

OBTENÇÃO DE FRAÇÕES DE ÉSTRES METÍLICOS POR DESTILAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ DAS FRAÇÕES OBTIDAS

FRANCISCO DE ASSIS DA SILVA MOTA¹, FRANCISCO FRANCIELLE PINHEIRO DOS SANTOS², FRANCISCO DE TARSO RIBEIRO CASELLI³, AUCELIANE ANDRÉ DA SILVA LIMA⁴, ANDRÉ SALES AGUIAR FURTADO⁵*

¹ Mr. Professor em Engenharia Química, UFPI, Teresina-PI. Fone: (86) 3237-2212, assismota@ufpi.edu.br

² Mr. Professor em Engenharia Química, INTA, Sobral - CE. Fone: (88) 9795-1155, eng.producao@inta.edu.br

³ Me. Professor Engenharia de Produção, UFPI, Teresina-PI. Fone: (86) 3237-2212, eng.producao@inta.edu.br

⁴ Discente. Aluno engenharia Mecânica, UFC, Fortaleza - CE. Fone: (85) 99817-2711, madson.br@gmail.com

⁵ Discente. Aluno engenharia Mecânica, UFPI, Teresina - PI. Fone: (86) 3237-2212, salesandre7@gmail.com

Apresentado no

Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC' 2015

15 a 18 de setembro de 2015 - Fortaleza-CE, Brasil

RESUMO: A necessidade de conhecimento das propriedades dos diversos biodiesel e sua matéria - prima decorre de necessidade de sua utilização como fonte de energia renovável. Uma vez que a utilização de diferentes fontes de matéria – prima é de suma importância, o conhecimento de suas propriedades físico-química torna-se necessário. Neste contexto, foi desenvolvido um sistema destinado a separação de frações de ésteres metílicos. Os resultados obtidos dos dois processos de destilação mostraram que as amostras de topo obtidas diferem da simulação utilizando o Hysys. No entanto, os resultados das amostras obtidas por simulação continua apresentaram uma menor variação percentual com os valores das frações obtidas no sistema desenvolvido. O sistema utilizado possibilitou a obtenção de amostras que em sua composição apresentaram diferentes faixas de metil ésteres. Da observação pode-se concluir que o produto obtido da destilação batelada apresentou elevadas frações de constituintes que podem afetar suas propriedades de fluxo. Dentre esses elementos está o Metil stearato que apresenta ponto de fluidez de 39,3 0C. Dentre as amostras obtidas foi observado que os produtos que demonstraram em sua composição percentuais mais acentuados deste elemento apresentou pontos de fluidez com maior temperatura (BK0507F2) enquanto que, as amostras ricas em ésteres metílicos que possuem baixos ponto de fluidez (C6-C10) apresentaram resultado de ponto de fluidez com baixas temperaturas (BK011107). Em ambas as amostras foram obtidos valores de -21 e -12 0C.

PALAVRAS-CHAVE: Metil Ésteres, Destilação, Ponto de fluidez (Freezing Point).

OBTENTION OF METHYL ESTERS FRACTIONS THROUGH DESTILATION AND POUR POINT EVALUATION OF THE OBTAINED FRACTIONS

ABSTRACT: The need for knowledge of the properties of biodiesel and its various raw - material stems from the need for its use as a renewable energy source. Since the use of different sources of raw - material is of paramount importance, knowledge of the physico-chemical properties becomes necessary. In this context, a system for separating fractions of methyl esters was developed. The results of the two distillation procedures showed that the samples obtained from the top differ from the simulation using Hysys. However, the results of the samples obtained by simulation still showed a lower percentage change in the values of the fractions obtained in the developed system. The system allows the obtention of samples in its composition showed different ranges of methyl esters. From observation we can conclude that the product obtained from batch distillation fractions showed high constituents that may affect its flow properties. Among these elements that the Methyl stearate presenting pour point of 39.3 0C. Among the samples was observed that products shown in its most marked percentage composition of this element had fluiz points with higher temperature (BK0507F2) while samples rich in methyl esters that have low pour point, (C6-C10) were result of pour point at

low temperatures (BK011107). In both samples values of -21 and -12 °C were obtained.
KEYWORDS: Methyl Ésters ,Distillation , Freezing Point.

INTRODUÇÃO

O crescente aumento da população mundial, necessidade de novas fontes de energia e, a conscientização da população por novas na busca por combustíveis menos poluentes, tornaram o biodiesel um produto bastante promissor (LIMA,2012; ALVES, 2012, COELHO, 2011; GARCEZ, 2009). Devido este cenário houve incremento na demanda por matérias que possam ser utilizados para produção de biodiesel. A matéria-prima utilizada de origem vegetal ou animal vem sendo bastante requisitada, uma vez que estas possuem em sua composição triglicerídeos, que darão origem a ésteres metílicos ou etílico (LIMA,2012; RIBEIRO, 2010).

Os ácidos graxos possuem pontos de ebulição, fluidez e congelamento, característico do tamanho da cadeia, presença ou ausência de ligações duplas e interações químicas. A grande desvantagem da utilização de matéria-prima, oriundo de vegetais no qual em sua composição existam constituintes que possuam saturações é o congelamento ou redução de escoamento a baixas temperaturas (MAY,2006; TROY,1952). Um exemplo deste problema reflete na utilização de biodiesel produzidos de algumas oleaginosas. Matéria prima como o babaçu que possui em sua composição elevados percentuais de constituintes com saturações podem se tornar inviáveis em regiões frias. Este trabalho possui como objetivo avaliar as variações da composição de ésteres metílicos quando obtidos da destilação contínua e batelada e com a distinção destes produtos de topo avaliar as propriedades de fluxo das fases obtidas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi implementada no simulador Aspen Hysys® uma torre de destilação no qual será avaliado o número de estágios destinados a melhor obtenção de composição de topo. A composição de alimentação foi formada de biodiesel de babaçu o qual terá em sua composição metil- estearato. O modelo termodinâmico utilizado foi NRTL no qual os coeficientes de atividade dos componentes foram calculados. A torre foi mantida em um vácuo de 10mmHg. A razão de refluxo (RR) e número de estágios teóricos avaliados e, os resultados apresentados de maneira a obter uma compreensão da operação unitária.

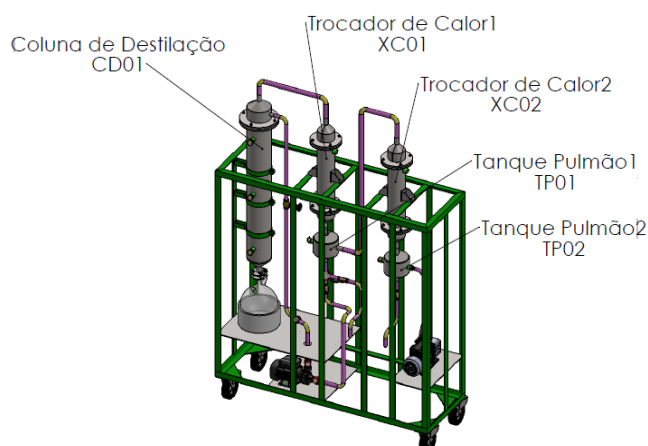
Na reação de transesterificação do óleo de babaçu foram realizadas duas reações :1ª reação: 200,85g de óleo, 8,42g de solução catalisadora e 37,94g de metanol puro. Misturou -se 24,76 de NaOH e 176,45 de metanol. Deixou-se decantando por 45 minutos. Na decantação do produto da primeira reação, houve boa separação de fases com fase éster límpida. 2ª reação: 191,47g de fase éster, 8,11g de solução catalisadora e 37,05g de metanol puro.

A determinação da composição química dos ácidos graxos dos óleos foi realizada por cromatografia gasosa (CG), com detector de ionização de chama (FID). Os compostos foram identificados por comparação do tempo de retenção das amostras com o tempo de retenção dos padrões cromatográficos dos ácidos graxos. A quantificação foi feita pela conversão das áreas dos picos em concentrações das curvas de calibrações dos padrões. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo 17ª, com coluna capilar Supelco 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano com 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme da fase estacionária. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. As condições operacionais foram: temperatura inicial da coluna 150 °C, temperatura do detector de 280 °C, programação de temperatura da coluna: de 15 °C/min. até 240 °C e mantida por 2 minutos e em seguida 20 °C/min. até 260 °C mantida por 21 min. Os outros parâmetros cromatográficos foram operados da seguinte forma: Modo split 1:30, pressão de 206 atm, fluxo do gás de 1,5 mL/min, velocidade linear de 32,6 mL/min e fluxo total de 55 mL/min.

Para a determinação Freezing point/°C foi utilizado a norma ASTM D7154 / IP528 Através deste método foi posto uma amostra da fração de éster destilado em uma cubeta e este foi posto em movimento de forma a obter-se o ponto no qual a amostra parou de fluir.

A unidade a seguir (figura 1) foi projetada para operar a uma vazão de 10L/h com uma razão de refluxo igual a 1. Para tanto, foram utilizados dados na obtidos na simulação do sistema.

Figura 1- Unidade Piloto destinada a destilação de ésteres Metílicos de Babaçu.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitos testes para analisar a influência da conversão da fase Ester nos constituintes do babaçu. As condições de produção das duas fases bem como suas análises de bancada.

O biodiesel monitorado foram referenciados como BD014 e BD017. De acordo com o tempo de retenção na coluna, e o cálculo da área em termos de concentração foram obtidos os valores em termos de composição de cada um dos ésteres metílicos produzidos.

Para o processo de destilação foi avaliado em termos de destilação batelada e contínua. Para tanto foram obtidas amostras de produtos destilados. O produto obtido foi separado em amostras a qual continha frações das fases leves. As amostras foram coletadas, após a destilação batelada e contínua. As amostras obtidas do processo de destilação e as faixas de temperatura verificadas no refeedor e no topo da coluna são apresentados na Tabela 1. Nesta tabela são apresentados os códigos de monitoramento para cada fase obtida e seu processo de destilação utilizado.

Tabela 1 - Condições de operacionalidade no protótipo utilizado

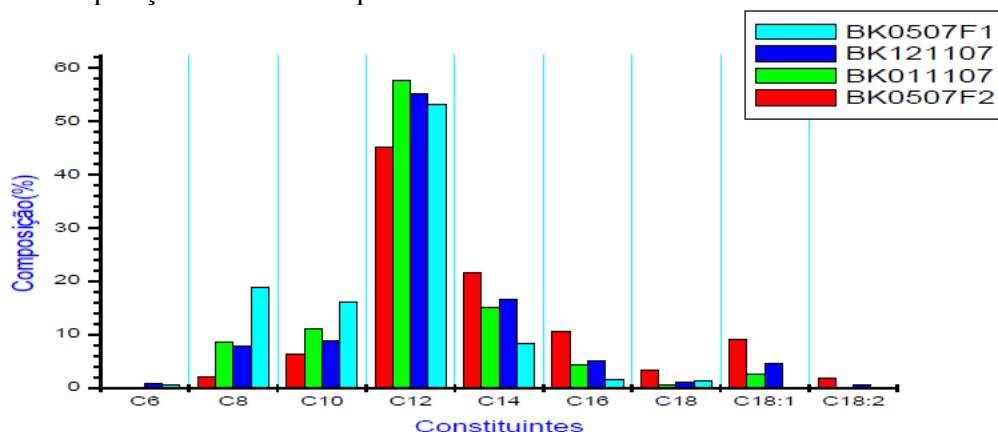
Tipo de Destilação	Código das amostras	Condições de operação	
		Temperatura refeedor/ topo	
Batelada	BK0507F1	154°C	164°C
Batelada	BK0507F2	174°C	205°C
Contínua	BK011107	210°C	180°C
Contínua	BK121107	218°C	196°C

A maneira mais adequada de avaliarmos o processo de destilação é compararmos os resultados obtidos na simulação com os dados cromatográficos, e, com uma análise destes, avaliar a eficiência da simulação. Foram colhidos os resultados da composição de topo do produto de destilação na torre trabalhando em destilação diferencial (batelada) e contínua e composições do produto de topo com um vácuo de 10mmHg e razão de refluxo igual a 1 para a torre trabalhando em destilação contínua.

Os produtos de topo obtidos na unidade projetada foram avaliados e o resultado da composição em termos do cálculo da área são apresentados na Figura 2. Os dados obtidos via simulação diferem dos obtidos no sistema piloto para a destilação batelada (Conforme Figura 2). Uma avaliação deste comportamento pode se dar pelo fato de que a o modelo termodinâmico utilizado não representa de forma satisfatória o comportamento intermolecular das fases avaliadas.

Os valores apresentados no teste para destilação contínua teste foram bem próximos dos avaliados em simulação (Conforme Figura 2). Estes dados nos possibilitam concluir que o sistema projetado possui um bom sistema de transferência de massa e troca de calor.

Figura 2 - Comparação entre as fases produzidas



As amostras obtidas no sistema contínuo (BK121107 e BK011107) apresentaram frações percentuais na faixa de C6-C10 que variaram na faixa de 3- 10%. Fora isso, as mesmas amostras apresentaram uma baixa concentração de C18. Esta avaliação nos possibilita concluir que os testes envolvendo o sistema contínuo em termos de propriedade de fluxo apresenta uma composição final que poderá possuir boas propriedades de fluxo a baixas temperaturas.

Uma vez que nosso principal objetivo é a avaliação da qualidade em termos de fluxo das frações destiladas, o resultado dos pontos de fluidez das amostras é apresentado na Tabela 3.

Tabela 1 - Propriedades de fluxo das frações destiladas

Amostra	Densidade (Kg/m ³)	Ponto de Fluidez (°C)
BK0507F1	872,88	-18
BK0507F2	870,72	-12
BK011107	871,80	-21
BK121107	874,23	-17

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos dos dois processos de destilação mostraram que as amostras de topo obtidas diferem da simulação utilizando o Hysys. Pode-se concluir que os produtos obtidos da destilação contínua apresentaram boa conformidade com os resultados da simulação e os produtos obtidos da destilação batelada apresentou elevadas frações de constituintes que podem afetar as propriedades de fluxo. Dentre estes está o Metil-Stearato que apresenta ponto de fluidez de 39,3°C.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C.T.; de OLIVEIRA, A.S.; CARNEIRO, S.A.; ANDRADE, H.M.C.; VIEIRA de MELO, S.A.B.; TORRES, E.A. **Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst**. Fuel Processing Technology, DOI 10.1016/j.fuproc.2012.07.008, 2012.
- COELHO, R. A.; **Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários Envolvendo Ésteres Etilícos do Biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.
- LIMA, Auceliane André da Silva. **Viabilidade técnico-econômica da produção de biodiesel via rota alcalina e supercrítica baseadas em óleo residual**. 2013.
- MAY, C.H., DIAN, N.L.H.M., LIANG, Y.C., FOON, C.S., NGAN, M.A., HOCK, C.C. **Crystallization an Melting Behavior of Methyl of Palm Oil**. American Journal of Applied Science, 1859 -1863, 2006.
- RIBEIRO, V. E. M.; **Simulação do Processo de Purificação de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro. 2010.
- GARCEZ, C. A. G., VIANNA, J. N. S., **Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability**. Energy 34 (2009) 645–654.
- Pedron, TROY, A.S., MACMILLAN D. **Vapor pressure and distillation of Methyl Esters of some Fatty Acids**. Ind. Eng. Chem., 1952, 44 (1), pp 172–175 , January 1952.