



ANÁLISE E SIMULAÇÃO DE UM REATOR TUBULAR PARA PRODUÇÃO CONTÍNUA DE BIODIESEL

Juliano José Fiori
Centro Universitário Padre Anchieta
fiorijuliano@hotmail.com

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais. Essa reação é normalmente realizada em reatores do tipo batelada, que apresentam o inconveniente de necessitarem de paralisações da produção para limpezas e cargas. O presente trabalho teve como objetivo discutir a possibilidade de produzir o biodiesel em larga escala de modo contínuo, utilizando um reator de fluxo empistonado (do inglês, *plug flow reactor* – PFR). Dados cinéticos anteriormente publicados (constantes da taxa) e características de projeto (tamanho do reator, vazões e concentrações de reagentes e catalisadores) foram obtidos através de literatura específica. O equacionamento do fenômeno e as etapas de cálculo da equação da taxa foram realizados a fim de se prever a conversão e a capacidade de produção de biodiesel de um reator PFR. A equação da taxa foi integrada por métodos numéricos de resolução de equações diferenciais, utilizando um algoritmo em linguagem Fortran. Após a simulação, foi analisada a possibilidade da aplicação prática de um reator PFR para produção de biodiesel, tendo em vista a proposição de alternativas para a produção desse combustível. Os resultados do reator PFR simulado foram comparados com dados de uma série de quatro reatores CSTR, concluindo-se que o reator simulado apresentou uma taxa de conversão muito próxima à da bateria de CSTR. Os resultados obtidos mostraram que o reator PFR modelado, que possui um volume de 27 L, pode operar com uma conversão acima de 95 %, produzindo 460 kg de biodiesel por dia.

Palavras-chave: Biodiesel; PFR; modelagem; Fortran.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel obtained from the transesterification of vegetable oils. This reaction is usually performed in batch-type reactors, which have the disadvantage of requiring downtime for cleaning and new charges. This paper aimed to discuss the possibility of producing biodiesel continuously on large scale using a plug flow reactor (PFR). Kinetics data previously published (rate constants) and design features (size of the reactor, flow rates and reagents and catalysts concentrations) were obtained from literature. The equating of the phenomenon and the steps of calculating the rate equation were performed in order to predict the conversion and the biodiesel production capacity of the PFR. The rate equation was integrated by numerical methods of solving differential equations, using a Fortran algorithm. After the simulation, it was evaluated the possibility of practical application of a PFR for biodiesel production, proposing alternatives for the production of this fuel. The results of the simulated PFR were compared with data for a series of four CSTR, concluding that the simulated reactor showed a rate of conversion very close to the CSTR series. The results showed that the PFR reactor, which has a volume of 27 L, may operate with a conversion over 95%, producing 460 kg of biodiesel per day.

Keywords: Biodiesel; PFR; modeling; Fortran.

1. Introdução

Os combustíveis fósseis emitem grande quantidade de poluentes, assim sendo, a busca por tecnologias alternativas capazes de reduzir os níveis de emissão de gás carbônico é cada vez mais crescente. Uma dessas tecnologias é a fabricação de biocombustíveis, tais como o biodiesel e o bioetanol. Por causa dos benefícios ambientais e econômicos conhecidos, o biodiesel pode ser utilizado como alternativa aos combustíveis derivados de petróleo.

Biodiesel é definido como o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para outro tipo de geração de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Tecnicamente, o biodiesel é definido como uma mistura de mono alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (do inglês, *fatty acid methyl esters* – FAME), derivado de matérias-primas de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gordura animal (EEVERA et

al., 2009). O biodiesel pode ser preparado a partir de óleos vegetais diversos, como a canola (colza), caroço de algodão, palma, amendoim, soja e girassol, bem como uma variedade de óleos menos comuns, tal como a mamona e a moringa (RASHID et al., 2008). Para ser considerado como combustível limpo e verde, o biodiesel não deve conter enxofre, compostos aromáticos, metais e resíduos de petróleo (DMYTRYSHYN et al., 2004). Além de diminuir a quantidade de dióxido de carbono, hidrocarbonetos e partículas em suspensão liberados no ambiente, o biodiesel é biodegradável e contribui com uma quantidade mínima de gases de efeito de estufa sulfurados lançados para a atmosfera (DMYTRYSHYN et al., 2004).

O uso do biodiesel como um substituto para o diesel derivado do petróleo tornou-se um assunto de grande preocupação mundial, por razões das mais diversas, tais como a luta contra a destruição do meio ambiente, o preço do diesel de petróleo, a ameaça da diminuição em curso das reservas de combustível fóssil e a dependência de fontes estrangeiras de energia (KAFUKU; MBARAWA, 2010).

O método mais comum para produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais acompanhada de um álcool de cadeia curta, o qual é, geralmente, o metanol. Essa característica da atual indústria do biodiesel é algo negativo, já que o metanol é um derivado do petróleo, o que torna a produção do biodiesel uma tecnologia não exclusivamente verde. Ésteres metílicos de alta pureza podem ser obtidos pela transesterificação de óleos vegetais frescos com metanol na presença de um catalisador alcalino (MA; HANNA, 1999; DMYTRYSHYN et al., 2004; LANG et al., 2001).

O processo de transesterificação convencional apresenta, afinal, alguns inconvenientes. Primeiro, exige uma série de etapas, como a separação dos ésteres dos reagentes não consumidos e do glicerol, que também é produto da reação de transesterificação e a recuperação do catalisador. O conteúdo de ácidos graxos livres (do inglês, *free fatty acids* – FFA) de um óleo vegetal para produção de biodiesel não deve exceder 2% quando um catalisador alcalino é empregado, senão as reações de saponificação serão priorizadas com consequente redução da atividade do catalisador. Também o uso de um catalisador ácido tem suas desvantagens, porque é menos eficiente quando comparado com o alcalino. Outro empecilho é a água produzida, pois esta inibe a reação (SHARMA et al., 2008). Outra desvantagem importante está ligada ao excesso de glicerol, que é uma consequência do aumento da produção de biodiesel realizada nos últimos anos. Isso fez com que o preço da glicerina caísse significativamente enquanto que o custo de purificação ainda permanece elevado (JOHNSON; TACONI, 2007).

A produção brasileira de biodiesel utiliza constantemente a produção em reator descontínuo, utilizando rotas metflica ou etflica, óleos vegetais ou animais, e vias catalíticas ou não. Em setembro de 2011, a produção estimada de biodiesel brasileiro foi de 243 mil m³ (BRASIL, 2011).

Uma grande dificuldade em operar um reator do tipo PFR para a produção de biodiesel ocorre devido à imiscibilidade dos reagentes. O álcool utilizado, seja ele metanol ou etanol, dissolve apenas parcialmente o óleo, e ainda é requerida uma fase aquosa para a dissolução do catalisador. Assim, o fluxo pistonado não promove uma mistura eficiente dos reagentes, dificultando o contato entre as fases. Uma primeira alternativa é utilizar um reator tubular com recheio empacotado (do inglês, *packed bed reactor* – PBR). Outra recomendação útil é o emprego de um misturador estático na linha, que promove uma boa mistura radial, sem alterar a mistura axial. Os misturadores axiais têm a função de homogeneizar o fluido ao longo da direção axial, sem provocar variações na direção radial. As propriedades e o perfil de velocidade na direção radial são uniformes, facilitando a modelagem do fenômeno.

A modelagem de um PFR recebe a classificação de modelo a parâmetros distribuídos, pois as propriedades variam com as coordenadas espaciais. Modelos a parâmetros distribuídos são usualmente mais complexos que os modelos a parâmetros concentrados, devido à introdução de graus e liberdade adicionais ao sistema. Como uma série infinita de reatores do tipo CSTR (do inglês, *continuous stirred tank reactor* – CSTR) pode ser aproximada para um reator PFR nos cálculos cinéticos, a aproximação de um reator tubular para uma série de reatores do tipo tanque contínuo, facilita a modelagem e permite alcançar bons resultados na simulação (PINTO e LAGE, 2001).

Assim, a proposição deste trabalho é discutir a possibilidade da realização da produção em larga escala de biodiesel de modo contínuo, baseado em um reator de fluxo empistonado, sugerindo, portanto, uma alternativa à produção atual baseada em reatores descontínuos. Um estudo a respeito de um caso prático de produção de biodiesel foi modelado, mostrando-se o equacionamento, os dados de projeto e cinéticos utilizados, bem como os respectivos resultados. A simulação de cálculo foi realizada mediante emprego de um código-fonte em linguagem Fortran.

2. Material e Métodos

O estudo de caso delineado neste trabalho utilizou os dados de Peterson et al. (2002) e Komers et al. (2010).

O reator utilizado por Peterson e colaboradores (2010), consiste de um tubo cilíndrico de PVC com 33,5 m de comprimento e diâmetro interno de 31,8 mm. A vazão empregada de óleo (massa específica de 0,915 g/mL) foi de 380 mL/min e a vazão de metanol (massa específica de 0,789 g/mL) com catalisador (KOH) foi de 111 mL/min (mistura de 19,4 % de base e 80,6 % de álcool w/w). A operação ocorreu na temperatura de 60°C, a qual foi mantida constante, sendo considerado, portanto, um reator isotérmico.

A Figura 1 mostra um diagrama esquemático do reator a ser modelado, mostrando as entradas e saídas, vazões e componentes envolvidos.

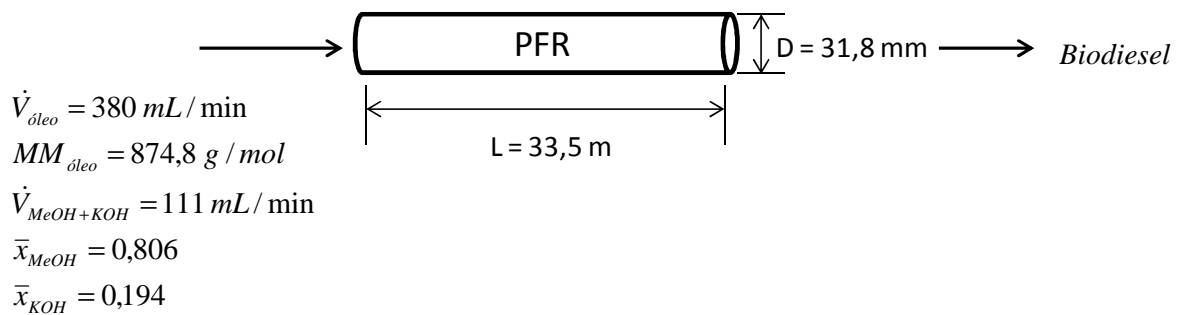


Figura 1: Diagrama esquemático do reator tubular a ser modelado.

2.1 Descrição do Modelo Cinético

De acordo com Komers et al. (2010), a reação química global que ocorre é a metanólise, exemplificada pela Equação (1). As simplificações e considerações dos autores foram: (1) a metanólise é irreversível, devido ao excesso de metanol e (2) A primeira etapa da metanólise assim como a da hidrólise são as etapas lentas, portanto ambas limitam a taxa de reação.



onde: A = Triacilglicerol (TAG); B = Metanol; P = Glicerol e S = Ésteres metílicos (biodiesel).

As equações diferenciais cinéticas podem ser escritas como segue (KOMERS et al, 2010):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 \cdot b + k_2) \cdot a \cdot c \quad (k_2' = k_2 \cdot C_A) \quad (2)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_S}{dt} = 3 \cdot k_1' \cdot a \cdot b \cdot c \quad (k_1' = k_1 \cdot C_{A0}^2) \quad (3)$$

onde: $-r_A$ = taxa da reação, dada por mols de reagente limite A consumido [mol/(mL.min)]; C_A = concentração de reagente limite A [mol/mL]; t = tempo de reação [min]; C_{A0} = concentração inicial (na entrada do reator) de reagente limite A [mol/mL]; k_1' = constante cinética da reação direta; b = concentração adimensional do reagente B em relação ao reagente limite A inicial [$b = C_B/C_{A0}$]; k_2' = constante cinética da reação inversa; a = concentração adimensional do reagente limite A em relação ao reagente limite A inicial [$a = C_A/C_{A0}$]; c = concentração adimensional do catalisador C em relação ao reagente limite A inicial [$c = C_C/C_{A0}$]; C_B = concentração de reagente B [mol/mL]; C_S = concentração de produto S [mol/mL].

De acordo com Komers et al. (2010), os valores médios de k_1 e k_2 são, respectivamente, $1,975 \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}^2\text{.min}^{-1}$ e $0,206 \text{ L.(mol.min)}^{-1}$, ambas determinadas na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 Descrição da Modelagem do Processo

As relações de balanço de massa em estado estacionário para as reações dadas e considerando uma operação contínua num PFR ideal e isotérmico, resultam na Equação 4.

$$dV = \frac{\dot{N}_{A0}}{H.(1 - X_A).[k_1(M - 3.X_A)(1 - X_A)^2 + k_2(1 - X_A)]} dX_A \quad (4)$$

onde: V = volume do reator [L]; \dot{N}_{A0} = vazão molar de reagente A [mol/min]; X_A = conversão do reagente A [-]; H = concentração adimensional de catalisador C inicial (C_{C0}) em relação ao reagente limite A inicial [$H = C_{C0}/C_{A0}$]; M = concentração adimensional do reagente B inicial em relação ao reagente limite A inicial [$M = C_{B0}/C_{A0}$].

A resolução da Equação (4) foi realizada numericamente com o auxílio de um código-fonte escrito em linguagem Fortran91. Os dados obtidos foram avaliados e comparados com os valores experimentais dos autores citados, discutindo-se a possibilidade da alteração do tipo de reator, suas implicações na indústria e na produtividade de biodiesel.

O fluxograma do algoritmo é uma forma padronizada e eficaz para representar os passos lógicos de um determinado processo. Sua principal função é a de facilitar a

visualização dos passos de um processo. O fluxograma do algoritmo utilizado neste trabalho está exemplificado na Figura 2.

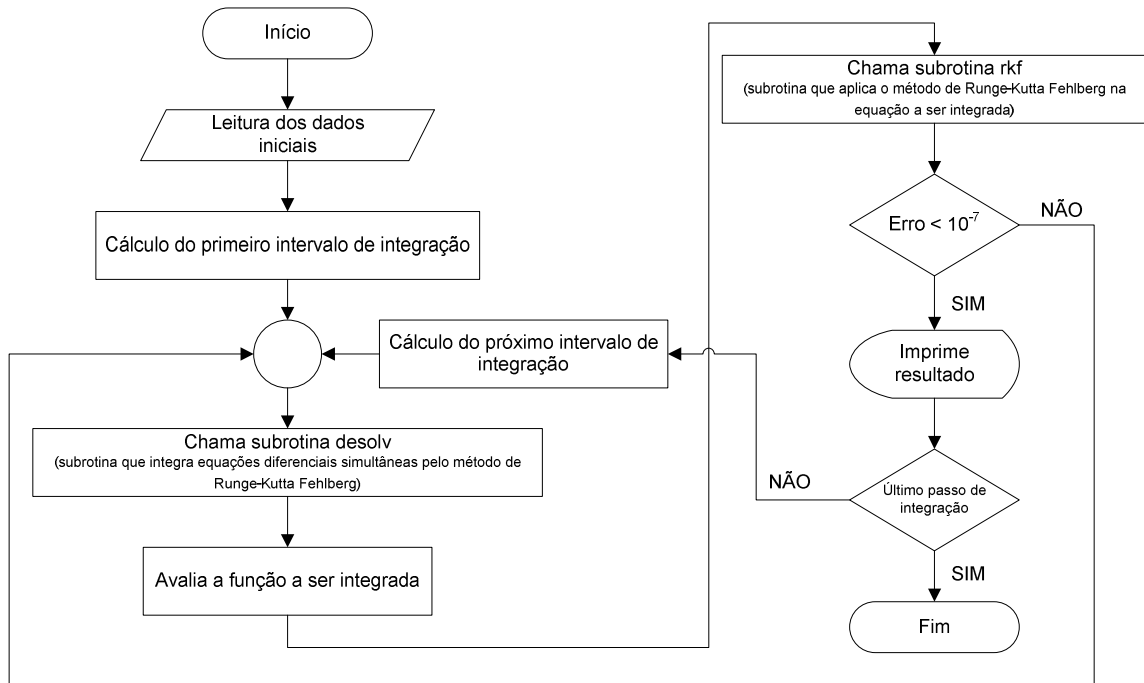


Figura 2: Fluxograma para o cálculo do modelo matemático proposto neste trabalho.

3. Resultados e Discussão

A resolução numérica pelo Fortran91 trouxe bons resultados e estes podem ser comparados com os reatores CSTR em série do trabalho de Komers et al. (2010). A Tabela 1 resume os dados obtidos e calculados para as condições numéricas implementadas no Fortran91, os dados cinéticos e o reator modelado (PETERSON et al., 2002) e os resultados calculados e experimentais do trabalho de Komers et al. (2010).

Tabela 1: Resumo dos dados numéricos para a simulação de um PRF para produção de biodiesel.

Resolução numérica – PFR				CSTR (KOMERS et al., 2010)				
V	X_A	$(-r_A)$	$(-1/r_A)$		X_A (calc.)	$(-1/r_A)$	X_A (exp.)	$(-1/r_A)$
0	0,00	3563,7	0,00	Reator 1	0,51	0,8	0,51	0,8
1,3	0,59	246,3	0,00	Reator 2	0,84	2,3	0,87	3,0
2,7	0,74	62,5	0,02	Reator 3	0,93	5,1	0,94	6,2
4,0	0,81	24,6	0,04	Reator 4	0,96	8,6	0,96	9,4
5,3	0,85	12,1	0,08					
6,7	0,87	6,8	0,15					
8,0	0,89	4,2	0,24					
9,3	0,91	2,8	0,36					
10,7	0,92	1,9	0,52					
12,0	0,93	1,4	0,71					
13,4	0,93	1,0	0,96					
14,7	0,94	0,8	1,25					
16,0	0,94	0,6	1,60					
17,4	0,95	0,5	2,01					
18,7	0,95	0,4	2,48					
20,0	0,95	0,3	3,02					
21,4	0,96	0,3	3,63					
22,7	0,96	0,2	4,33					
24,0	0,96	0,2	5,10					
25,4	0,96	0,2	5,97					
26,7	0,97	0,1	6,93					

Com os dados, foram contruídos três gráficos, mostrados nas Figuras 3 a 5. A Figura 3 mostra a variação da conversão de TAG ao longo do comprimento do reator. Os valores calculados mostram que a conversão atinge um nível de 95% quando a mistura reacional atravessou cerca de 70 % do comprimento total do reator. Isto significa que o reator poderia apresentar um volume total menor, e, portanto, ser construído com menos material. Essa condição ocorreria para uma conversão já considerada alta (acima de 95 %). Nesse caso, o comprimento total seria de aproximadamente 23 m, mantendo-se o mesmo diâmetro.

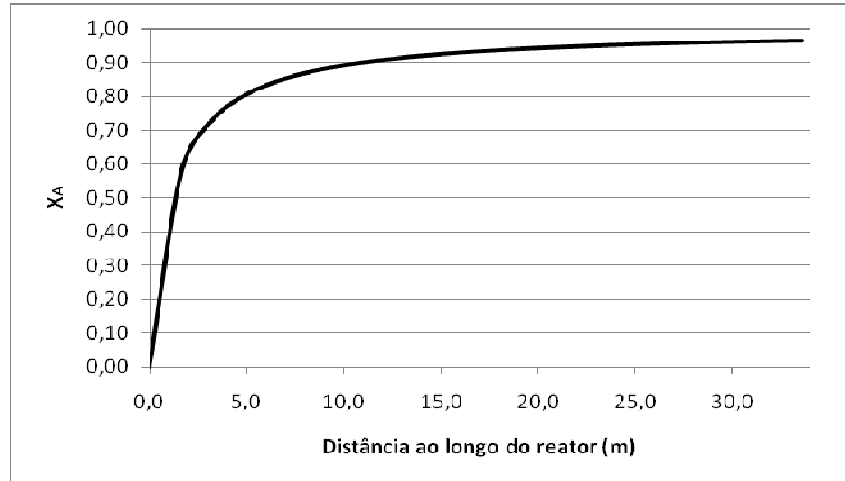


Figura 3: Variação da conversão ao longo do reator PFR simulado.

Na Figura 4 é possível observar o perfil de consumo de reagente limite A (TAG) ao longo do comprimento do reator, assim como o perfil de produção de éster metílico S, isto é, o biodiesel, em termos de concentração de cada componente.

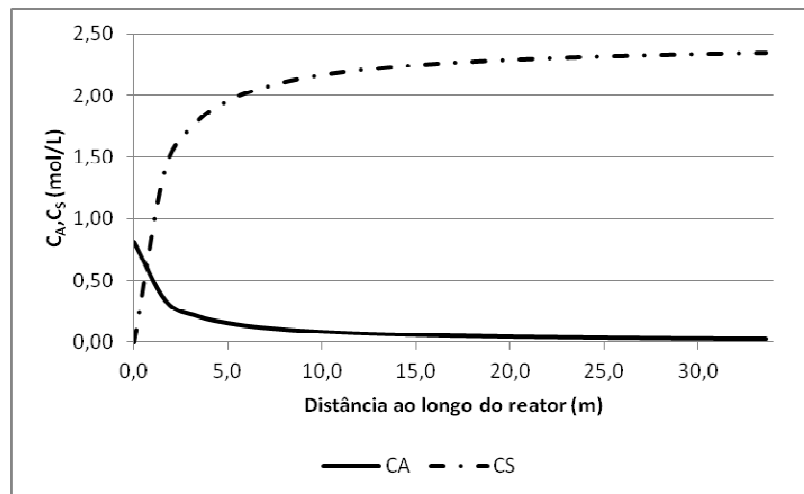


Figura 4: Variação da concentração de TAG (A) e de biodiesel (S) ao longo do reator PFR simulado.

A Figura 5 foi construída com o propósito de mostrar que a área sob a curva é proporcional ao volume do reator. Esse dado poderia ser utilizado para uma possível resolução gráfica, por meio do cálculo da integral gráfica (valor da área sob a curva). Esse caminho, porém, não foi empregado nesse trabalho. A comparação da Figura 5 com o perfil de variação do inverso da taxa de reação em relação à conversão para a série de reatores de Komers et al. (2010), mostrado na Figura 6, permite refutar a teoria da engenharia das reações

químicas de que um único reator PFR pode ter o comportamento de uma bateria de reatores CSTR em série, em termos de conversão.

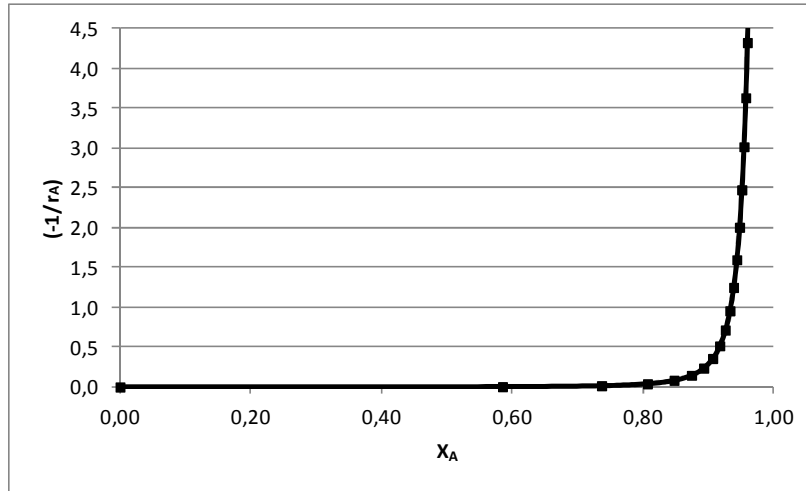


Figura 5: Variação do inverso da taxa de reação em função da conversão para o PFR simulado.

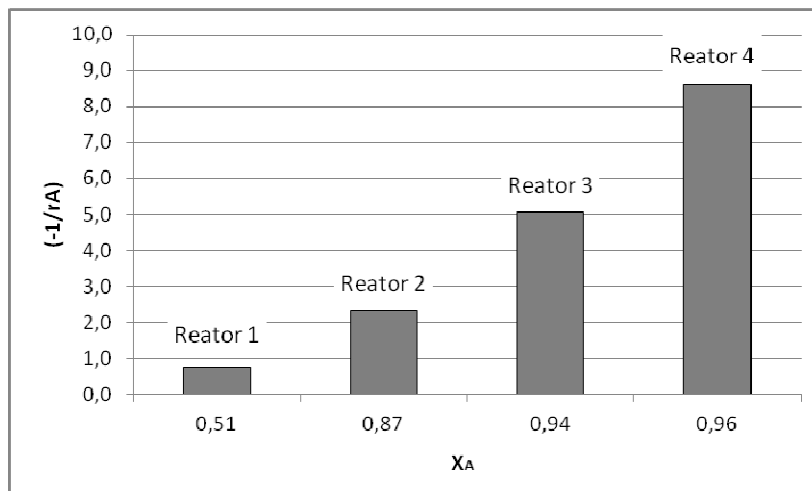


Figura 6: Dados experimentais do inverso da taxa de reação em função da conversão na saída de cada reator CSTR (KOMERS et al., 2010).

Assim, discernir entre a escolha do tipo de reator, seja um PFR ou certo número de reatores CSTR em série faz parte da análise de projeto em reatores. A comparação aqui feita serve como estudo ilustrativo, já que foi realizada uma análise e discussão de dados a partir de dois trabalhos distintos.

A soma dos volumes dos reatores CSTR do trabalho de Komers et al. (2010) é de apenas 183 mL, muito diferente do reator piloto montado por Peterson et al. (2002). Os

primeiros autores construíram um protótipo de bancada utilizando vidrarias, já os segundos optaram por tubulação em PVC para o reator.

As simulações executadas neste trabalho bem como a análise da literatura anteriormente publicada sobre o assunto mostram que a produção contínua de biodiesel pode ter aplicabilidade industrial e comercial. A adequação do modelo cinético e das condições de operação do reator podem, ainda, ser mais bem estudadas e há um crescente número de trabalhos e pesquisas sendo publicados nessa área.

Uma análise simplificada da quantidade produzida de biodiesel foi feita com base nas equações de balanço e de vazões empregadas no reator PFR de Peterson et al. (2002), considerando a integridade do reator e a conversão obtida pela simulação realizada.

A. Cálculo da concentração de saída do reagente limite A (TAG):

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_A = 0,809 \frac{\text{mol}}{\text{L}}(1 - 0,97)$$

$$C_A = 0,0243 \text{ mol} / \text{L}$$

B. Cálculo da concentração de saída do produto S (biodiesel):

$$C_S = 3 \cdot \zeta = 3 \cdot (C_{A0} - C_A)$$

$$C_S = 3 \cdot (0,809 - 0,0243)$$

$$C_S = 2,354 \text{ mol} / \text{L}$$

C. Cálculo da vazão mássica de saída do produto S (biodiesel):

$$\dot{N}_S = C_S \cdot \dot{V}$$

$$\dot{N}_S = 2,654 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,491 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

$$\dot{N}_S = 1,303 \text{ mol} / \text{min}$$

$$\dot{m}_S = 1,303 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \cdot 293 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 23 \text{ kg} / \text{h}$$

Assim, a simulação matemática realizada das condições do protótipo piloto construído por Peterson et al. (2002) com os dados cinéticos de Komers et al. (2010) indica que o protótipo tem a capacidade de produzir aproximadamente 460 kg de biodiesel por dia (considerando 20 horas de operação diária), devido a sua característica de escala piloto.

Notadamente, o emprego da simulação de processos pode ser muito útil no desenvolvimento de processos industriais em larga escala, pois, se o modelo está bem adequado e ajustado ao comportamento real, o cálculo pode levar a resultados confiáveis. Em muitos casos, os valores da simulação são comparáveis aos resultados experimentais, com a vantagem de apresentar economia de tempo e dinheiro. Esse é o objetivo maior da simulação de processos químicos.

4. Conclusão

O biodiesel é um combustível alternativo renovável de grande interesse atual, devido a algumas vantagens, principalmente do ponto de vista ambiental. No Brasil, a maior parte da produção comercial ainda é executada em reatores do tipo tanque, os quais apresentam a limitação da necessidade de paradas para limpeza e carga.

A operação de um PFR é bem mais simplificada que a operação de uma série de reatores CSTR, além de utilizar uma menor quantidade de material de construção do próprio reator e requerer um aporte mais reduzido de energia (agitadores e bombas). Devido a essas facilidades, muitas aplicações dão preferência ao emprego do reator PFR frente ao reator CSTR.

Neste trabalho, estudou-se a possibilidade de produzir biodiesel em um reator do tipo tubular com fluxo empistonado (PFR) por meio de cálculos teóricos com dados cinéticos e de projeto fornecidos por Komers et al (2010) e Peterson et al. (2002), respectivamente.

As análises executadas mostraram que existe a possibilidade de um processamento contínuo de biodiesel, seja em reatores do tipo tanque agitado contínuo (CSTR) em série, seja pelo PFR. A produção contínua de biodiesel, comparativamente à produção em batelada, pode reduzir o custo operacional do produto, aumentando a competitividade do combustível no mercado.

A simulação de cálculo realizada neste trabalho indicou que o protótipo pode operar produzindo 460 kg de biodiesel por dia com uma conversão de óleo de mais de 95 %.

5. Referências Bibliográficas

BRASIL;. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá

outras providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 jan. 2005, p. 8.

_____ Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Edição nº 45, setembro, 2011.

DMYTRYSHYN, S. N.; et al. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 55–64.

EEVERA, T., RAJENDRAN, K., SARADHA, S.; Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renew Energy.* 34 (2009) 762–765.

JOHNSON, D. T., TACONI, K. A.; The glycerine glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environ Prog.* 26 (2007) 338–348.

KAFUKU, G., MBARAWA, M.; Biodiesel production from *Croton megalocarpus* oil and its process optimization. *Fuel.* 89 (2010) 2556–2560.

KOMERS, K., SKOPAL, F., ČEGAN, A.; Continuous biodiesel production in a cascade of flow ideally stirred reactors. *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3772–3775.

LANG, X.; Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, *Bioresour. Technol.* 80 (2001) 53–62.

MA, F., HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1–15.

PETERSON, C. L.; et al. Continuous flow biodiesel production. *Appl. Eng. Agr.* 18 (2002) 5-11.



PINTO, J. C., LAGE, P. L. C.; Métodos numéricos em problemas de engenharia química. Rio de Janeiro: E-papers, 2001, 316p.

RASHID, U. et al.; Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. Bioresour Technol. 99 (2008) 8175–8179.

SHARMA, Y. C., SINGH, B. UPADHYAY, S. N.; Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. Fuel. 87 (2008);87:2355–73.