



VALIDAÇÃO NUMÉRICA E DIMENSIONAMENTO DE REATOR CSTR PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO MATLAB

Tarcísio David Konna Nunes Santos¹, José Jailson Nicácio Alves², Savana Barbosa de Brito Lélis Villar³, Thiago Gonçalves das Neves⁴, Aparecida Yasmim Silva de Azevedo⁵

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química –
tarcisio_david@hotmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química –
jailson@deq.ufcg.edu.br

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química –
savana_lelis@hotmail.com

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química –
Thiago.gdn@hotmail.com

⁵ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento –
yasmim.azvdo@hotmail.com

RESUMO

A busca por combustíveis renováveis vem crescendo cada vez mais em todo mundo, o biodiesel destaca-se neste cenário e o Brasil um país com grande potencial devido à sua produção de oleaginosas. A simulação computacional é uma alternativa para dimensionamento de equipamentos além da possibilidade de validar dados experimentais. Neste trabalho dados experimentais da literatura foram validados utilizando-se o MATLAB, software de grade utilização para programação. Posteriormente fez-se o balanço de massa para um reator CSTR (reator de mistura perfeita), e ainda utilizando o MATLAB fez-se a simulação do volume do reator necessário para o mínimo de 96% de rendimento.

Palavras-chave: biodiesel, simulação, Matlab, reator.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível obtido através de uma transesterificação de um óleo e um álcool ou acetato, a reação natural é lenta desta forma catalizadores são utilizados para aumentar a velocidade de reação. As rotas catalíticas utilizadas podem ser ácida, básica ou microbiológica, uma nova rota utilizada é utilizando metanol supercrítico.

A rota catalítica mais utilizada industrialmente é a básica com o hidróxido de sódio (NaOH), é uma reação que apresenta rendimentos, sendo relativamente barata e de fácil controle.

A reação de formação do biodiesel na verdade é uma reação composta por 3 etapas como mostra a Figura 1 onde os triacilglicerídeos (óleo) são decompostos em diacilglicerídeos e posteriormente em

monoacilglicerídeos, porém alguns autores consideram a reação como de pseudo primeira ordem, como mostra a Figura 2.

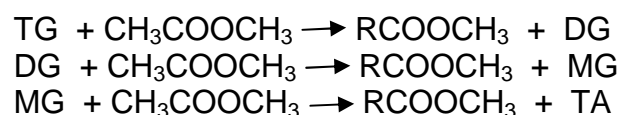


Figura 1: Etapas da reação de transesterificação.

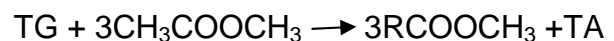


Figura 2: Reação geral em uma etapa.

A matriz energética do Brasil é constituída basicamente de combustíveis fósseis, sendo os mesmos responsáveis por 53%, a biomassa representa cerca de 10% do total, tendo grande tendência a crescer nos próximos anos, isto subsidia a pesquisa nesta área.



O software Matlab é largamente utilizado na engenharia para programação, o mesmo tem grande aplicação em processamento de cálculos de grande complexidade, como no caso deste trabalho onde é necessário resolver-se várias EDOs (equações diferenciais ordinárias) ao mesmo tempo em vários passos de tempo.

[Kusdiana D, 2000.] Analisou a influência da razão molar entre o óleo e o álcool utilizado para a reação de biodiesel e concluiu que para catálise enzimática recomendado é uma razão de 12:1 (A:O).

[Xu Y., 2004] Determinou experimentalmente as constantes cinéticas da reação de produção do biodiesel partindo do óleo de soja e do acetato de metila, utilizando como catalisador lipase imobilizada, a uma temperatura constante de 40 °C, tendo como subproduto o triacetilglicerol, produto de melhor valor agregado que o glicerol.

[FOGLER, 2009] Reatores CSTR são considerados de mistura perfeita, ou seja, a concentração de todos os componentes no interior do reator são as máximas, o que de fato é difícil de ocorrer, necessitando um reator real, de um alto nível de agitação para que no seio as concentrações do reator aproximem-se das máximas, na entrada.

O objetivo aqui é simular o tempo necessário para atingir a conversão mínima exigida pela legislação que é de 96%, e simular o volume necessário de um reator CSTR para atingir esta conversão em regime permanente.

2. METODOLOGIA

2.1. Validação experimental

Os dados obtidos por [Xu, Y., 2004] para as constantes de reação são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores das constantes de reação.

Constante de reação	L/mol.min
K1	0,033
K2	0,1124
K3	0,1129

Onde K1, K2 e K3 são as constantes da primeira, segunda e terceira etapas respectivamente. Vemos que a constante da primeira equação (K1) é a de menor valor, isso mostra que a primeira etapa é a etapa limitante, a mais lenta, sendo o maior tempo gasto para realizar esta etapa sendo as outras

No Matlab, foram implementadas as equações 1, 2, 3, 4, 5 e 6 para validar os dados experimentais obtidos acima:

$$\frac{d[TG]}{dt} = -K_1 \cdot [TG] \cdot [A_m] \quad [1]$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = -K_2 \cdot [DG] \cdot [A_m] + K_1 \cdot [TG] \cdot [A_m] \quad [2]$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = -K_3 \cdot [MG] \cdot [A_m] + K_2 \cdot [DG] \cdot [A_m] \quad [3]$$

$$\frac{d[TAGlicerol]}{dt} = K_3 \cdot [MG] \cdot [A_m] \quad [4]$$

$$\frac{d[Biodiesel]}{dt} = K_1 \cdot [TG] \cdot [A_m] + K_2 \cdot [DG] \cdot [A_m] + K_3 \cdot [MG] \cdot [A_m] \quad [5]$$

$$\frac{d[A_m]}{dt} = -\frac{d[Biodiesel]}{dt} \quad [6]$$

Onde as equações de 1 a 6 mostram respectivamente a taxa de consumo/geração dos triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, triacetilglicerol, biodiesel e acetato de metila.

A implantação das equações é mostrada nas figuras 3 e 4.



```

EDITOR PUBLISH VIEW
+ Find Files Insert fx F4 Go To Breakpoints
New Open Save Compare Comment % Indent Find
FILE EDIT NAVIGATE BREAKPOINTS

1 - global k1 k3 k5
2
3 - k1 = 0.0311;
4 - k3 = 0.1124;
5 - k5 = 0.1129;
6 - TGO = 0.141;
7 - DGO = 0;
8 - MGO = 0;
9 - Gly0 = 0;
10 - Bio0 = 0;
11 - A0 = 0.425;
12
13 % tempo
14
15 - t = 0:1000;
16
17 - [t C] = ode45('model', t, [TGO DGO MGO Gly0 Bio0 A0]);
18
    
```

Figura 3: Implementação em Matlab.

```

EDITOR PUBLISH VIEW
+ Find Files Insert fx F4 Go To Breakpoints Run Run and Time Run and Advance Run Section
New Open Save Compare Comment % Indent Find Breakpoints Run Run and Time Run and Advance Run Section
FILE EDIT NAVIGATE BREAKPOINTS PLOT

1 % model
2
3 function dc = model(t, C)
4
5 global k1 k3 k5
6
7 TG = C(1);
8 DG = C(2);
9 MG = C(3);
10 Gly = C(4);
11 Bio = C(5);
12 A = C(6);
13
14 dc(1) = -k1*TG*A;
15 dc(2) = -k3*DG*A+k1*TG*A;
16 dc(3) = -k5*MG*A+k3*DG*A;
17 dc(4) = k5*MG*A;
18 dc(5) = k1*TG*A+k3*DG*A+k5*MG*A;
19 dc(6) = -(k1*TG*A+k3*DG*A+k5*MG*A);
20 dc = dc(:);
21
    
```

Figura 3: Implementação das EDOs.

Com base nos dados fornecidos pelo trabalho a ser validado, calculamos alguns parâmetros a serem utilizados no Matlab, foram fornecidos: massa inicial de óleo – 5g; massa inicial de acetato de metila – 5g; massa molar do óleo – 882 g/mol; massa molar do acetato de metila – 74 g/mol; massa específica da mistura – 900 g/l.

Calculamos então: volume inicial da mistura reacional – 0,011 litros; massa total reacional – 10 g; número de mols inicial de óleo – 0,00566 mol; número de mols inicial de acetato – 0,0675 mol; concentração inicial de óleo $[TG]_0$ – 0,515 mol/l; concentração inicial de acetato $[A_m]_0$ – 6,13 mol/l.

Com os parâmetros iniciais podemos fazer a simulação no Matlab da concentração vs tempo.

2.2. Balanço de massa no reator

Para obter a equação em termos da concentração das espécies em um reator CSTR temos que partir do balanço de massa global, mostrado na equação 7.

$$F_{A_0} - F_A + \dot{G} = \frac{dN_A}{dt} \quad [7]$$

Obtemos o termo de geração (G) como sendo (equação 8):

$$\dot{G}(\text{mol} / \text{s}) = r_a(\text{mol} / \text{s.L})xV(l) \quad [8]$$

Desta forma obtemos a equação 9:

$$F_{A_0} - F_A + V.r_A = \frac{dN_A}{dt} \quad [9]$$

Como o reator opera em regime permanente, consideramos o termo de acúmulo igual a zero, obtemos então a equação 10:

$$F_{A_0} - F_A + V.r_A = 0 \quad [10]$$

Se considerarmos o tempo médio de residência como sendo o volume do reator (V) dividido pela vazão volumétrica de alimentação (v_0), obtemos o balanço global de massa em função das concentrações no reator, equação 11:

$$[A]_0 - [A]_{\ddagger} + \ddagger.r_A = 0 \quad [11]$$

Onde $[A]_0$ é a concentração inicial da espécie A; $[A]_{\ddagger}$ é a concentração da espécie A em um certo tempo de residência, \ddagger é o



tempo médio de residência e r_A é a taxa de consumo/geração da espécie A.

Rearranjando a equação 11, e aplicando limite quando o tempo médio de residência tende para zero, obtemos a equação 12:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = -r_A \quad [12]$$

Fez-se necessário esta dedução em função de um CSTR ser um reator de mistura perfeita, ou seja, a concentração em qualquer ponto do reator é igual a de saída, desta forma não há como fazer um perfil de concentração vs volume do reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados gerados pela simulação computacional mostra um bom ajuste aos dados experimentais mostrados nas figuras 5 e 6.

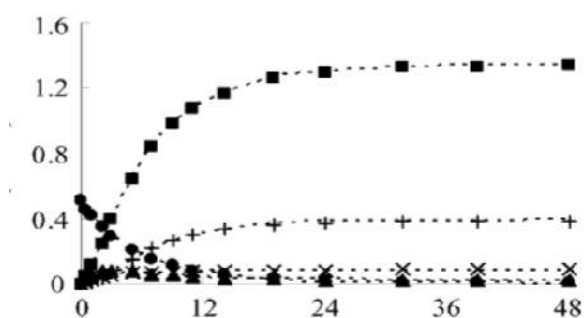


Figura 5: Dados experimentais obtidos da literatura.

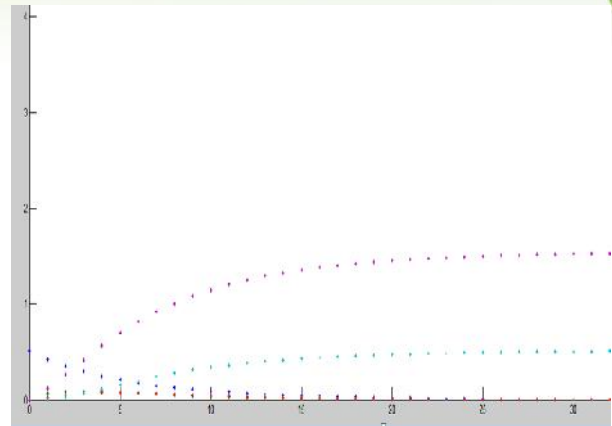


Figura 6: Dados obtidos da simulação do Matlab.

Onde as cores das curvas são: lilás – triacetilglicerol; azul claro – biodiesel; azul – triglicerídeos; verde – diglicerídeos; vermelho – monoglicerídeos.

Vemos que a simulação mostra uma boa conversão na reação de transesterificação, mostrando que os dados obtidos experimentalmente estão corretos em relação a reação tendo como catalizador lipase imobilizada.

Considerando a vazão volumétrica como sendo de 6,66 l/min, temos o gráfico da concentração em função do volume de um reator CSTR, temos a figura 7.

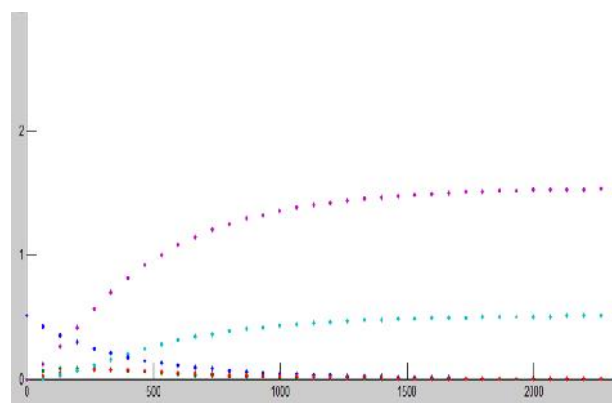


Figura 7: Gráfico da concentração das espécies vs volume do reator via Matlab.

4. CONCLUSÕES

Vemos que a simulação computacional através do Matlab foi bem próxima dos dados experimentais,



mostrando que a cinética e as constantes reacionais foram determinadas de forma satisfatórias.

Vemos também que o volume mínimo para um reator CSTR obter uma conversão satisfatória é em torno de 2400 l, ou seja, 2,4 m³ considerando que o reator é de mistura perfeita tendo a concentração constante.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os colegas que ajudaram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial a Thiago pela ajuda prestada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ZUHAIR S.; LING F. W.; JUN L. S.; ***Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase.*** Elsevier, 2007.

D. KUSDIANA; S. SAKA; ***Study on the kinetics of enzymatic interestification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor.*** Elsevier, 2000.

FOGLER, H. S. **Elementos da Engenharia das Reações Químicas.** LTC, 2009.

SLINN M.; KENDALL K.; ***Developing the reaction kinetics for a biodiesel reactor.*** Elsevier, 2008.

XU Y.; DU W.; LIU D.; ***Kinetics os transesterification in rapessed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol.*** Elsevier, 2004.

Petróleo continuará a dominar a matriz energética mundial nas próximas décadas. Disponível em:
<<http://oglobo.globo.com/projetos/painelfgv/mat/mat14.asp>>