

ABSORÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DO ÉSTER METÍLICO DO ÁCIDO LÁURICO: INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE ECONÔMICA

Luana Nascimento Silva ¹

Samuel Brito Ferreira Santos ²

Daniel Thadeu Torres Fernandes Veiga ³

RESUMO

A busca por combustíveis renováveis tem destacado o biodiesel junto do etanol. Os processos de produção de biodiesel apresentam diversas etapas de neutralização, separação e purificação que resultam no encarecimento do processo. A literatura tem aplicado abordagens de intensificação de processos como forma de reduzir algumas destas etapas e contribuir na viabilidade energética e econômica da produção do biodiesel. Desta forma, este trabalho teve por objetivo simular uma etapa de intensificação do processo de produção do biodiesel, destacada pela produção do éster metílico do ácido láurico, utilizando o software SimSci PRO/II como alternativa computacional. O software utilizado foi capaz de simular a planta de processo, apresentando desvios das vazões molares das correntes menores que 1,5%. Com os resultados dos equipamentos simulados, foi possível realizar a análise econômica para o cálculo do custo da planta. Assim, foi possível a aplicação de um software comercial mais econômica para a simulação e desenvolvimento da intensificação de processos no setor de petróleo, gás e biocombustíveis.

Palavras-chave: Biodiesel, Simulação, SimSci PRO/II.

INTRODUÇÃO

O biodiesel se consolida como uma das alternativas ao diesel mais estudadas, devido às suas vantagens e potencial de menor impacto ambiental. Além disso, apresenta características químicas como: não tóxicidade, biodegradável, isento de enxofre e pode ser obtido a partir de plantas oleaginosas ou gordura animal, o que o torna sustentável (BASHA et al., 2009; YAAKOB et al., 2003).

¹ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, luana.nascimento25@hotmail.com;

² Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, samuelbritof@gmail.com;

³ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência da Computação da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, daniel.veiga00@gmail.com;

O processo de produção do biodiesel apresenta duas etapas principais: o processo de esterificação e o de transesterificação do ácido graxo. Para que a etapa de transesterificação possa ser realizada, resultando no biodiesel real, são necessárias a produção de ésteres metílicos (fatty esters) através de uma etapa de reação catalítica, diversas neutralizações do produto e, por fim, diferentes etapas de purificação.

Diversos autores relatam a busca pela intensificação de processos como alternativa para a eliminação das diversas etapas de neutralização, separação e purificação do biodiesel, que resultam no elevado custo de produção e na não sustentabilidade do processo. Im-orb *et al.* (2021) realizaram a abordagem de intensificação de processos para a concepção de uma unidade capaz de realizar as etapas de esterificação-transesterificação e hidrólise-esterificação. Os autores aplicaram aos processos uma coluna de destilação reativa e obtiveram como resultado uma maior conversão do biodiesel, menor consumo de energia e a viabilidade econômica.

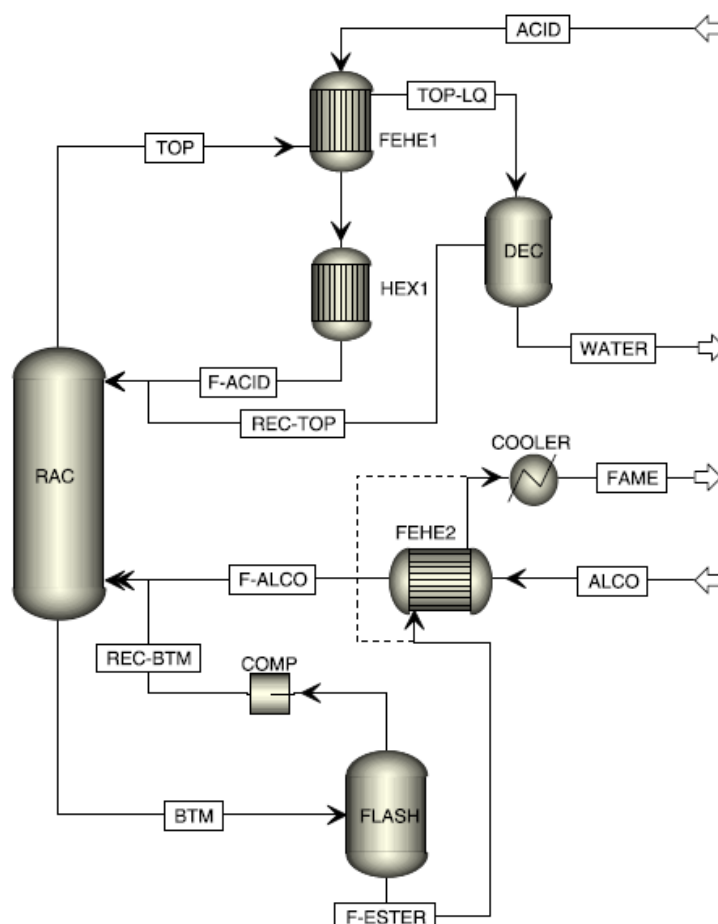
Na busca por novos processos que resultassem no reaproveitamento energético em plantas de processamento de biodiesel, Kiss *et al.* (2011) propuseram um processo de integração energética para uma absorção reativa destinada à produção de biodiesel, em plataforma Aspen Plus®. Esta alternativa objetivava um menor custo energético, além da intensificação do processo realizando as etapas de reação e separação em um mesmo equipamento. Para isso, os autores utilizaram catalisadores heterogêneos, bem como ciclos para uma maior eficiência energética, ambos aplicados em uma coluna de absorção. O processo proposto ofereceu como vantagens a redução do capital investido, baixo custo operacional, simplificação do processo de separação e nenhuma saponificação como subproduto.

Desta forma, este trabalho objetivou simular a planta proposta de absorção reativa para produção do éster metílico de ácido graxo utilizando o software SimSci PRO/II® e a estimativa de custos para implantação da planta do processo.

METODOLOGIA

O processo de integração se baseia na produção do éster metílico do ácido láurico (FAME), e separação primária, em uma coluna de absorção reativa recheada com um catalisador heterogêneo de zirconia sulfatada, cujo design da planta é apresentado na Figura 1.

FIGURA 1 – Processo integrado de síntese do éster metílico (Adaptado de Kiss et al., 2011)



O equilíbrio químico é alcançado em função da remoção contínua dos produtos e da recuperação dos reagentes, é realizado o reciclo dos reagentes para a coluna (RAC). A etapa final de separação é realizada por um vaso flash e um decantador (DEC), ambos utilizados para garantir a pureza de ambos os produtos.

A coluna de absorção reativa possui 15 estágios teóricos, cuja zona reativa está localizada entre os estágios 3 e 12. O ácido graxo é pré-aquecido (FEHE1) e novamente aquecido (HEX1), como líquido quente, é alimentado pelo topo da coluna, enquanto o álcool é injetado como vapor pelo fundo da coluna reativa, em um regime contra-corrente. A água é um subproduto da reação e é removida na forma de vapor pelo topo da coluna, de forma contínua, para evitar o envenenamento do catalisador sólido. Em seguida, esta corrente de topo é condensada (FEHE1) e separada em um decantador de líquidos, enquanto recupera uma corrente rica em água. O éster metílico é obtido em alta pureza pelo fundo da coluna

reativa e, em seguida, é encaminhado a um vaso flash para a recuperação do metanol não reagido, e por fim a corrente é resfriada (Cooler) e estocada.

Como informações quanto ao funcionamento da planta, objetivando uma produção de 1250 kg/h do FAME, foram utilizadas as informações das correntes de processo da simulação executada por Kiss et al.(2011), como consta na Tabela 1.

TABELA 1 – Informações das correntes de processo (Adaptado de Kiss et al., 2011)

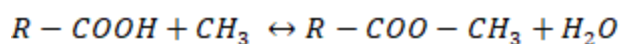
Table 1
Mass balance of a 10 ktpy FAME process based on integrated reactive-absorption.

	F-ACID	F-ALCO	BTM	REC-BTM	REC-TOP	TOP	WATER	FAME
Temperature/(°C)	160	65.4	136.2	146.2	51.8	162.1	51.8	30
Pressure/(bar)	1.05	1.05	1.03	1.216	1	1	1	0.203
Vapor fraction	0	1	0	1	0	1	0	0
Mole Flow/(kmol/h)	5.824	5.876	6.125	0.252	0.059	5.886	5.828	5.873
Mass flow/(kg/h)	1166.7	188.3	1261.3	11.3	9.369	114.4	105.06	1250
Mass flow/(kg/h)								
Methanol	0	188.3	9.125	7.544	0.002	0.103	0.101	1.581
Acid	116.74	0	Trace	Trace	9.218	9.233	0.016	Trace
Water	0	0	Trace	Trace	0.24	105.2	104.93	Trace
Fame	0	0	1252.2	3.764	0.846	0.846	Trace	1248.4
Mass fraction								
Methanol	0	1	0.007	0.667	172 ppm	894 ppm	965 ppm	0.001
Acid	1	0	Trace	Trace	0.894	0.08	148 ppm	Trace
Water	0	0	Trace	10 ppb	0.023	0.912	0.999	Trace
Fame	0	0	0.993	0.333	0.082	0.007	513 ppb	0.999
Mole fraction								
Methanol	0	1	0.046	0.931	873 ppm	546 ppm	0.001	0.008
Acid	1	0	Trace	Trace	0.726	0.008	13 ppm	Trace
Water	0	0	Trace	26 ppb	0.211	0.992	0.999	Trace
FAME	0	0	0.954	0.069	0.062	670 ppm	43 ppb	0.992

Foi realizada a adição dos componentes utilizados durante o processo, cujas informações constam no banco de dados do SIMSCI.

Implementação dos componentes e da reação

Para a implementação da reação foi tomado como base a reação de esterificação. Logo, a taxa de reação pode ser definida como apresentada a seguir, uma vez que a quantidade de água presente no processo é desprezível, em função da sua contínua remoção, logo a hidrólise não é considerada na taxa. Sendo a reação de esterificação do ácido graxo por metanol apresentada abaixo:



Onde a taxa de reação (r) e a constante de velocidade são:

$$r = (k_1 W_{cat}) C_{ácido} C_{álcool} = k C_{ácido} C_{álcool}$$

$$k = A \exp[-E_a / (RT)]$$

Onde o fator de colisão A é de 12000 kmol.m³.g⁻².h⁻¹ e a energia de ativação E_a é de 55 kJ/mol.

Quanto à termodinâmica de todo o processo, foi utilizado o método UNIFAC para as estimativas.

Coluna de Absorção Reativa

A coluna reativa foi simulada utilizando as informações fornecidas pelas especificações de Kiss et al.(2011) apresentadas na Figura 2. Foi utilizado o algoritmo RATEFRAC para ser implementada a reação dentro da coluna, sendo a separação das fases modelada através dos dados de Líquido-Vapor.

FIGURA 2 – Especificações da coluna de absorção reativa (Adaptado de Kiss et al., 2011)

Table 2
Design parameters for simulating the reactive absorption column.

Parameter	Value	Units
Total number of theoretical stages	15	-
Number of reactive stages	10 (from 3 to 12)	-
Column diameter	0.4	m
HETP	0.6	m
Valid phases	VLL	-
Volume liquid holdup per stage	18	L
Mass catalyst per stage	6.5	kg
Catalyst bulk density	1050	kg/m ³
Fatty acid conversion	>99.99	%
Fatty acid feed (liquid, at 160 °C)	1167	kg/h
Methanol feed (vapor, at 65 °C)	188	kg/h
Production of biodiesel (FAME)	1250	kg/h
RA column productivity	19.2	kg FAME/kg cat/h

Foi adicionada à coluna a reação e a sua resolução através da cinética, por método potencial. O volume especificado de cada prato reativo seguiu os 18L como informado por Kiss et al.(2011). A pressão de operação considerada foi de 1 bar, sem perda de carga. A alimentação de líquido foi efetuada no prato 1 (topo) e a alimentação de vapor no prato 15 (base).

A termodinâmica da coluna foi a default, UNIFAC.

Vaso Flash

Para o vaso Flash, foi especificada a vazão molar da corrente de saída da base, consistida no produto.

Decantador

Como o PRO/II não possui decantador de líquido, foi implementado um vaso flash com o objetivo de obter uma corrente rica em água e realizar a devida separação. Para este flash, foi especificada a operação até o ponto de bolha e a corrente de saída do topo, 0,059 kgmol/h.

Misturadores

Para ambos os misturadores, foi considerada desprezível a perda de carga no equipamento. O pacote termodinâmico escolhido foi o UNIFAC.

Trocadores de calor

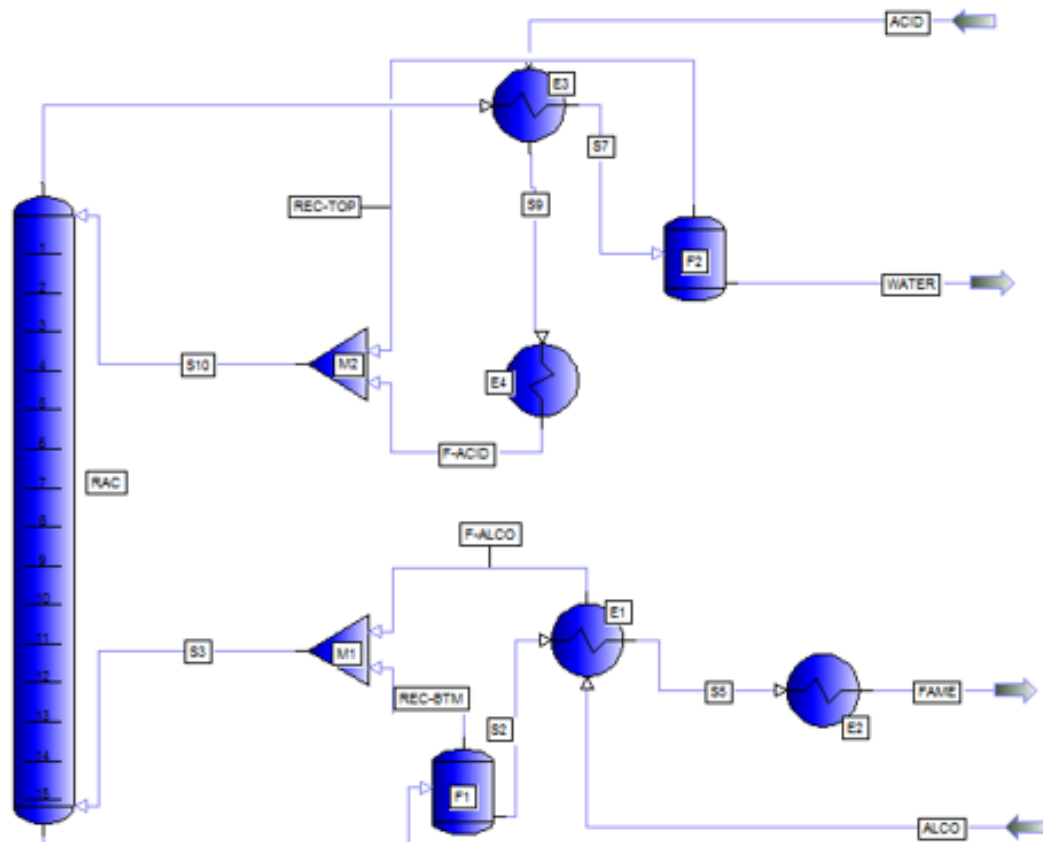
Para todos os trocadores de calor, foram desconsideradas as perdas de carga. Para o trocador FEHE1, foi especificada a fração líquida da corrente de saída quente, 1. Para o trocador de calor HEX1, foi especificado o produto da temperatura da corrente fria, equivalente a 150 °C. Enquanto que para o trocador de calor FEHE2, foi especificado a temperatura do produto frio, 65,4 °C.

Para o COOLER, foi especificada uma queda de pressão de 0,7 bar e a temperatura do produto quente, 30 °C.

Fluxograma da planta de processo – PRO/II

A montagem dos equipamentos no software SimSci PRO/II é apresentada na Figura 3.

FIGURA 3 – Planta de processo implementada no PRO/II



Análise de custos

Para a estimativa do valor de aquisição atual dos equipamentos necessários para a planta de processo, foram realizadas as estimativas de custo com base no método de Guthrie.

O cálculo do custo base (C_p^0) foi realizado para a aquisição de um equipamento o considerando em condições normais de pressão e sendo o material composto de aço carbono, através da Equação 1.

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10} (A) + K_3 [\log_{10} (A)]^2 \quad (1)$$

Onde as constantes K_1 , K_2 e K_3 são tabeladas e referentes ao tipo de equipamento, e A é o parâmetro capacidade ou de tamanho.

Para o cálculo dos fatores de pressão (F_p), foram utilizada a Equação 2, para vasos de pressão, e a Equação 3 para demais equipamentos.

$$F_{P,vessel} = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850-0.6(P+1)]} + 0.00315}{0.0063} \quad \text{for } t_{vessel} > 0.0063 \text{ m} \quad (2)$$

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} (P) + C_3 [\log_{10} (P)]^2 \quad (3)$$

Onde P consiste na pressão de operação e D o diâmetro do vaso de pressão. Já as constantes C_1 , C_2 e C_3 são valores tabelados específicos para o tipo de equipamento analisado.

Os fatores de material e do módulo nu foram obtidos através das Tabelas referentes ao tipo de equipamento, presentes no apêndice do livro do Turton (2008).

Para o cálculo do custo de módulo nu (C_b), onde este estima o valor de uma nova planta de processo relacionando os custos base de cada um dos equipamentos, foram aplicados os fatores de material, de número e pressão ao custo base, como apresentado na Equação 4.

$$C_{BM} = C_p^0 F_{EM} = C_p^0 (B_1 + B_2 F_M F_p) \quad (4)$$

O custo do módulo nu foi corrigido utilizando a Regra dos Seis Décimos, utilizando o CEPCI do ano atual (CEPCI 2017 = 535,3), o custo base foi calculado com os dados referentes à 2001 (CEPCI 2001 = 397), através da Equação 5.

$$C_a = C_b \cdot (A_a/A_b)^n \quad (5)$$

Onde C e A são o custo e o CEPCI, respectivamente. Os índices a e b indicam o ano atual e o ano base, respectivamente.

Já para o levantamento do custo de instalação de uma construção completamente nova, foi utilizada a análise de custo pelo método de grass root. Para isso, foram calculadas as taxas e contingências, aplicadas segundo a Equação 6 e referentes à avaliação do custo contra eventuais acidentes.

$$C_{TM} = \sum_{i=1}^n C_{TM,i} = 1.18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (7)$$

Por fim, foi analisado o custo de instalação da planta, ou grass root, através da Equação 8.

$$C_{GR} = C_{TM} + 0.50 \sum_{i=1}^n C_{BM,i}^0 \quad (8)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a reprodução e simulação da planta, as informações referentes às correntes de saída, topo e base, da coluna são apresentadas na Figura 4.

FIGURA 4 – Descrição das correntes de topo e de base da coluna

TOP			BTM		
Stream Description			Stream Description		
Phase	Vapor		Phase	Liquid	
Temperature	152.642	C	Temperature	121.895	C
Pressure	1.000	BAR	Pressure	1.000	BAR
Flowrate	5.886	KG-MOL/HR	Flowrate	6.202	KG-MOL/HR
Composition			Composition		
METHANOL	0.001		METHANOL	0.059	
LAURIC	0.005		LAURIC	0.000	
H2O	0.995		H2O	0.000	
MLAURATE	0.000		MLAURATE	0.941	

As composições de topo, 0,995 de água, e de base, 0,941 de éster metílico, obtidas com a simulação no PRO/II, são próximas às de água no topo, 0,992, e éster metílico na base, 0,954, obtidos por Kiss et al. (2011). A Figura 5 apresenta uma comparação das principais correntes do processo entre a simulação desenvolvida neste trabalho e a simulação de Kiss *et al.* (2011).

FIGURA 5 – Comparação entre as correntes de processo

	TOP	TOP *	BTM	BTM *	WATER	WATER *	FAME	FAME *
Temperatura (°C)	162.1	152.64	136.2	121.9	51.8	99.30	30	30
Pressão/ (bar)	1	1	1.03	1	1	1	0.203	1
Fração Vapor	1	1	0	0	0	0	0	0
Vazão molar (kmol/h)	5.886	5.886	6.125	6.202	5.828	5.886	5.873	5.873
Vazão mássica (kg/h)	114.4	111.11	1261.3	1262.8	105.06	111.112	1250	1245.03
Fração mássica								
Metanol	Trace	Trace	0.007	0.009	Trace	Trace	0.001	0.002
Ácido	0.08	0.05	Trace	Trace	Trace	0.05	Trace	Trace
Água	0.912	0.9493	Trace	Trace	0.999	0.95	Trace	Trace
Fame	0.007	Trace	0.993	0.991	Trace	Trace	0.999	0.998

*Simulação no PRO/II

Análise de custos

Para a análise de custos dos equipamentos da planta, todos os equacionamentos foram implementados em planilha Excel® e calculados.

Para os trocadores de calor, os dados foram estimados com base em equipamentos que comportem as especificações da planta, como apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Estimativa de custos dos trocadores de calor

FEHE2				FEHE1			
K1	4,1884 A	10,6 Cp ²	1016103	K1	4,1884 A	10,6 Cp ²	1016102,738
K2	-0,2503 P	Fp	1	K2	-0,2503 P	Fp	1
K3	1,974	FM	1,8	K3	1,974	FM	1,8
C1	0	CBM	4692362	C1	0	CBM	4692362,444
C2	0	CEPCI(200)	397	C2	0	CEPCI(2001)	397
C3	0	CEPCI(201)	535,3	C3	0	CEPCI(2017)	535,3
B1	1,63			B1	1,63		
B2	1,66	Bare Module Cost	6327006,589	B2	1,66	Bare Module Cost	6327006,589

COOLER				HEX1			
K1	4,1884 A	10,6 Cp ²	1016103	K1	4,1884 A	10,6 Cp ²	1016103
K2	-0,2503 P	Fp	1	K2	-0,2503 P	Fp	1
K3	1,974	FM	1,8	K3	1,974	FM	1,8
C1	0	CBM	4692362	C1	0	CBM	4692362
C2	0	CEPCI(200)	397	C2	0	CEPCI(200)	397
C3	0	CEPCI(201)	535,3	C3	0	CEPCI(201)	535,3
B1	1,63			B1	1,63		
B2	1,66	Bare Module Cost	6327006,589	B2	1,66	Bare Module Cost	6327006,589

Para os vasos flash, as estimativas do custo do módulo nu são apresentadas na Figura 7:

FIGURA 7 – Custos dos vasos Flash

F1				F2			
K1	3,4974 A	0,32 Cp ^e	2003,818935	K1	3,4974 A	0,32 Cp ^e	2003,819
K2	0,4483 P	1 Fp	0,53796209	K2	0,4483 P	1 Fp	0,528425
K3	0,1074 D(m)	0,203 FM	7	K3	0,1074 D	0,152 FM	7
C1	-	CBM	18242,04026	C1	-	CBM	17998,57
C2	-	CEPCI(2001)	397	C2	-	CEPCI(200)	397
C3	-	CEPCI(2017)	535,3	C3	-	CEPCI(201)	535,3
B1	2,25			B1	2,25		
B2	1,82	Bare Module Cost	24596,88703	B2	1,82	Bare Module Cost	24268,59609

Para os mixers equipamentos tipo mixer, os custos são apresentados na Figura 8:

FIGURA 8 – Custos dos misturadores

MIX 1				MIX 2			
K1	3,8511 A	5 Cp ^e	4384,212	K1	3,8511 A	5 Cp ^e	4384,212
K2	-0,2991	Fp	1	K2	-0,2991	Fp	1
K3	-0,0003	FBM	1,38	K3	-0,0003	FBM	1,38
C1	0	CBM	6050,212	C1	0	CBM	6050,212
C2	0	CEPCI(200)	397	C2	0	CEPCI(200)	397
C3	0	CEPCI(201)	535,3	C3	0	CEPCI(201)	535,3
B1	-			B1	-		
B2	-	Bare Module Cost	8157,880269	B2	-	Bare Module Cost	8157,880269

Para a coluna e as partes internas, os custos são apresentados na Figura 9.

FIGURA 9 – Custos do componentes da coluna reativa

RAC				Trays - Sieve				Demister			
K1	3,4974 A	3,6 Cp ^e	6027,524927	K1	2,9949 A	0,5 Cp ^e	787,7425706	K1	3,2353 A	0,7 Cp ^e	1474,341816
K2	0,4485	Fp	1	K2	0,4465 N	10 Fp	1	K2	0,4838 N	1 Fp	1
K3	0,1074	FM	7	K3	0,3961 Fq	1,64043868 FBM	5,5	K3	0,3434 Fq	2,99985318 FBM	5,5
C1	0	CBM	90352,59866	C1	0	CBM	71073,38589	C1	0	CBM	24325,44942
C2	0	CEPCI(2001)	397	C2	0	CEPCI(2001)	397	C2	0	CEPCI(2001)	397
C3	0	CEPCI(2017)	535,3	C3	0	CEPCI(2017)	535,3	C3	0	CEPCI(2017)	535,3
B1	2,25			B1	-			B1	-		
B2	1,82	Bare Module Cost	121828,0757	B2	-	Bare Module Cost	95832,70394	B2	-	Bare Module Cost	32799,52916

O custo do módulo nu para toda a planta é apresentado na Figura 10.

FIGURA 10 – Custo base da planta de éster metílico

Custo da planta de produção de Fatty Acid Methyl Ester		
Equipamento	Símbolo	Bare Module Cost
Trocador de calor	FEHE1	6327006,589
	HEX1	6327006,589
	FEHE2	6327006,589
	COOLER	6327006,589
FLASH	F1	24596,88703
	F2	24268,59609
MIXER	MIX 1	8157,880269
	MIX 2	8157,880269
COLUNA E INTERNOS	RAC	121828,0757
	TRAYS	95832,70394
	DEMISTER	32799,52916
TOTAL (\$)		25623667,91

Por fim, o custo de implantação de uma nova planta de produção de éster metílico, pelo método de grass root, é apresentado na Tabela 2.

TABELA 2 – Custo de implantação da planta

GRASS ROOT	
C _{tm}	\$ 30.235.928,13
C _{GR}	\$ 43.047.762,09

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A simulação proposta utilizando o SimSci PRO/II se mostrou capaz de simular um processo não convencional como o da absorção reativa para produção de biodiesel, competindo com outros softwares comerciais cujo valor da licença se torna um impedimento para muitos projetos de simulação de processos. As vazões molares da simulação apresentaram desvios menores que 1,5%, mesmo para equipamentos que necessitaram ser adaptados no PRO/II, como o decantador de líquidos. A etapa de análise de custos permitiu estimar o custo do processo de implementação da planta simulada. Por fim, pode-se destacar o viés de maior contribuição do trabalho que foi a possibilidade de utilização de softwares, com licenças mais econômicas, para a simulação e desenvolvimento da intensificação de processos no setor de petróleo, gás e biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

Biodieselbr. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 10/12/2017

POUSA, G. P. A. G; SANTOS, A. L. F; SUARES, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, v. 35, 2007.

COSTA E SILVA, William, Produção enzimática de biodiesel a partir de óleos láuricos em reatores de leito fixo duplo estágio incorporando coluna extratora do glicerol formado como subproduto. William Costa e Silva. – ed. reimpr., corr.-2013;

Im-orb, K.; Arpornwichanop, A.; Simasatikul, L.. Process intensification approach for design and optimization of biodiesel production from palm fatty acid distillate. *Biotechnology Reports*, v. 30, 2021.

Kiss, A.A., Dimian, A.C., Rothenberg, G., 2006a. Solid acid catalysts for biodiesel production – towards sustainable energy. *Adv. Synth. Catal.* 348, 75–81

Kiss, A.A., 2009. Novel process for biodiesel by reactive absorption. *Sep. Purif. Technol.* 69, 280–287.

Kiss, A.A., Rothenberg, G., Dimian, A.C., Omota, F., 2006b. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Top. Catal.* 40, 141–150.

Dimian, A.C., Bildea, C.S., Omota, F., Kiss, A.A., 2009. Innovative process for fatty acid esters by dual reactive distillation. *Comput. Chem. Eng.* 33, 743–750