



Planta piloto para produção de biodiesel via metodologia TDSP

Rafael Guzatto¹, Dimitrios Samios²

Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos, Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (¹guzatto@gmail.com, ²dsamios@iq.ufrgs.br)

Resumo

O biodiesel, ésteres de ácidos graxos, surgiu nos últimos anos como principal alternativa ao diesel, devido à grande semelhança de propriedades entre os dois compostos, somado ao fato do biodiesel ser não-tóxico, proveniente de fontes renováveis e apresentar reduzidos teores de emissões. A catálise através de bases e ácidos inorgânicos é a mais aplicada em sua síntese industrial. Os catalisadores alcalinos levam a altas conversões em curtos tempos de reação, enquanto que os ácidos, apesar de apresentarem uma reação mais lenta, levam a conversão total. A metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*) destaca-se como um processo de transesterificação em duas etapas distintas, uma catálise básica seguida de uma ácida. Esta ordem de procedimentos promove a obtenção de conversão total mesmo utilizando-se insumos sem elevada pureza (óleos com alto índice de acidez e reagentes em condições não anidras). A partir dos parâmetros ótimos de reação para esta metodologia realizou-se o *scale up* do processo para uma planta piloto que permita a produção de biodiesel utilizando-se diferentes óleos e alcoóis, em modo contínuo ou em batelada. Testes preliminares demonstraram a viabilidade de execução do processo realizado em planta piloto em escala industrial. Algumas modificações no projeto original resultaram em um procedimento com grande potencial para a produção de biodiesel em larga escala.

Palavras-chave: Produção de biodiesel. Planta piloto. Metodologia TDSP.

Área Temática: Biocombustíveis.

Abstract

Biodiesel, fatty acid esters, has emerged in recent years as a great potential complementary resource to diesel, due their similar properties, besides the fact of biodiesel being non-toxic, obtained from renewable resources and having reduced emission levels. Industrial synthesis mostly applies inorganic basic and acid catalysts. Basic catalysts lead to high conversions in reduced reaction times, while acid catalysts, although promoting slower reactions, lead to complete conversion. The TDSP methodology (Transesterification Double Step Process) stands out as a transesterification process in two steps, a basic catalysis followed by an acidic catalysis. This procedure order promotes the total conversion even when using low purity raw materials (high acidity index oils and reactants in non-anhydrous conditions). The optimum parameters obtained for this methodology allowed the process scale up to a pilot plant that can produce biodiesel from different kinds of oils and alcohols, in continuous and batch mode. Preliminary tests on the pilot plant demonstrated the feasibility of process execution in industrial scale. Some modifications on the original project resulted in a procedure with high potential of biodiesel production in large-scale.

Key words: Biodiesel production. Pilot plant. TDSP methodology.

Theme Area: Biofuels.



1 Introdução

O biodiesel, alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos e gorduras (triglicerídeos) (BRASIL, 2008), obtido pela transesterificação destes com alcoóis (comumente, metanol ou etanol), surgiu nos últimos anos como principal alternativa ao derivado petroquímico comumente utilizado nos motores de ciclo Diesel, o diesel convencional. Este fato deve-se a grande semelhança de propriedades entre os dois compostos, somado a algumas vantagens apresentadas pelo biodiesel, como: biodegradabilidade, não-toxicidade, ser proveniente de fontes renováveis e apresentar reduzido teor de emissões (DEMIRBAS, 2009).

O estudo e desenvolvimento de uma infinidade de processos vêm acontecendo em todo o planeta, buscando o aprimoramento e melhor qualidade do biodiesel produzido. Apesar desta vasta gama de processos, a catálise através de bases e ácidos inorgânicos continua sendo a mais aplicada industrialmente, principalmente devido ao baixo custo operacional e de equipamentos. No entanto, isto não impede o recente desenvolvimento e evolução de processos heterogêneos empregando lipases, argilas, resinas de troca iônica, dentre outros (OTERA, 1993; MA e HANNA, 1999; MEHER, SAGAR e NAIK, 2006). Os catalisadores alcalinos levam a altas conversões em curtos tempos de reação, enquanto que os catalisadores ácidos, apesar de apresentarem uma reação mais lenta, levam a conversão completa dos triglicerídeos em ésteres (MA e HANNA, 1999). O problema inerente a catálise básica é a possibilidade de formação de sabões e emulsões, principalmente se os óleos e gorduras apresentarem alto índice de acidez e os reagentes não estiverem em condições anidras (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

Buscando contornar estes empecilhos, surge a metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*) (SAMIOS *et al.*, 2009), a qual consiste em um processo de transesterificação realizado em duas etapas distintas, uma catálise básica seguida de uma catálise ácida. Esta ordem de procedimentos promove a obtenção de conversão total mesmo quando da utilização de insumos sem elevada, pois a catálise ácida transforma qualquer produto secundário da catálise básica (sabões e emulsões) em biodiesel, com a vantagem se serem empregados tempos de reação consideravelmente reduzidos com relação às tradicionais transesterificações ácidas (GUZATTO *et al.*, 2011; GUZATTO *et al.*, 2012).

2 Metodologia

Partindo-se da metodologia TDSP (SAMIOS *et al.*, 2009), desenvolvida em laboratório, foram realizados inúmeros testes para definição dos parâmetros ótimos de reação (GUZATTO *et al.*, 2011; GUZATTO *et al.*, 2012), definindo-se as etapas necessárias para a obtenção de um produto de qualidade, o que permitiu a realização do *scale up* do processo para uma planta piloto que permita a utilização de diferentes tipos de óleos vegetais e alcoóis para a produção de biodiesel em modo contínuo ou em batelada.

Óleo residual de frituras, proveniente do Restaurante Universitário da UFRGS e previamente filtrado, foi transesterificado com metanol (SAMIOS *et al.*, 2009; GUZATTO *et al.*, 2011) e etanol (GUZATTO *et al.*, 2012). Cabe frisar que não foi utilizado nenhum outro processo de pré-tratamento, pois a metodologia utilizada garante a conversão de ácidos livres e sabões em produtos, devido à catálise ácida.

A primeira etapa (básica) consiste na dissolução de uma base (KOH) em álcool, a fim de formar o catalisador alcoóxido (CH_3O^- ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$). Adiciona-se o óleo ao sistema e após um determinado tempo adiciona-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) e mais álcool para a realização da segunda etapa (catálise ácida). As condições otimizadas de reação para cada álcool são apresentadas na Tabela 1.



Findada a reação, o álcool excedente é evaporado e armazenado para ser reutilizado em futuras sínteses. A mistura reacional é resfriada, facilitando a decantação para separar o biodiesel (fase superior) da glicerina (fase inferior). A glicerina é armazenada e o biodiesel produzido é, então, purificado através de adsorção com Celite[®] ou cinzas de casca de arroz (CCA), as quais estão suportadas num sistema filtrante. O processo de adsorção foi testado em laboratório adicionando-se uma quantidade de 2,5% de Celite[®] e 5% de CCA (% m/m) aos ésteres sintetizados. Alternativamente, o processo de lavagem também pode ser aplicado.

Tabela 1 – Parâmetros de reação.

Parâmetro de reação	Rota metílica	Rota etílica
1ª etapa		
Razão molar (álcool/óleo/catalisador)	10:1:0,094	20:1:0,35
Tempo de reação (h)	0,5	0,5
Temperatura (°C)	65	65
2ª etapa		
Razão molar (álcool/óleo/catalisador)	15:1:0,19	30:1:1,4
Tempo de reação (h)	1	2,5
Temperatura (°C)	65	78

Fonte: adaptado de GUZATTO *et al.*, 2012.

3 Resultados e Discussão

Com os resultados obtidos nos testes em laboratório foram calculadas as dimensões dos equipamentos, vazões e quantidades de calor necessárias para projeto de planta piloto capaz de produzir biodiesel a partir dos parâmetros determinados. A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo. O *layout* do processo é apresentado na Figura 2, onde destacam-se os quatro módulos em que a planta piloto pode ser dividida, para facilitar seu transporte e deslocamento. Na Tabela 2 são apresentadas as legendas referentes à nomenclatura dos equipamentos. Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas fotos da planta piloto após a construção e em funcionamento.

Tabela 2 – Legenda dos equipamentos (fluxograma e *layout*).

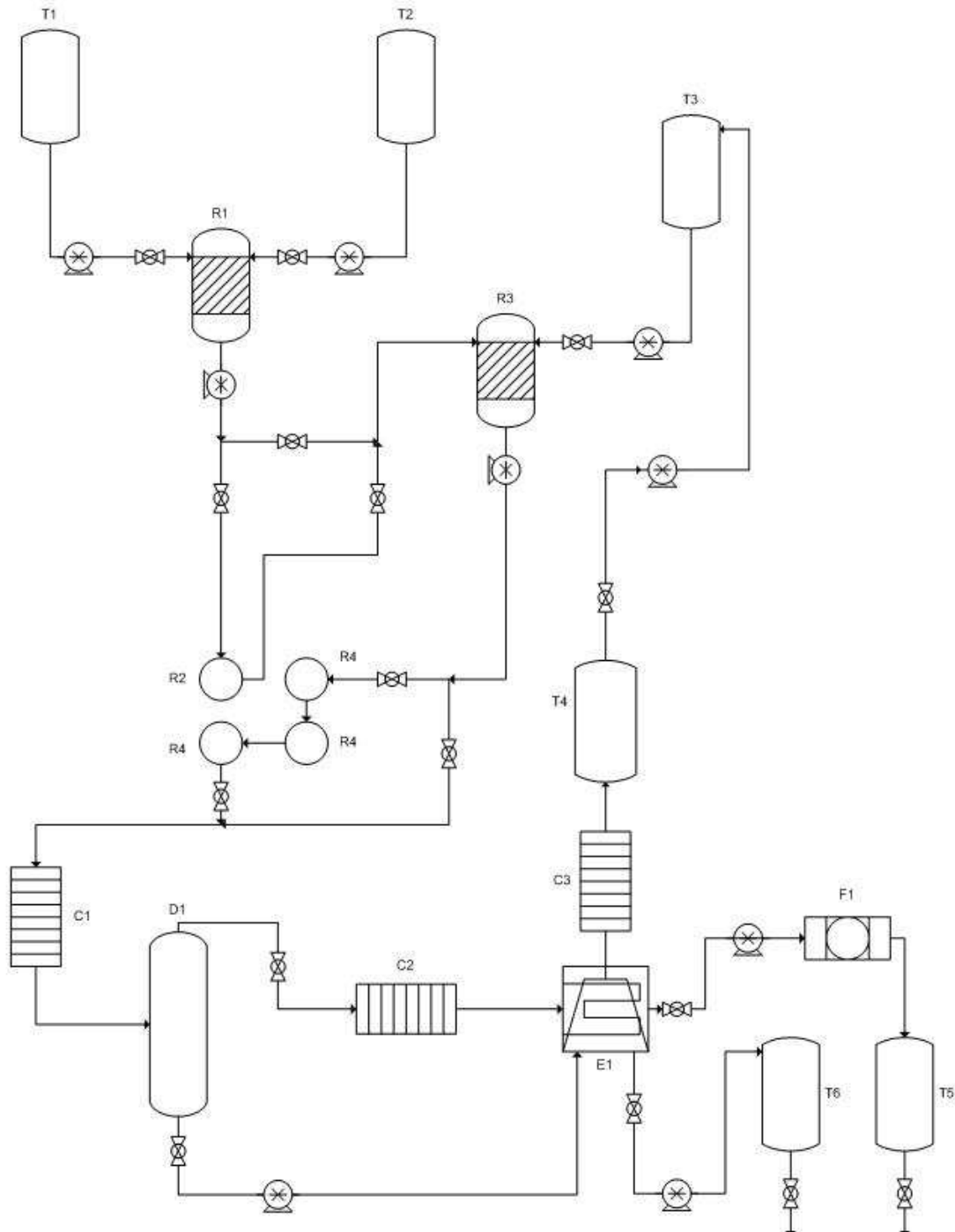
Código	Equipamento
T1	Tanque de Armazenamento do Óleo (Vegetal ou Residual)
T2	Tanque de Armazenamento da Mistura Álcool + Base
T3	Tanque de Armazenamento da Mistura Álcool + Ácido
T4	Tanque de Armazenamento do Álcool Recuperado
T5	Tanque de Armazenamento do Álcool Biodiesel
T6	Tanque de Armazenamento da Glicerina
R1	Reator Semi-Batelada Básico
R2	Reator Contínuo Básico
R3	Reator Semi-Batelada Ácido
R4	Reator Contínuo Ácido
C1	Trocador de Calor para Resfriamento Pré-Decantação
C2	Trocador de Calor para Aquecimento Pré-Evaporador
C3	Trocador de Calor para Condensação do Álcool Evaporado
D1	Decantador
E1	Evaporador Tipo Cestos Chicanados (Elementos de Evaporação)
F1	Filtro

Primeiramente ocorre a reação de transesterificação via catalisador básico, no reator



R1, através da adição do óleo (T1) e da mistura entre álcool e catalisador alcalino (T2). Os produtos desta etapa são bombeados para a etapa de catálise ácida do processo de transesterificação (R3), onde a mistura álcool/catalisador ácido (T3) é adicionada. Alternativamente, o sistema conta com dois reatores contínuos (R2 e R4) da etapa básica e ácida, respectivamente. Portanto, quando a reação é realizada de modo contínuo, os reatores R1 e R3 funcionam como reatores de mistura, para posterior direcionamento dos produtos aos reatores contínuos (R2 e R4). Quando a reação é realizada no modo batelada, os reatores R2 e R4 não são utilizados e os reatores R1 e R3 são descarregados somente após o tempo de reação estipulado para cada etapa.

Figura 1 – Fluxograma do processo em planta piloto.





Os produtos obtidos na reação de transesterificação em duas etapas (TDSP) são resfriados (C1) e submetidos à decantação (D1), separando-se em duas fases, biodiesel e glicerina, com álcool em excesso presente em ambas as fases. A fase superior, formada por biodiesel e pequena parte do álcool residual, é pré-aquecida (C2) e bombeada aos elementos de evaporação destinados ao biodiesel, inseridos no evaporador (E1), onde o álcool é removido. O álcool condensa (C3) e é armazenado (T4) para ser reutilizado em futuras sínteses. A fase inferior, constituída por glicerol e grande parte do álcool residual, é encaminhada a outros elementos do evaporador (E1) para remoção do álcool, que também é condensado em C3 e armazenado em T4. Os produtos obtidos são encaminhados aos tanques de armazenamento de biodiesel e glicerina (T5 e T6, respectivamente). A glicerina que sai do evaporador é encaminhada diretamente a T6. Já o biodiesel é previamente purificado (F1), sendo então encaminhado para T5.

Figura 2 – *Layout* da planta piloto com as dimensões em mm.

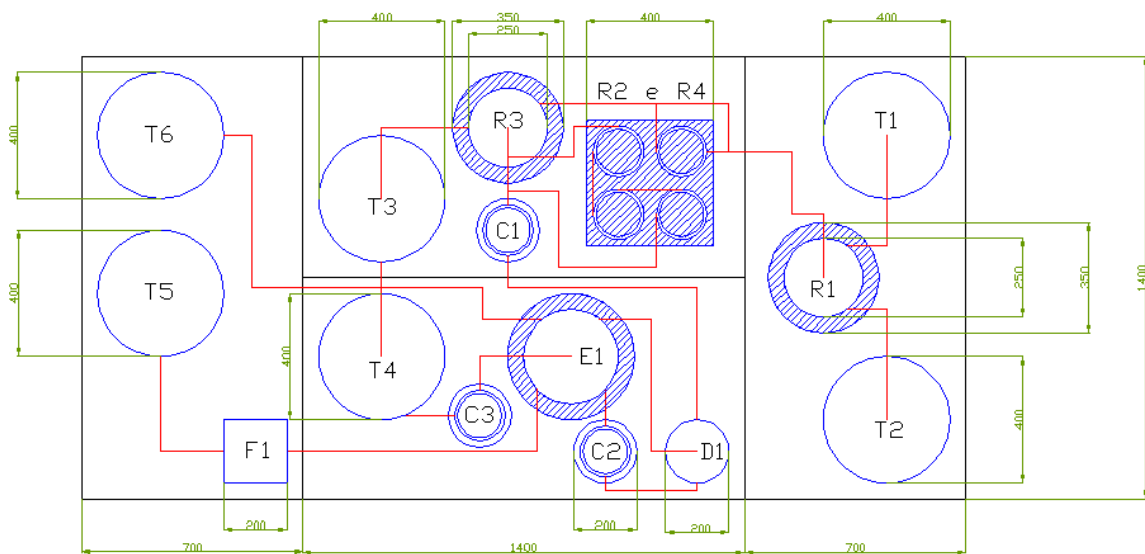


Figura 3 – Planta piloto.





Figura 4 – Planta piloto em operação.



4 Conclusões

Resultados obtidos em testes preliminares apontaram que o processo realizado em planta piloto apresenta considerável viabilidade de execução do procedimento proposto em escala industrial. Algumas alterações e adaptações no projeto original se fazem necessárias para que o procedimento modificado apresente elevado potencial de produção de biodiesel em larga escala.

Agradecimentos

A FINEP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.
A Metalúrgica Sulinox pela construção da planta piloto.

Referências

BRASIL. Resolução ANP N° 7. Editado por H. B. R. Lima. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 19 de março de 2008, Diário Oficial da União de 20 de março de 2008.

DEMIRBAS, A. *Progress and recent trends in biodiesel fuels*. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, Janeiro de 2009, pg. 14-34.

GUZATTO, R.; DE MARTINI, T.L.; SAMIOS, D. *The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil*. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, Outubro de 2011, pg. 2083–2088.



GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; REIZNAUTT, Q.B.; CADORE, I.R.; SAMIOS, D. *Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils*. **Fuel**, v. 92, n. 1, Fevereiro de 2012, pg. 197-203.

MA, F.; HANNA, M.A. *Biodiesel production: a review*. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, Outubro de 1999, pg. 1-15.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, Junho de 2006, pg. 248–268.

OTERA, J. *Transesterification*. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 4, Junho de 1993, pg. 1449-1470.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q.B.; MARTINI, D.D.; DALCIN, F.M. *A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides*. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, Abril de 2009, pg. 599–605.