência a redução de gastos energéticos e econômicos. Primeiramente, a coluna de destilação reativa foi implementada. Dessa forma, a reação e separação dos produtos ocorrem em um mesmo equipamento sendo essa a única alteração feita no fluxograma conforme a Figura 2.

Figura 2 – Etapa do fluxograma com destilação reativa.



Além disso, a integração energética através do método *Pinch* foi feita através da ferramenta do “*Aspen Energy Analyser*” para que fosse possível identificar o consumo mínimo de energia, aproveitando os gradientes de temperatura presentes nas correntes do processo para reduzir o consumo de utilidades.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Para a realização das simulações a seguir, as vazões mássicas do óleo de soja, representado pelo OLILI, e do metanol foram de 1050 kg/h e 345,6 kg/h respectivamente. Dessa forma, conforme reportado por procedimentos experimentais, em que é desejável que o metanol esteja em excesso para a produção de biodiesel, o presente trabalho utiliza uma razão molar de 9:1 álcool-óleo para a reação de transesterificação.

#### 3.2 DESTILAÇÃO REATIVA

Para a implementação da destilação reativa (DR), a posição de entrada adotada dos reagentes foi no quarto estágio para que a reação ocorresse ao longo da coluna com sete pratos no total. Em ambas as situações (com e sem destilação reativa), o biodiesel produzido atendeu aos requisitos estabelecidos pela ANP, conforme mostra a tabela 1.<sup>1</sup>

Tabela 1 - Comparação de propriedades físico-químicas do biodiesel obtido com e sem destilação reativa

Propriedades	Unid.	Norma da ANP	Sem DR	Com DR
Teor de éster (BIODIESEL)	%m	> 96,50	99,86	99,86
Glicerol livre	%m	< 0,02	1,81x10 <sup>-2</sup>	1,91x10 <sup>-2</sup>

Triglicerídeo	%m	< 0,20	$1,87 \times 10^{-5}$	$5,09 \times 10^{-7}$
Metanol	%m	< 0,20	0,12	0,12
Vis. Cinética	cp	$4,50 \pm 1,50$	3,26	3,26
Massa específica	Kg/m <sup>3</sup>	$875,00 \pm 25,00$	883,00	883,00
Vazão	Kg/h	-	971,95	974,10

### 3.3 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

O *design* oferecido pelo *Aspen Energy Analyser* foi a implementação de um trocador de calor do tipo casco e tubo que substituiu o condensador da coluna ESTCOL e o refeedor da coluna MEOHCOL ao mesmo tempo, assim, aproveitando a energia da corrente de topo da ESTCOL para aquecer a corrente de fundo da MEOHCOL. Os resultados comparativos das utilidades antes e depois da integração energética estão dispostos na tabela 2.

Tabela 2 – Categorização das utilidades antes e após a integração energética

	Sem destilação reativa		Com destilação reativa	
	Antes	Depois	Antes	Depois
<b>Total de Utilidades (calorias/segundo)</b>	$4,1 \times 10^8$	$1,46 \times 10^8$	$4,1 \times 10^8$	$1,40 \times 10^8$

Portanto, com a integração energética efetuada no processo com DR, as utilidades foram reduzidas em torno de 65,8% em relação ao processo inicial sem DR e sem integração energética.

### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As simulações de processo de produção de biodiesel via catálise heterogênea realizadas no Aspen Plus v.11 apresentaram resultados satisfatórios, atendendo as especificações da ANP. Desta forma, a catálise heterogênea se mostra uma boa alternativa aos atuais catalisadores homogêneos. Além disso, a utilização da destilação reativa com a integração energética através do método *Pinch* promoveu uma redução de 65,8% nas utilidades, mostrando a viabilidade de utilizar essas intensificações no processo.

### Agradecimentos

À FAPESB, pela concessão da bolsa n° 4428 de iniciação científica.

### 5. REFERÊNCIAS

- ANP, A. N. D. P. (2014). Ranp 45 - 2014. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resolanp/2012/dezembro&item=ranp-45--2012>>. Acesso em: 23 de jan. 2021.
- ATHAR, Moina. ZAIDI, Sadaf. **A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production**. Aligarh: Elsevier, 2020.
- TREJO-ZÁRRAGA, F. et al. **Kinetics of Transesterification Processes for Biodiesel Production**. Londres: IntechOpen, 2018.
- SOUZA, Mateus. HIRATA, Gláucia. BATISTA, Eduardo. **Evaluation of kinetics and thermodynamic parameters for simulation of palm oil biodiesel production**. Campinas: Elsevier, 2020.
- HUANG, Kai et al. **MultiStep Controlled Kinetics of the Transesterification of Crude Soybean Oil with Methanol by Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- FIRESTONE, David. **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes**. Washington D.C.: AOCS Press, 2006.