

INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO PRODUTIVO DO BIODIESEL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA COM OU SEM DESTILAÇÃO REATIVA

Yan Valdez Santos Rodrigues ¹
Filipe Matos Diniz ²
Cristiane Leal ³

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível que é obtido a partir da reação de transesterificação que ocorre quando um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador gerando, como produtos, biodiesel e glicerol. Os catalisadores homogêneos são os mais usados em âmbito industrial. Contudo, o processo via catálise homogênea necessita de operações para operações de neutralização, que automaticamente encarecem o processo. Dessa forma, na literatura são estudadas outras vias de produção, formas de otimizar o processo e uso de catalisadores heterogêneos e, sendo a maior parte, utilizando simulação computacional, buscando melhorias de processos. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a integração energética da produção de biodiesel via catálise homogênea com ou sem a implementação de uma coluna de destilação reativa e verificar o modelo com o menor consumo de utilidades calculadas pelos métodos heurístico, cascata e *Pinch*. O processo foi desenvolvido através do simulador Aspen Plus®, implementado a destilação reativa e calculado a integração energética utilizando o método heurístico de Rudd, Powers & Sirola e o método *Pinch*. Observa-se que a via homogênea reativa possui a menor quantidade de utilidades a serem satisfeitas e que a integração foi capaz de reduzir mais de 50% do uso de utilidades. Em trabalhos futuros buscara-se estudar vias heterogêneas, supercríticas e enzimáticas e enzimáticas e verificar o aspecto económico da avaliação da integração energética.

Palavras-chave: Método *Pinch*, Método Heurístico, Intensificação de processos, Simulação Computacional, Óleo de Soja.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma alternativa ao diesel mineral, comumente utilizado em caminhões e veículos de grande porte, e tem sua origem associada a reação de transesterificação, podendo

¹ Graduando do Curso de Engenharia química do SENAI CIMATEC - BA, yanvaldez@gmail.com;

² Graduando do Curso de Engenharia química do SENAI CIMATEC - BA, filipemdzn@gmail.com;

³ Professor orientador: Doutora, SENAI CIMATEC - BA, cristiane.leal@fieb.org.br;

ocorrer a de esterificação, em alguns casos, de óleo vegetal ou animal. A reação de transesterificação é uma reação química que ocorre quando um triglicerídeo de um óleo, por exemplo óleo de soja ou girassol, reage com um álcool, por exemplo Metanol ou Etanol, em condições de temperatura e pressão específicas, e com ou sem catalisador e, assim, produz biodiesel e glicerol (BALASUBRAMANIAN, 2019).

Os catalisadores podem ser homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos. Os catalisadores homogêneos são os mais usados em âmbito industrial e, há décadas, ácidos e bases fortes, como o ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, são utilizados na indústria para produção de biodiesel. Contudo, o processo homogêneo possui há necessidade de operações para neutralização de catalisadores, que naturalmente encarecem o processo, gerando impacto da corrosão dos ácidos ou bases e a produção de águas residuais que fazem desse processo não adequado ao meio ambiente e economicamente ainda mais caro (THANGARAJ et al., 2019). Dessa forma, na literatura são estudadas alternativas, formas de otimizar o processo, uso em larga escala de catalisadores heterogêneos, como metóxido de magnésio e dióxido de zircônio e os enzimáticos, como as lípases. A maioria dos estudos necessitam de testes em plantas indústrias através de modelos computacionais e, geralmente, esses trabalhos utilizam simulação computacional, como Aspen Plus© ou SuperPro©.

Além disso, para melhorar os processos pode-se utilizar conceitos de intensificação de processos, ou integração energética, que são metodologias que visam reduzir custos dos processos ou melhorar sua produção com menor volume. A intensificação de processos tem como objetivo a redução do número de operações unitárias separadas, utilizando a unificação de fenômenos, como no caso da destilação reativa, que possibilita unificar a reação química com a separação dos produtos em um único equipamento (SKIBOROWSKI, 2018). Já a integração energética reduz o consumo de utilidades de uma planta industrial a partir de uma análise das correntes quentes e frias da planta, para que elas troquem calor entre si e conservem ao máximo a energia inerente ao processo como, por exemplo, uma corrente que sai de uma torre de destilação pode ser utilizada para pré-aquecer a corrente de entrada dessa mesma torre, assim como uma corrente que sai de um reator também pode ser utilizada em outra área do processo (QUELHAS, 2015). Dessa forma, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar a integração energética de modelos de produção de biodiesel via catálise homogênea com ou sem a implementação de uma coluna de destilação reativa e verificar o menor consumo de utilidades calculadas através dos métodos heurístico e *Pinch*.

REFERENCIAL TEÓRICO

A definição e interpretação de intensificação de processos (IP) é vislumbrada por vários autores de formas diferentes, geralmente associa-se ao desenvolvimento de melhorias no processo industrial sendo como opção, a adição de operações unitárias simplificadas, execução de múltiplas operações em um único volume/aparato, desenvolver tecnologias inovadoras ou disruptivas na indústria química.

De acordo, com a definição mais coerente:

“A intensificação do processo consiste no desenvolvimento de novos aparelhos e técnicas que, em comparação com os comumente usados hoje, devem trazer melhorias consideráveis na fabricação e processamento, diminuindo substancialmente a relação tamanho do equipamento/capacidade de produção, consumo de energia ou produção de resíduos e, em última análise, resultando em tecnologias sustentáveis e econômicas”(STANKIEWICZ; MOULIJN, pg 2)

Podendo resumir para desenvolvimento de engenharia química que leve uma tecnologia substancialmente menor, mais limpa e mais eficiente em termos de energia é a intensificação do processo (STANKIEWICZ; MOULIJN).

Já a integração energética, surge como uma resposta à necessidade de maneiras para integrar processos, reutiliza energia de um dado processo industrial, refletindo diretamente em menos custos através da análise de utilidades. Na década de 70, começaram a ser estudadas e desenvolvidas formas para redução do consumo de energia durante os processos químicos. Estes estudos levaram à conclusão de que com o aumento da integração entre as correntes, em diferentes temperaturas, possibilitando aumento de trocas térmicas, que compõem determinado processo, levariam a uma maior recuperação energética por meio de redes de trocadores de calor (BERNICA. M, 2008).

Existem duas vertentes possíveis para aquecer ou resfriar as correntes citadas anteriormente: a utilização de utilidades ou o aproveitamento da energia térmica proveniente das mesmas, onde esta segunda vertente está englobada nos estudos realizados para redução do consumo de energia. A segunda opção apresenta ser mais viável, na maioria dos casos, já que, prioritariamente, utiliza a energia disponível pelo sistema, mesmo que ainda forneça se energia através do uso de utilidades ao sistema. Dessa forma, a integração energética visa o melhor aproveitamento da energia existente no processo, em detrimento do uso de utilidades, tomando este o menor possível. Mesmo considerando que o conceito de integração tenha sido estabelecido, nenhum método para realocação destes trocadores havia sido criado com exceção das metodologias heurísticas como o Rudd, Powers & Sirola e Ponton e Donaldson.

O método de Rudd, Powers & Sirola consiste na aplicação de técnicas de estruturação heurística, o objetivo é estruturar um sistema capaz de realizar as tarefas de aquecimento e

resfriamento especificadas com custos mínimos em que os trocadores operam como dispositivos de fluxa contracorrente simples de correntes de processo e eles presumiram que o aquecimento e o resfriamento auxiliares devem ser usados apenas quando as correspondências de troca de calor não são possíveis. Assim são utilizados dois critérios para determinar se uma troca é viável, isso é, se obedece a segunda lei da termodinâmica em que a temperatura quente é maior que a fria e que deve haver um delta mínimo de calor entre os fluxos contracorrentes para ocorrer a troca de calor, posteriormente se faz o cálculo usando a equação de calorimetria (HENDRY; RUDD; SEADER, 1973).

Por conseguinte, com o avanço das pesquisas em torno desta problemática, na década de 80, foi desenvolvido um método denominado de Tecnologia *Pinch*, por Linnhoff e colaboradores. Este método consiste no planejamento da recuperação de calor utilizando redes de trocadores de calor e a integração energética em todas as partes possíveis de um processo químico, estabelecendo o consumo mínimo de utilidades, sendo possível estimar os custos com energia do projeto antes mesmo de realizar uma realocação dos maquinários envolvidos nesse processo se faz o uso de uma metodologia chamada Cascata de calor para determinar o ponto de *Pinch* e analisar o ponto ótimo de redução de utilidades no sistema, mas este ainda não gera a rede somente com a tecnologia *Pinch* isso foi possível (BERNICA. M, 2008).

A Tecnologia *Pinch*, ou Ponto de Estrangulamento, surgiu no fim da década de 70, através do trabalho de Linnhoff (1979) e colaboradores, com a finalidade de resolver problemas voltados para a otimização energética (BERNICA, 2008). O Ponto de Estrangulamento tem sua importância ao surgir como primeira abordagem de um estudo de integração de processos, uma vez que fornece informações a respeito de todo o processo, além de permitir a análise das potencialidades de integração (RELVAS, S. et al, 1995). A tecnologia *Pinch* é o método termodinâmico mais utilizado para a integração energética de processos químicos e, atualmente, não está restrita apenas a rede de trocadores de calor, podendo estar voltada ainda a redes de reatores e a separadores. Sabendo que para a ocorrência de processos industriais, eventualmente, algumas correntes precisam ser aquecidas ou resfriadas para dar continuidade ao procedimento esperado. Ele consiste da utilização de um ponto de *Pinch* encontrado através da Cascata de calor que separa a rede de trocadores de calor entre a síntese superior e a inferior e resolve ela como se fossem problemas heurísticos separados e depois as juntam chegando o mais próximo possível da rede ideal.

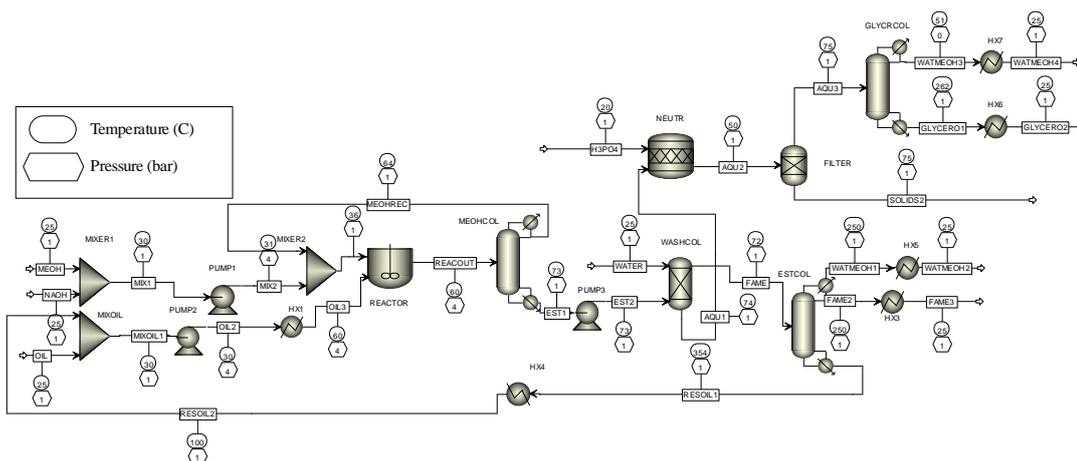
Para obter estas correntes nas temperaturas desejadas, são usados permutadores de calor associados às utilidades, responsáveis por trocar calor com o fluido de processo, ou ainda, pode

ser usada uma rede de trocadores de calor, onde haverá uma integração energética entre as correntes de processo, a fim de reaproveitar energia. Como um processo industrial possui um grande número de correntes, é preciso avaliar se é melhor reduzir as utilidades através da implementação de uma rede de permutadores ou se a rede de trocadores irá gerar maior demanda energética, e é nesse momento que a tecnologia *Pinch* é aplicada (LOPES, A. M, 2001).

METODOLOGIA

O processo foi desenvolvido através do simulador Aspen Plus® com base no trabalho proposto por Valdez, Y et al (2021) que consideram o modelo de produção de biodiesel via homogênea hidróxido de sódio como catalisador com o fluxograma e modelo termodinâmico por Zhang et al (2003), que utilizava óleo residual de fritura, porém, no trabalho, utilizaram as taxas cinéticas de Narváez et al (2007). Nesse trabalho foi considerado a composição de Firestone (2006, pg 198), e assim, desenvolvido uma adaptação para a utilização do óleo de Soja, e após a simulação, foi comparado a norma da ANP (2014). O fluxograma do processo é apresentado nas Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma de produção de biodiesel via catálise homogênea.



Fonte: Própria.

Para o desenvolvimento da intensificação do processo foi feito a implementação da destilação reativa na coluna “MEOHCOL”, onde transporta o reator para dentro da coluna. Foi feito a implementação baseado na literatura utilizada no artigo de Poddar, T. et al. (2017) e a integração energética foi desenvolvida usando o método heurístico de RPS (Rudd, Powers & Siirola), método cascata e o método *Pinch* como no trabalho de Quelhas 2015. Inicialmente ocorrer a extração de dados de vazão, calor específico e temperaturas de origem e meta da simulação sem ou com coluna reativa, e então escolheu-se o delta mínimo de 10 °C e

final extraídos da simulação, onde, conseguimos observar que a mudança entre os valores da simulação sem e com a coluna de destilação reativa são associados a temperaturas de origem em sua maioria.

Posteriormente, foi calculado os valores de calor para cada método de integração energética, como disposto na Tabela 4, em que se observa as reduções de quantidade de calor em relação ao processo sem a integração e em todos os casos houve uma redução de mais da metade dos custos de utilidade e também o aumento no número de trocadores de calor sendo usados no processo. Outra informação observada é que a destilação reativa leva a redução de calor e que a diferença passa de 10% em comparação ao caso normal.

Tabela 1 – Resultados de caracterização do biodiesel de cada via com ou sem destilação reativa.

Propriedades	Unid.	Norma da ANP	Homogêneo Normal	Homogêneo Reativo
Teor de éster (BIO DIESEL)	% m	> 0,9650	0,9990	0,9988
Glicerol livre	% m	< 0,0002	0	0
Monoacilglicerol	% m	< 0,0070	2,14E-04	4,96E-04
Diacilglicerol	% m	< 0,0020	1,31E-09	3,68E-10
Triacilglicerol	% m	< 0,0020	1,31E-13	6,75E-15
Vis. Cinética	cp	4,50 ± 1,50	3,25	3,26
Massa específica	kg/m ³	875,00 ± 25,00	883,16	883,2

Fonte: Própria.

Tabela 2 – Correntes do processo de produção de biodiesel via homogênea com informações de vazão, calor específico, temperatura inicial e final.

Nº	Corrente	Trocador Atual	W (Kmol/h)	Cp (kW*h/Kmol*°C)	T _{origem} (°C)	T _{meta} (°C)
1	Oil (Oil 2 + Oil 3)	HX1	1,411	0,449	30,00	60,00
2	WATMEOH3 (WATMEOH3 + WATMEOH4)	HX7	14,513	0,027	51,00	25,00
3	GLYCERO (GLYCERO1 + GLYCERO2)	HX6	1,118	0,075	262,00	25,00
4	WATMEOH1 (WATMEOH1 + WATMEOH2)	HX5	0,235	0,024	250,00	25,00
5	FAME (FAME2 + FAME3)	HX3	3,596	0,211	250,00	25,00
6	RESOIL (RESOIL1 + RESOIL2)	HX4	0,220	0,267	354,00	100,00
7	MEOHCOL 1 (Condesador)	Condesador	46,010	0,029	60,00	64,00
8	MEOHCOL 2 (Reboiler)	Reboiler	60,130	0,072	60,00	73,00
9	GLYCRCOL 0 (Pre aquecimento)	Aquecimento da carga	15,631	0,033	72,00	234,59
10	GLYCRCOL 1 (Condesador)	Condesador	26,780	0,027	234,59	51,00
11	GLYCRCOL 2 (Reboiler)	Reboiler	28,720	0,075	234,59	262,00
12	ESTCOL 0 (Pre aquecimento)	Aquecimento da carga	4,051	0,160	72,00	340,00
13	ESTCOL 1 (Condesador)	Condesador	6,129	0,200	340,00	250,00
14	ESTCOL 2 (Reboiler)	Reboiler	19,140	0,267	340,00	354,00

Fonte: Própria.

Tabela 3 – Correntes do processo de produção de biodiesel via homogênea com a coluna reativa com informações de vazão, calor específico, temperatura inicial e final.

Nº	Corrente	Trocador Atual	W (Kmol/h)	Cp (kW ^h /Kmol ^o C)	T _{origem} (°C)	T _{meta} (°C)
1	Oil (Oil 2 + Oil 3)	HX1	1,411	0,449	30,00	60,00
2	WATMEOH3 (WATMEOH3 + WATMEOH4)	HX7	14,513	0,027	51,00	25,00
3	GLYCERO (GLYCERO1 + GLYCERO2)	HX6	1,118	0,075	262,00	25,00
4	WATMEOH1 (WATMEOH1 + WATMEOH2)	HX5	0,235	0,024	250,00	25,00
5	FAME (FAME2 + FAME3)	HX3	3,596	0,211	250,00	25,00
6	RESOIL (RESOIL1 + RESOIL2)	HX4	0,220	0,267	350,00	100,00
7	MEOHCOL 1 (Condesador)	Condesador	46,010	0,029	49,00	65,00
8	MEOHCOL 2 (Reboiler)	Reboiler	60,130	0,072	49,00	70,00
9	GLYRCOL 0 (Pre aquecimento)	Aquecimento da carga	15,631	0,033	75,00	234,59
10	GLYRCOL 1 (Condesador)	Condesador	26,780	0,027	234,59	51,00
11	GLYRCOL 2 (Reboiler)	Reboiler	28,720	0,075	234,59	262,00
12	ESTCOL 0 (Pre aquecimento)	Aquecimento da carga	4,051	0,160	78,00	340,00
13	ESTCOL 1 (Condesador)	Condesador	6,129	0,200	340,00	250,00
14	ESTCOL 2 (Reboiler)	Reboiler	19,140	0,267	340,00	350,00

Fonte: Própria.

Tabela 4 – Relações de redução de utilidade e aumento do número de trocadores de calor.

Sistema	Método RPS		Método Pinch		Método Cascata	
	U. Fria	U. Quente	U. Fria	U. Quente	U. Fria	U. Quente
Homogêneo_Normal	462,10	468,48	462,10	468,48	462,10	468,48
	123,72	130,10	129,56	135,94	72,77	79,15
Redução	73,23%	72,23%	71,96%	70,98%	84,25%	83,10%
Nº de Trocadores Antes	14					
Nº de Trocadores Depois	17		21		-	
Homogêneo_Reativo	461,86	493,30	461,86	493,30	461,86	493,30
	99,27	130,70	81,46	84,95	68,67	57,01
Redução	78,51%	73,50%	82,36%	82,78%	85,13%	88,44%
Nº de Trocadores Antes	14					
Nº de Trocadores Depois	17		17		-	

Fonte: Própria.

No desenvolvimento dos métodos foi realizado a correlação entre as correntes repetidas e, com esses pares de números, construiu-se a rede de trocas ou trocadores de calores para alcançar o resultado calculado nos métodos, com exceção do método Cascata que só obtém o valor ótimo da rede de trocadores. Assim, as trocas observadas no cálculo são apresentadas e organizadas em ordem da troca: “ordem de troca: corrente 1, corrente 2” como descrito abaixo:
Homogêneo Normal:

- Trocas do método RPS: (1:8,1; 2:8,6; 3:9,6; 4:10,6; 5:11,6; 6:13,6; 7:13,3; 8:13,4; 9:11,2; 10:11,7; 11:12,7; 12:13,5);
- Trocas do método *Pinch*: (1:13,6; 2:11,6; 3:11,3; 4:11,4; 5:13,2; 6:13,7; 7:13,5; 8:12A,7; 9:12B,7; 10:12B,5; 11:8,1; 12:8,2; 13:8,3; 14:8,4; 15:9,4; 16:10,4; 17:10,6).

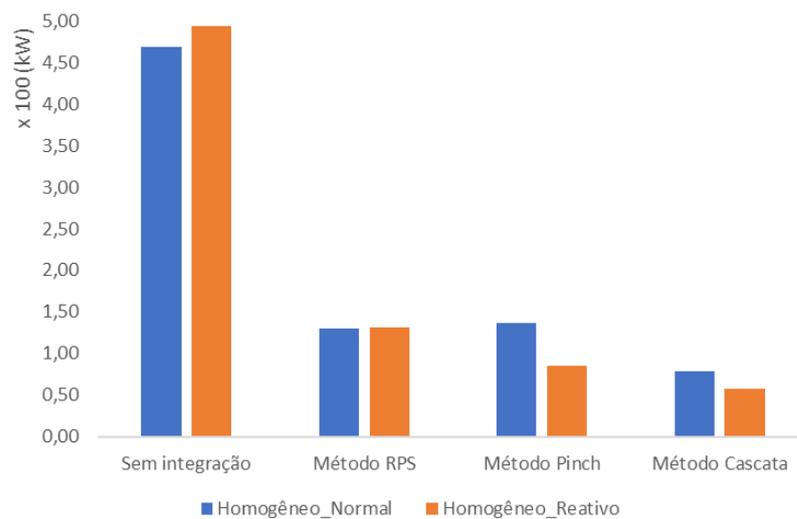
Homogêneo Reativo:

- Trocas do método RPS: (1:8,1; 2:8,3; 3:8,4; 4:9,4; 5:10,4; 6:11,6; 7:13,6; 8:13,2; 9:13,7; 10:11,5; 11:12,5);

- Trocas do método *Pinch*: (1:13,5; 2:8,1; 3:8,6; 4:9,6; 5:10,6; 6:11,3; 7:11,4; 8:13,4; 9:13,2; 10:13,5; 11:13,7; 12:12,7).

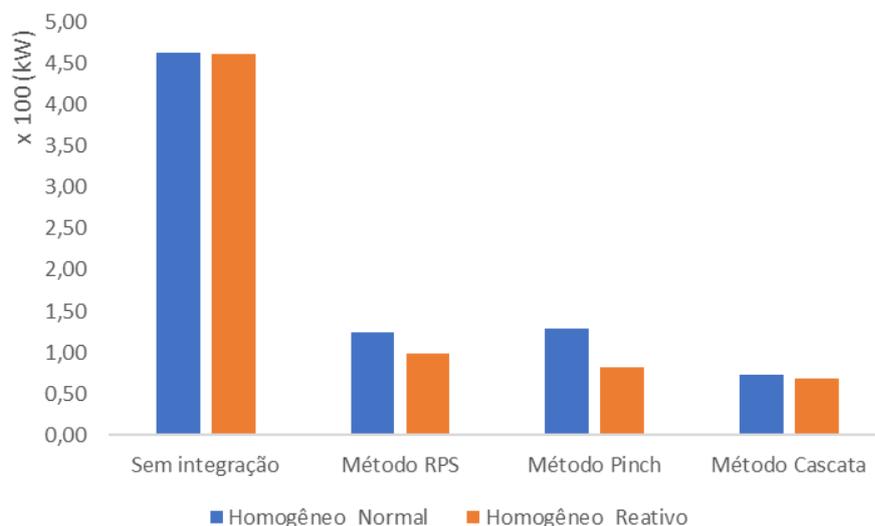
Analisando os processos em relação ao total de utilidades frias e quentes de cada via por cada método pode-se obter os Gráficos 1 e 2, onde foi observado que o método de Cascata é o que possui o melhor resultado, como esperado pois trata-se do método que acha o ponto de ótimo, porém, os métodos *Pinch* e RDS se aproximam dos resultados obtidos pelo método cascata demonstrando a menor redução possível das redes.

Gráfico 1 – Resultados de utilidade quente por método das correntes dos fluxogramas de catálise homogênea com ou sem a coluna de destilação



Fonte: Própria.

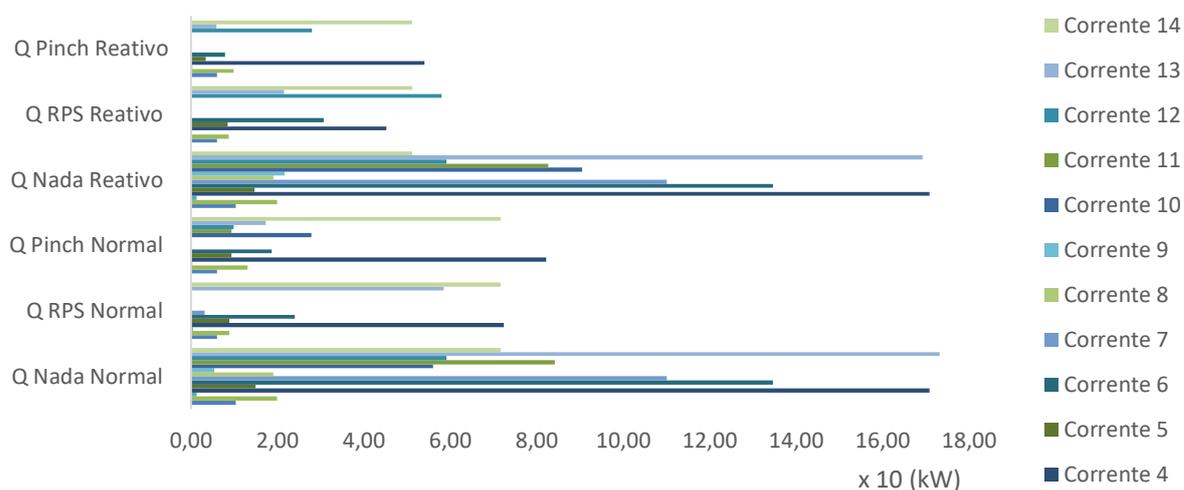
Gráfico 2 – Resultados de utilidade fria por método das correntes dos fluxogramas de catálise homogênea com ou sem a coluna de destilação



Fonte: Própria.

Por fim, analisando cada corrente, é possível observar que as correntes com maiores quantidades de calor tiveram as maiores reduções com os métodos, como observado no Gráfico 3, sendo que algumas correntes têm valores 100% satisfeitos, por isso não apresentam barra, já que estão completamente satisfeitas, ou seja, calor residual zero.

Gráfico 3 – Resultados de quantidade de calor por método das correntes do fluxograma de catalise homogênea com ou sem a coluna de destilação



Fonte: Própria.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o desenvolvimento do trabalho foi possível gerar a integração energética do processo de produção do biodiesel via catálise homogênea com a intensificação e sem a intensificação aplicada. Foi possível verificar o resultado para diferentes métodos e desenvolver uma avaliação da quantidade de calor ou utilidade necessárias para satisfazer as correntes. Baseado nas informações obtidas o processo de integração na presença da coluna reativa possui a menor quantidade de calor residual para ser satisfeita com utilidades quentes e frias em todos os métodos com exceção do RPS na corrente quente. Para os trabalhos futuros têm-se o objetivo de estudar as vias heterogêneas, supercríticas e enzimáticas, verificar o aspecto econômico da avaliação da integração energética e procurar analisar a complexidade dos fluxogramas atuais, a fim de estudar áreas de *upstream* ou *dowstream* do processo de produção biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESB e ao PRH27.1 (ANP e FINEP) no âmbito das bolsas de projeto nº 4428/2020 e nº 043719, respectivamente.

REFERÊNCIAS

BALASUBRAMANIAN, N.; STEWARD, K. F. Biodiesel: History of an innovation to keep the world moving. **Substantia**, p. 57–71, 22 nov. 2019.

HENDRY, J. E.; RUDD, D. F.; SEADER, J. D. Synthesis in the design of chemical processes. **AIChE Journal**, v. 19, n. 1, p. 1–15, jan. 1973.

SKIBOROWSKI, M. Process synthesis and design methods for process intensification. **Current Opinion in Chemical Engineering**, Biotechnology and bioprocess engineering. v. 22, p. 216–225, 1 dez. 2018.

STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. Process Intensification: Transforming Chemical Engineering. p. 13, [s.d.].

THANGARAJ, B. et al. Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, v. 3, n. 1, p. 2–23, 27 fev. 2019.

PODDAR, T., JAGANNATH, A., & ALMANSOORI, A. (2017). Use of reactive distillation in biodiesel production: A simulation-based comparison of energy requirements and profitability indicators. **Applied Energy**, 185, 985–997. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.054>

BERNICA, M. Integração Energética de uma Planta de Eteno com Aspectos de Flexibilidade: Aplicação da Análise Pinch em Conjunto com a Otimização Matemática. Porto Alegre, 2008.

RELVAS, S.; FERNANDES, C.; MATOS, H. A.; NUNES, C. R. Integração de Processos: Uma metodologia de otimização energética e ambiental. Grupo Nacional para Integração de Processos-GNIP, 1995.

LOPES, A. M. Síntese de sistemas de utilidades usando análise *Pinch* e técnicas de otimização. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2001.

QUELHAS, T. J. S. da S. dos S. (2015). *Otimização Energética em Processos de Produção de Biodiesel*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

VALDEZ, Y.; DINIZ, F.; LEAL, C.; DE SIQUEIRA, R.; PELLEGRINI, F. (2021). Modelagem do efeito da composição do óleo de soja sobre as propriedades físicas do biodiesel produzido via catálise homogênea. COBEQ 23.(Aprovado).