

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PRODUÇÃO DE  
BODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO**

Guilherme Duenhas Machado

Orientador: Prof. Vladimir Ferreira Cabral, D. Sc.

Co-Orientador: Prof. Lúcio Cardozo Filho, D. Sc.

Co-Orientador: Prof. Donato A. G. Aranda, D. Sc

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR, Brasil

Dezembro, 2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Guilherme Duenhas Machado perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 19 de dezembro de 2011.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral  
Orientador



Dr<sup>a</sup> Carla de Cássia Rodrigues da Silva Rossi  
Membro



Dr. Christian Gonçalves Alonso  
Membro



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva  
Membro



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Camila da Silva  
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

M149s Machado, Guilherme Duenhas  
Simulação computacional da produção de biodiesel por hidroesterificação / Guilherme Duenhas Machado. -- Maringá, 2011.  
146 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral.  
Co-Orientador : Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.  
Co-Orientador : Prof. Dr. Donato A. G. Aranda.  
Tese (doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.

1. Biodiesel - Simulação computacional - Produção. 2. Biodiesel - Esterificação - Hidroesterificação. 3. Biodiesel - Coluna de destilação reativa. 4. Biodiesel - Reator PBR. I. Cabral, Vladimir Ferreira, orient. II. Cardozo Filho, Lúcio, co-orient. III. Aranda, Donato A. G., co-orient. IV. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

CDD 21.ed.621.042

ZSS-00259

## Agradecimentos

À Deus, meu Pai, por tudo.

Aos professores Lúcio Cardozo Filho e Vladimir Ferreira Cabral, pela amizade, por tão destacada compreensão e excelente orientação no desenvolvimento desta tese.

À CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro.

À minha esposa Daniela, pelo amor, paciência, compreensão durante a elaboração deste trabalho e por me dar de presente a maravilhosa experiência de ser pai.

Ao Miguel, meu filho, nascido recentemente, por colorir nossa vida.

À Célia, minha mãe, apoio incondicional; e pelo caráter e princípios transmitidos com destreza e amor.

A meu irmão André, companheiro para todas as lutas.

Ao excelente grupo do Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases do DEQ/UEM. Amigos como o Fernando, Leandro, José Celso, Marcio, Erich, enfim, a **todos** agradeço grandemente pela companhia e discussões inesquecíveis.

Ao professor Donato A. G. Aranda pela amizade e auxílio.

Ao professor Marcelo Castier, pelo apoio e oportunidade de estudo.

Enfim, a todos que de algum modo auxiliaram para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigado!!!

*“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna.”*

João 3:16

## RESUMO

MACHADO, Guilherme Duenhas. **Simulação Computacional da Produção de Biodiesel Por Hidroesterificação**; Orientadores: Vladimir Ferreira Cabral, Lúcio Cardozo Filho e Donato Alexandre Gomes Aranda. Maringá: UEM/Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011. Tese (Doutorado em Desenvolvimento de Processos).

O desenvolvimento de fontes limpas de energia tornou-se uma necessidade de suma importância, devido às consequências do aquecimento global intensificadas nos últimos anos e a inevitável carência futura de combustíveis fósseis. Por esta razão, a produção de biodiesel, combustível limpo que pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel, tem alcançado destaque significativo. O método convencional de produção deste biocombustível é descontínuo e em catálise alcalina homogênea e requer matérias primas de elevada qualidade. A produção de biodiesel pela reação de hidroesterificação a partir de matéria graxa sem restrições significativas atrai destaque devido a uma série de vantagens que esta técnica apresenta. Esse trabalho tem como principal objetivo contribuir com este tema, apresentando simulações computacionais de um processo contínuo multi-etapas de produção de biodiesel por hidroesterificação. Para a etapa de hidrólise optou-se pelo reator tubular de leito fixo enquanto que para a etapa de esterificação fez-se uso da tecnologia da coluna de destilação reativa, parte central desta tese. Os resultados das análises de sensibilidade definiram as melhores condições para a etapa de hidrólise que foram de 80 mol/min para a vazão de alimentação, razão molar de alimentação entre a água e a trioleína de 11:1 a 220 °C com 20g de catalisador no interior do reator tubular. Já para a etapa de esterificação, a coluna de destilação reativa simulada no exemplo do biodiesel etílico de soja, as condições ótimas foram: razão de refluxo mínima, refeedor desligado, 480 K na corrente de entrada de hidrolisado de soja, 40g de catalisador por estágio. Na análise térmica no refeedor, a opção por desliga-lo além da melhor eficiência gerou redução no consumo de energia ao longo da coluna, e ainda evita-se a exposição do biodiesel a elevadas temperaturas. Com estas condições operacionais de ambas as etapas, conversões de até 99% foram obtidas, superiores à pureza do biodiesel a ser comercializado sob as legislações atuais vigentes no país.

Palavras-chave: Biodiesel, coluna de destilação reativa, simulação, esterificação, hidroesterificação, reator tubular.

## ABSTRACT

MACHADO, Guilherme Duenhas. **Computer Simulation of Biodiesel Production By Hydro-esterification**; Supervisors: Vladimir Ferreira Cabral, Lúcio Cardozo Filho and Donato Alexandre Gomes Aranda. Maringá: UEM/Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010. Thesis (Chemical Engineering Process Development).

The development of clean energy sources has become a necessity of the utmost importance, because the consequences of global warming intensified in recent years and the inevitable future shortages of fossil fuels. For this reason, the production of biodiesel, a clean fuel that can partially or totally replace diesel oil, has achieved significant prominence. The conventional method of production of this biofuel is discontinuous with basic homogeneous catalysis and requires materials of high quality. The production of biodiesel by reacting hydroesterification from fatty matter without significant restrictions attracts prominent due to a number of advantages that this technique has. This work has as main objective to contribute to this theme, presenting computer simulations of a multi-steps continuous process for producing biodiesel by hydroesterification. For the hydrolysis step we chose the packed bed reactor (PBR) while for the esterification step was made use of the technology of reactive distillation column, the central part of this thesis. The results of sensitivity analysis defined the best conditions for the hydrolysis step that were 80 mol / min of molar flow rate, feed molar ratio between water and triolein to 11:1 at 220 °C with 20g of catalyst in inside the tubular reactor. As for the esterification step, the reactive distillation column simulated in the example that soy hydrolyzed react with ethanol, the optimum conditions were: minimum reflux ratio, reboiler off, 480 K in the feed of soy hydrolyzed, 40g of catalyst in each stage. In the reboiler thermal analysis, the best efficiency generated a reduction in energy consumption along the column, and yet avoids the exposure of biodiesel at high temperatures. With these operating conditions of both steps, up to 99% conversions were obtained, the higher purity of the biodiesel to be marketed under the current legislation in force in Brazil.

Keywords: Biodiesel, reactive distillation column, simulation, esterification, hydro-esterification, PBR.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Matriz energética geral do Brasil (Adaptado de MME – EPE, 2011).

Figura 2.2: Cronograma oficial do Programa Brasileiro de Biodiesel (Adaptado de Portal Volkswagen, 2009).

Figura 2.3: Variação das emissões de gases pela inserção de biodiesel ao diesel de petróleo para diferentes misturas. (Adaptado de Innocentini, 2007).

Figura 2.4: Evolução anual da produção mensal de biodiesel no Brasil (Adaptado de ANP, 2011).

Figura 2.5: (a) Publicação de artigos e, (b) registro de patentes relacionados ao biodiesel no Brasil e no mundo (Adaptado de Quintella et al., 2009).

Figura 2.6: Fluxograma geral de produção de biodiesel por transesterificação com catálise homogênea alcalina (Adaptado de Fukuda et al., 2001).

Figura 2.7: Fluxograma detalhado de produção de biodiesel por transesterificação com catálise homogênea alcalina (Dedini/Ballestra, 2010; Crown Iron, 2010; Encarnação, 2008).

Figura 2.8: Representação esquemática do processo convencional de síntese do metil acetato.

Figura 2.9: Representação esquemática do processo integrado de produção de metil acetato por coluna de destilação reativa.

Figura 2.10: Tipos de reações usadas na destilação reativa. (Adaptado de Luyben e Yu, 2008).

Figura 2.11: Consumo de energia comparativo entre o processo convencional (acima) e os processos de separação reativa (abaixo).

Figura 2.12: Representação esquemática do processo integrado de produção biodiesel (adaptado de Dimian et al. 2009) .

Figura 2.13: Fluxograma do processo de produção de biodiesel pela sequência Esterificação - Transesterificação (adaptado de Kiss, 2010).

Figura 2.14: Mecanismo básico da reação de esterificação (ex: Produção de Metil Laurato).

Figura 2.15: Fluxograma industrial da hidoesterificação (USDA, 2010).

Figura 2.16: Área total para uma planta de produção de biodiesel (USDA, 2010).



Figura 2.17: Hidrólise do óleo de canola em água supercrítica a 20 MPa ( água/óleo 1 v/v).

Figura 3.1: Esquema de um elemento de massa diferencial  $dW$  em um reator tubular.

Figura 3.2: Configuração geral de cada estágio  $j$  na coluna de destilação reativa.

Figura 4.1: Esquema geral do processo de hidrólise exemplo 4.1.1.

Figura 4.2: Fração molar na fase líquida dos componentes para o reator tubular PBR do exemplo 4.1.1.

Figura 4.3: Perfil de conversão de trioleína (1) em função da vazão de alimentação para o exemplo 4.1.2. Efeito da vazão de alimentação.

Figura 4.4: Superfície de composição de trioleína (1) na fase líquida em função da vazão de alimentação pela massa de catalisador ( $W$ ) no reator tubular do exemplo 4.1.2. Efeito da vazão de alimentação.

Figura 4.5: Perfil do tempo espacial em função da vazão de alimentação para o exemplo 4.1.2. Efeito da vazão de alimentação.

Figura 4.6: Perfil de conversão de trioleína (1) em função da razão molar de alimentação água/trioleína para o exemplo 4.1.2. Efeito da razão molar de alimentação.

Figura 4.7: Superfície de composição de trioleína (1) na fase líquida em função da razão molar de alimentação (2)/(1) ao longo do reator tubular do exemplo 4.1.2. Efeito da razão molar de alimentação.

Figura 4.8: Perfil de conversão de trioleína (1) em função da temperatura de alimentação para o exemplo 4.1.2. Efeito da temperatura.

Figura 4.9: Perfil de conversão de trioleína (1) em função da massa de catalisador no leito do reator tubular para o exemplo 4.1.2. Efeito da massa de catalisador.

Figura 4.10: Esquema geral da coluna de destilação reativa simulada neste trabalho.

Figura 4.11: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.1.

Figura 4.12: Perfil de fração molar de isopropanol (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

Figura 4.13: Perfil de fração molar de ácido palmítico (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

Figura 4.14: Perfil de fração molar de palmitato de isopropila - Biodiesel (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

Figura 4.15: Perfil de fração molar de água (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

Figura 4.16: Perfil de Temperatura ao longo da coluna para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

Figura 4.17: Taxa de Reação ao Longo da Coluna para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

Figura 4.18: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.2.

Figura 4.19: Perfil da fração molar de ácido decanóico (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.

Figura 4.20: Perfil da fração molar de metanol (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.

Figura 4.21: Perfil da fração molar de decanoato de metila (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.

Figura 4.22: Perfil da fração molar de água (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.

Figura 4.23: Perfil de temperatura ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.2.

Figura 4.24: Taxa de reação ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.2.

Figura 4.25: Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2.2.1. Influência da razão molar de alimentação ácido decanóico / metanol.

Figura 4.26: Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2.2.1. Influência da razão molar de refluxo no condensador.

Figura 4.27: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.3.

Figura 4.28: Perfil da fração molar na fase líquida para o exemplo 4.2.3.

Figura 4.29: Perfil da temperatura ao longo da coluna para o exemplo 4.2.3.

Figura 4.30: Perfil da taxa de reação ao longo da coluna para o exemplo 4.2.3.

Figura 4.31: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.4.

Figura 4.32: Fração molar na fase líquida dos componentes para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

Figura 4.33: Perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

Figura 4.34: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.35: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.36: Superfície da fração molar na fase líquida de laurato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.37: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.38: Superfície do perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Influência da razão de refluxo.

Figura 4.39. Conversão de ácido láurico pela razão de refluxo ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

Figura 4.40. Conversão de ácido láurico em função do número de estágios na coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

Figura 4.41. Conversão de ácido láurico em função da carga térmica adicionada no refeedor para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

Figura 4.42. Conversão de ácido láurico em função da massa de catalisador percentual adicionada ao setor reativo para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

Figura 4.43. Superfície dos perfis de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da carga térmica.

Figura 4.44: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.5.

Figura 4.45: Fração molar na fase líquida dos componentes para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.

Figura 4.46: Perfis de temperatura e de extensão da reação química para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.

Figura 4.47: Superfície da fração molar na fase líquida de hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.48: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.49: Superfície da fração molar na fase líquida de biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.50: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.51: Superfície de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.52: Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da razão de refluxo.

Figura 4.53: Superfície da fração molar na fase líquida para o hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

Figura 4.54: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

Figura 4.55: Superfície da fração molar na fase líquida para o biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

Figura 4.56: Superfície da fração molar na fase líquida para a água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

Figura 4.57: Superfície de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

Figura 4.58: Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da razão de refluxo no refeedor para o exemplo 4.2.5.1.

Figura 4.59: Superfície da fração molar na fase líquida para hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.

Figura 4.60: Superfície da fração molar na fase líquida para o etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.

Figura 4.61: Superfície da fração molar na fase líquida para o biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.

Figura 4.62: Superfície da fração molar na fase líquida para a água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.

Figura 4.63: Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da temperatura de alimentação de hidrolisado de soja para o exemplo 4.2.5.1.

Figura 4.64: Superfície de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.

Figura 4.65: Superfície de extensão da reação química direta ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa do catalisador.

Figura 4.66: Superfície de extensão da reação química inversa ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa do catalisador.

Figura 4.67: Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da massa de catalisador por estágio reativo para o exemplo 4.2.5.1.

Figura A.II.1: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeededor.

Figura A.II.2: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeededor.

Figura A.II.3: Superfície da fração molar na fase líquida de laurato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeededor.

Figura A.II.4: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeededor.

Figura A.II.5: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.6: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.7: Superfície da fração molar na fase líquida de laurato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.8: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.9: Superfície da fração molar na fase líquida de hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.10: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.11: Superfície da fração molar na fase líquida de biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.12: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 2.1:** Composição de ácidos graxos constituintes de alguns óleos vegetais (DEMIRBAS, 2006).

**Tabela 2.2:** Separação reativa para a produção de biodiesel (visão geral da literatura).

**Tabela 3.1:** Características de refeedores e condensadores.

**Tabela 4.1:** Especificações do reator tubular de leito fixo para o exemplo 4.1.

**Tabela 4.2:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.1.

**Tabela 4.3:** Comparação dos resultados simulados no exemplo 4.2.1. com dados de Chin *et al.*, (2006).

**Tabela 4.4:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.2.

**Tabela 4.5:** Comparação dos resultados simulados no exemplo 4.2.2 com os resultados de Steinigeweg & Gmehling (2003).

**Tabela 4.6:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.3.

**Tabela 4.7:** Sumário de resultados da simulação do exemplo 4.2.3.

**Tabela 4.8:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.4.

**Tabela 4.9:** Matriz de grupos do modelo UNIFAC Dortmund para o hidrolisado de soja.

**Tabela 4.10:** Matriz de grupos do modelo UNIFAC Dortmund para o biodiesel.

**Tabela 4.11:** Volume molar e capacidade calorífica do líquido para o hidrolisado de soja.

**Tabela 4.12:** Avaliação da pressão de vapor para o hidrolisado de soja.

**Tabela 4.13** – Especificações para a coluna do caso proposto.

**Tabela A.I.1:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido ( $J/(gmol K)$ ) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal ( $cm^3/gmol$ )(CHIN *et al.*, 2006) para os componentes do exemplo 4.2.1.

**Tabela A.I.2:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária ( $B_{ij} - cal/gmol$ ) para o modelo UNIQUAC empregados na simulação do exemplo 4.2.1 (CHIN *et al.*, 2006).

**Tabela A.I.3:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido ( $J/(gmol K)$ ) (DIPPR database, 2000) e

como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ) para os componentes do exemplo 4.2.2.

**Tabela A.I.4:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos ( $a_{mn}$  (K),  $b_{mn}$ ,  $c_{mn}$  ( $\text{K}^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.2.

**Tabela A.I.5:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido ( $\text{J}/(\text{gmol K})$ ) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ) para os componentes do exemplo 4.2.3.

**Tabela A.I.6:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos grupos ( $a_{mn}$  (K),  $b_{mn}$ ,  $c_{mn}$  ( $\text{K}^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.3.

**Tabela A.I.7:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido ( $\text{J}/(\text{gmol K})$ ) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ) para os componentes do exemplo 4.2.4.

**Tabela A.I.8:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos ( $A_{ij}$  (K),  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  ( $\text{K}^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.4.

**Tabela A.I.9:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido ( $\text{J}/(\text{mol K})$ ) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) para os componentes do exemplo 4.2.5.

**Tabela A.I.10:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos ( $A_{ij}$  (K),  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  ( $\text{K}^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.5.

**Tabela A.III.1:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo ascendente ( $n_{i,j}^I$ ) de cada componente i por estágio j para o exemplo 4.2.4.

**Tabela A.III.2:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo descendente ( $n_{i,j}^{II}$ ) de cada componente i por estágio j para o exemplo 4.2.4.

**Tabela A.III.3:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para os parâmetros extensão da reação k ( $\xi_{k,j}$ ) e relação líquido vapor ( $E_j$ ) por estágio j para o exemplo 4.2.4.



**Tabela A.III.4:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo ascendente ( $n_{i,j}^I$ ) de cada componente  $i$  por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.5.

**Tabela A.III.5:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo descendente ( $n_{i,j}^{II}$ ) de cada componente  $i$  por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.5.

**Tabela A.III.6:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para os parâmetros extensão da reação  $k$  ( $\xi_{k,j}$ ) e relação líquido vapor ( $E_j$ ) por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.5.

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Arábicos:

$a_{ms}$	Parâmetro de interação entre grupos para o modelo UNIFAC;
$a_{mn}, b_{mn}, c_{mn}$	Parâmetros de interação entre grupos para o modelo UNIFAC Dortmund;
A, B, C	Parâmetros específicos da equação de Antoine;
$a_i$	Atividade do componente $i$ ;
$\underline{\underline{A}}$	Submatriz de derivadas parciais das funções no estágio $j-1$ ;
$\underline{\underline{B}}$	Submatriz de derivadas parciais das funções no estágio $j$ ;
$\underline{\underline{C}}$	Submatriz de derivadas parciais das funções no estágio $j+1$ ;
$C_{i,j}$	Concentração molar do componente $i$ no estágio $j$ ;
$c_{p,i}^L$	Calor específico molar na fase líquida para o componente $i$ ;
$d$	Derivada total;
$E_j$	Relação entre as correntes de vapor e líquido no estágio $j$ ;
$\underline{F}$	Vetor de equações global para resolução do sistema;
$\underline{F}_j$	Vetor de equações do estágio $j$ ;
$F_{i,j}$	Vazão molar de alimentação do componente $i$ no estágio $j$ ;
$f_{i,j}^{eq}$	Função equilíbrio de fases do componente $I$ no estágio $j$ ;

$f_{i,j}^m$	Função balanço de massa do componente i no estágio j;
$f_j^h$	Função balanço de energia para o estágio j;
$f_j^{vl}$	Função que correlaciona as correntes de vapor e líquido no estágio j;
$f_{k,j}^r$	Função de taxa para a reação k no estágio j;
$g^E$	Energia livre de Gibbs molar de excesso;
$h^E$	Entalpia molar de excesso;
$h^L$	Entalpia molar da fase líquida;
$h^V$	Entalpia molar da fase vapor;
$H_j^I$	Entalpia total da corrente I no estágio j;
$\underline{J}$	Matriz Jacobiana;
$k_{k,j}$	Constante cinética da reação k no estágio j;
$\text{Ln}$	Logaritmo Neperiano (base 2,7183);
$m_{\text{cat}}$	Massa de catalisador;
$n_i$	Número de moles do componente i;
$n_{i,j}^I$	Vazão molar de vapor do componente i no estágio j;
$n_{i,j}^{II}$	Vazão molar de líquido do componente i no estágio j;
$P_{i,j}^{\text{sat}}$	Pressão de saturação do componente i no estágio j;
$P_j$	Pressão no estágio j;
$q_i$	Parâmetro de área molar relativa;
$Q_j$	Calor fornecido / retirado no estágio j;
$Q_s$	Parâmetro de área do subgrupo s;
$R$	Constante universal dos gases;
$r_i$	Parâmetro de volume molar relativo;

$R_j$	Fração de retirada de líquido no estágio $j$ ;
$R_s$	Parâmetro de volume do subgrupo $s$ ;
$T$	Temperatura;
$t$	Tempo;
$T_j$	Temperatura no estágio $j$ ;
$T_{ref}$	Temperatura de referência (298.15 K);
$u_{ji}, u_{ii}$	Parâmetros de interação para o modelo UNIQUAC;
$\bar{V}$	Volume molar do gás ideal;
$v_{i,j}^{\text{II}}$	Volume líquido molar de substância pura no estágio $j$ ;
$v_s^{(i)}$	Número de subgrupos do tipo $s$ no componente $i$ ;
$\underline{X}$	Vetor global das incógnitas;
$\underline{X}_j$	Vetor das incógnitas do estágio $j$ ;
$x_{i,j}^{\text{I}}$	Fração molar na fase vapor do componente $i$ no estágio $j$ ;
$x_{i,j}^{\text{II}}$	Fração molar na fase líquida do componente $i$ no estágio $j$ ;
$Z_j$	Fração de retirada lateral de vapor do estágio $j$ .

### Símbolos Gregos:

$\alpha_{i,k}$	Ordem cinética do componente $i$ na reação $k$ ;
$\beta$	Tamanho do passo do método de Newton-Raphson;
$\Delta h_i^{\text{vap}}$	Entalpia molar de vaporização do componente $i$ ;
$\underline{\Delta X}^b$	Variação do vetor incógnita na interação $b$ ;
$\gamma_{i,j}^{\text{II}}$	Coefficiente de atividade na fase líquida do componente $i$ no estágio $j$ ;
$\phi_{i,j}^{\text{I}}$	Coefficiente de fugacidade na fase vapor do componente $i$ no estágio $j$ ;

$v_{i,k}$	Coeficiente estequiométrico do componente i na reação k;
$\gamma_{i,j}^{\text{II}}$	Coeficiente de atividade na fase líquida do componente i no estágio j;
$\xi_{k,j}$	Taxa de reação da reação k no estágio j;
$\partial$	Derivada parcial;

### Subscritos / Superescritos:

0	Estado de referência;
1	Estágio 1 (refervedor);
–	Vetor;
=	Matriz;
b	Iteração;
com	Parte combinatória do coeficiente de atividade;
$F_j$	Referencia ao estágio de alimentação;
h	Concernente ao balanço de energia;
i	Componente;
I	Fase vapor;
II	Fase líquida;
j	Estágio;
k	Reação;
L	Líquido;
lv	Relacionado com a equação adicional (vapor / líquido);
M	Refere ao balanço de massa;
N	Estágio N (condensador);
nc	Número de componentes;

nr	Número de reações químicas;
r	Relacionado à reação química;
ref	Referência;
res	Parte residual do coeficiente de atividade;
sat	Estado de saturação;
V	Vapor;
vap	Fenômeno de vaporização.
W	Referente à Água;

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 – <i>A Matriz Energética brasileira e o Biodiesel</i> .....	5
2.2 – <i>O Biodiesel</i> .....	7
2.2.1 – <i>Matérias-primas</i> .....	11
2.3 – <i>Processos de produção de Biodiesel</i> .....	12
2.4 – <i>Separações reativas</i> .....	15
2.4.1 – <i>Catalisadores heterogêneos</i> .....	22
2.4.2 – <i>Modelagem de processos e simulação</i> .....	23
2.5 – <i>A Esterificação</i> .....	28
2.6 – <i>A Hidroesterificação</i> .....	30
2.7. <i>Comentários</i> .....	35
<b>3 – METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
3.1 – <i>Etapa de Hidrólise: Reator Tubular</i> .....	36
3.2 – <i>Etapa de Esterificação: Coluna de Destilação Reativa</i> .....	40
3.2.1 – <i>Hipóteses</i> .....	40
3.2.2 – <i>Modelagem matemática</i> .....	41
3.2.3 – <i>Método numérico para resolução do sistema não-linear</i> .....	44
3.3 – <i>Modelagem termodinâmica</i> .....	46
3.5 – <i>Implementação Computacional</i> .....	49
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>51</b>
4.1- <i>Etapa de Hidrólise</i> .....	51
4.1.1 - <i>Produção de Ácido Oléico</i> .....	51
4.1.2 – <i>Análises de sensibilidade</i> .....	54
4.2 – <i>Etapa de Esterificação</i> .....	60
4.2.2- <i>Produção do Decanoato de metila</i> .....	67
4.2.2.1 – <i>Análises de sensibilidade</i> .....	74
4.2.3- <i>Produção de Oleato de metila</i> .....	76
4.2.4- <i>Produção de Laurato de etila</i> .....	81

<i>4.2.4.1 – Análises de sensibilidade</i> .....	84
<i>4.2.5 - Esterificação de Hidrolisado de Soja com Etanol</i> .....	92
<i>4.2.5.1 – Análises de Sensibilidade</i> .....	97
<b>5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	114
<b>6 – REFERÊNCIAS</b> .....	117
<b>APÊNDICE I – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS SISTEMAS SIMULADOS NESTE TRABALHO</b> .....	129
<b>APÊNDICE II – DEMAIS SUPERFÍCIES GERADAS PELA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS EXEMPLOS 4.2.4 E 4.2.5</b> .....	138
<b>APÊNDICE III – ESTIMATIVAS INICIAIS COM MAIOR PESO NA CONVERGÊNCIA DO CÁLCULO NUMÉRICO DOS EXEMPLOS 4.2.4 E 4.2.5</b> .....	144

# 1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, os investimentos em fontes renováveis de energia são cada vez mais importantes, devido a aspectos econômicos e, principalmente, ao problema do aquecimento global. Uma das alternativas é a utilização de fontes de energia que criam ciclos de liberação e absorção de CO<sub>2</sub>. Como exemplo de tais fontes, pode-se citar o etanol e o biodiesel.

Com relação ao biodiesel, sabe-se que tal combustível é biodegradável e derivado de fontes renováveis e que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação, hidroesterificação ou pela transesterificação de gorduras animais ou de óleos vegetais. A transesterificação de óleos vegetais é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Tal processo consiste de duas etapas. a primeira etapa é a reação química dos óleos vegetais com o álcool comum (metanol), estimulada por um catalisador homogêneo, para a produção do biodiesel bruto. A segunda etapa do processo é referente à purificação para a obtenção do biodiesel final.

Contudo, tal processo de produção descontínuo, que é feito majoritariamente em sistema batelada, gera custos e inconvenientes que oneram o preço final dos combustíveis tais como: difícil separação dos produtos e do solvente, restrições em relação a teor de água e ácidos graxos, ocorrência de reações indesejadas, produção não contínua e, portanto, limitada, maior custo de produção, tratamento da água alcalina residual.

Por outro lado, o processo de esterificação pode ser uma alternativa ao método convencional de produção de biodiesel. De acordo com Aranda (2009), este processo tem recebido grande atenção devido às seguintes vantagens: i) Não ocorre a formação de sabões; ii) Não há a produção de glicerina como subproduto; iii) Maior simplicidade da cinética química pois a mesma faz-se em apenas uma etapa. iv) Menor influência do conteúdo de umidade no meio reacional; v) Menores restrições quanto à acidez da matéria-prima, sendo possível a utilização de resíduos como óleos residuais e de fritura (elevado índice de ácidos graxos livres), sebo, borra ácida, entre outros.

Aranda *et al.* (2009), Gonçalves (2007), Gomes (2009) e Leão (2007) e Leão (2009) basearam seus estudos na reação de esterificação a partir da catálise heterogênea. Nestes estudos foi utilizado o óxido de nióbio em pó como catalisador para a reação de esterificação de diferentes ácidos graxos utilizando-se metanol ou etanol como reagentes. Os resultados destes trabalhos mostraram a viabilidade deste método alternativo para a produção de biodiesel. Em Belém – PA, a empresa Agropalma, em abril de 2005 colocou em operação um



processo que produz biodiesel especificado pelas normas brasileiras, norte-americana e europeia utilizando apenas resíduos ácidos do processo de refino de óleo de palma. Este processo se baseou em patentes desenvolvidas por Aranda & Antunes (2004 e 2005). Os ácidos graxos presentes neste resíduo são esterificados com metanol e etanol e depois destilados a vácuo, gerando assim produto de elevada pureza. Segundo Aranda (2007), o biodiesel produzido por este processo é o de menor custo do mundo.

No entanto, sabe-se que a reação de hidrólise de óleos para obtenção de ácidos graxos possui tecnologia estabelecida. Empresas como SGS (Ponta Grossa/PR), ICSG (Campinas/SP), Irgovel (Pelotas/RS) executam tal processo em escala industrial.

Assim, o processo de hidroesterificação (hidrólise de óleos ou gorduras seguida de esterificação dos ácidos graxos produzidos) se insere neste contexto como uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel, pois permite o uso de matérias-primas de grande variedade, tais como óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, de frituras e até “soapstocks” (resíduo do processo de refino de óleos), podendo ter estes materiais qualquer teor de ácidos graxos e umidade. Neste processo todos os triacilglicerídeos presentes no óleo são transformados em ácidos graxos sobre a ação da água, na presença de um catalisador ácido.

Contudo, tais processos de hidrólise e esterificação ocorrem em etapas distintas de reação e separação em operação descontínuas. Nesse contexto, a destilação reativa pode tornar tal método ainda mais rentável. Em tal operação unitária, os processos de reação e destilação ocorrem em um único equipamento e, em muitos casos, quando aplicável, costuma trazer grandes vantagens para a indústria, tais como: diminuição dos custos de capital que inclui benefícios tal como a redução do ciclo, otimização da separação e menor exigência de outros instrumentos, eliminação da possibilidade de reações secundárias pela remoção de produtos da zona reativa, que pode servir para aumentar a seletividade, redução nos custos com energia, devido a utilização da energia liberada pelas reações exotérmicas para a vaporização, azeótropos não reativos podem desaparecer diante das condições da destilação reativa.

Uma série de trabalhos experimentais e computacionais tem mostrado a viabilidade técnica da realização da reação de esterificação de ácidos graxos em colunas de destilação reativa (Steneigeweg & Gmehling (2003), Omota *et al.* (2003); Dimian *et al.* (2004, 2009); Kiss *et al.* (2006, 2008, 2012); Kiss (2011)). Com relação à etapa de hidrólise, não foram encontrados na literatura trabalhos que a utilizam em colunas de destilação reativa. Tal fato pode ser explicado pela inviabilidade técnica de tal reação neste tipo de equipamento.

A reação química de hidrólise não é favorecida pela mudança da fase líquida para a fase vapor dos componentes no meio reacional uma vez que os produtos não apresentam volatilidade superior à água, que é um reagente. Assim, não há o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos, ou seja, esta reação específica não é viável por meio da coluna destilação reativa.

Dessa maneira, este trabalho tem o objetivo de simular a produção de biodiesel por um processo multi-etapas de hidrólise e esterificação. A reação de hidrólise foi realizada em um reator do tipo PBR, enquanto a etapa de esterificação foi conduzida em uma coluna de destilação reativa. Em ambos os casos, análises de sensibilidade de parâmetros de projeto e operação são realizadas com o intuito de otimizar a operação de cada uma das etapas.

O restante do texto está estruturado da seguinte maneira: no Capítulo 2 é apresentado a Revisão Bibliográfica que aborda aspectos gerais e técnicos sobre o tema, com destaque para a destilação reativa e o recente processo da hidroesterificação; no Capítulo 3 é mostrada a formulação matemática utilizada nas simulações, inicialmente para o reator tubular (etapa de hidrólise) e posteriormente para a coluna de destilação reativa (etapa de esterificação), foco central desta tese. Por fim, é detalhada a modelagem termodinâmica empregada neste estudo; no Capítulo 4 são apresentados os resultados das simulações realizadas, igualmente separados por etapas, com os devidos comentários e no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões desta tese seguida de sugestões para trabalhos futuros.

Durante o desenvolvimento desta tese foram publicados/submetidos os seguintes trabalhos:

Machado, G. D. ; Aranda, D. A. G. ; Castier, Marcelo ; Cabral, V. F. ; Cardozo-Filho, L. Computer Simulation of Fatty Acid Esterification in Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 10176-10184, 2011.

Machado, G. D. ; Aranda, D. A. G.; Voll, F. A. P.; Santos, J. C. O. ; Berezuk, M. E. Cabral, V. F.; Cardozo-Filho, L. Simulação Computacional da Produção de Biodiesel Etílico de Óleo de Soja por Esterificação em Coluna de Destilação Reativa. In: VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBtermo), 2011, Salvador/BA.

Machado, G. D. ; Aranda, D. A. G. ; Cabral, V. F. ; Cardozo-Filho, L. ; Voll, F. A. P. ; Mazzer, H. R. ; Santos, J. C. O. ; Berezuk, M. E. . Produção de Biodiesel por Esterificação em

Coluna de Destilação Reativa: Modelagem Matemática. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu/PR.

Machado, G. D.; Aranda, D. A. G.; Castier, M.; Cabral, V. F.; Cardozo-Filho, L. Computer Simulation of Fatty Acid Esterification in Reactive Distillation Columns. Bioresource Technology, (submetido) BITE-D-10-03588, 2010.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão apresentada a seguir, inicia-se com um breve relato do papel do biodiesel na matriz energética brasileira. A seguir, os métodos atualmente estudados para produção deste biocombustível são expostos.

Na continuidade da revisão, é enfatizado o conceito da coluna de destilação reativa e a possibilidade da sua utilização como processo alternativo para a produção do biodiesel. São comentados os trabalhos da literatura que empregam as técnicas de simulação computacional para processos em colunas de destilação reativa.

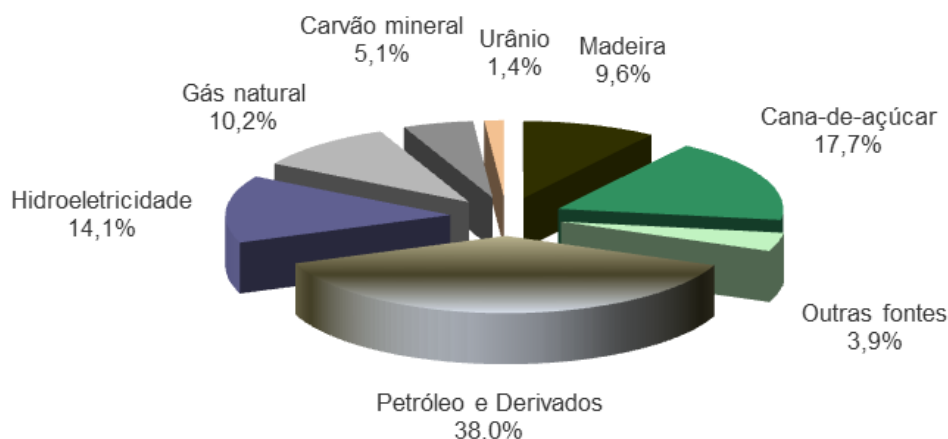
Por fim, são apresentados estudos experimentais da literatura com detalhamento para as reações de esterificação e hidroesterificação.

### 2.1 – A Matriz Energética brasileira e o Biodiesel

No Brasil, da mesma forma que no restante do mundo, existe dependência na matriz energética por combustíveis fósseis. Atualmente os apelos ambientais na redução da queima destes têm levado à busca por fontes renováveis de energia com menor impacto ambiental (Madras *et al.*, 2004).

Mesmo assim, o Brasil é um dos países do mundo com maior índice de recursos renováveis em sua matriz energética, com a porcentagem de consumo de combustíveis limpos em torno de 45,4% em 2010. No mundo este valor médio é em torno de apenas 13%, enquanto que para os maiores consumidores de energia no mundo, destacadamente países considerados ricos, este número não chega a 7,6% (MME – EPE, 2011). Esta considerável diferença se deve em grande parte ao sucesso alcançado pela inserção do etanol e o biodiesel à matriz energética veicular brasileira.

Uma tendência da matriz energética brasileira pode ser observada na Figura 2.1. Nota-se que apesar do destaque obtido nas fontes de energia renováveis, ainda há espaço para maiores avanços, pois a matriz de petróleo e derivados permanece como maior componente, com participação superior à terça parte (38,0%).



**Figura 2.1:** Matriz energética geral do Brasil (Adaptado de MME – EPE, 2011).

Segundo dados da ANP, o óleo diesel, derivado do petróleo, é o principal combustível da matriz energética veicular brasileira representando aproximadamente 50% destes combustíveis consumidos no país. Deve-se destacar ainda que o parque industrial brasileiro encontra-se aquém das necessidades de consumo, precisando ainda importar óleo diesel para atender a demanda nacional.

O biodiesel, desta forma, surge como um substituto muito promissor para o diesel derivado do petróleo, combustível base da matriz veicular brasileira. Dentre as diversas fontes de energias renováveis atualmente utilizadas e investigadas, o biodiesel destaca-se no cenário mundial no atendimento ao desenvolvimento sustentável (Ma e Hanna, 1999; Dermibras, 2006).

O biodiesel foi incorporado na matriz energética brasileira através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e é definido como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentação para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. A Lei 11.097 estabelece que a partir de janeiro de 2008, é obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo. Na Figura 2.2 é apresentado o cronograma inicial para a implementação do biodiesel à matriz energética brasileira de forma gradual.



**Figura 2.2:** Cronograma oficial do Programa Brasileiro de Biodiesel (Adaptado de Portal Wolkswagen, 2009).

Contudo, devido aos bons resultados obtidos pelos pesquisadores em testes veiculares no país, o cronograma oficial de implementação do biodiesel na frota veicular brasileira foi antecipado. Em 1º de julho de 2009 foi autorizada a inserção de 4% de biodiesel no diesel comercializado (B4) e em 1º de janeiro de 2010 a mesma mistura foi aumentada para 5% (B5).

A ação antecipa em três anos a meta do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e, para a União Brasileira do Biodiesel (Ubraio), o Brasil é capaz de aumentar em 1% a mistura todo o ano. A expectativa é atingir até 20% do biocombustível nas regiões metropolitanas até 2015 (ANP, 2011).

Os benefícios de tal incremento já surtem efeito. Segundo dados estatísticos da ANP, em 2008 o país importava 14,34% de diesel combustível para atender a demanda, enquanto que no ano de 2009 apenas 8,28% do total de óleo diesel consumido no país foi importado; uma redução de 60% de importação deste combustível pelo incremento de biodiesel no “blend” comercializado.

## 2.2 – O Biodiesel

O biodiesel, quimicamente, é o produto da reação de um triglicerídeo ou ácido graxo (óleo vegetal ou gordura animal) e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) denominado ésteres de ácidos graxos. A definição mais usualmente aplicada à palavra biodiesel é a de um combustível biodegradável, produzido a partir de fontes naturais e renováveis, podendo ser

usado como combustível de motores diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (Demirbas, 2006; Tapanes *et al.*, 2008).

A Lei nº 11.097/2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, definiu biodiesel como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (D.O.U., 2005).

A Resolução ANP nº 42 de 24/11/2004 delineou a definição contida na lei, como sendo um “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” e estabeleceu as normas e especificações do biocombustível, de forma a garantir que suas características físico-químicas sejam semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo, mesmo que parcialmente (D.O.U., 2004).

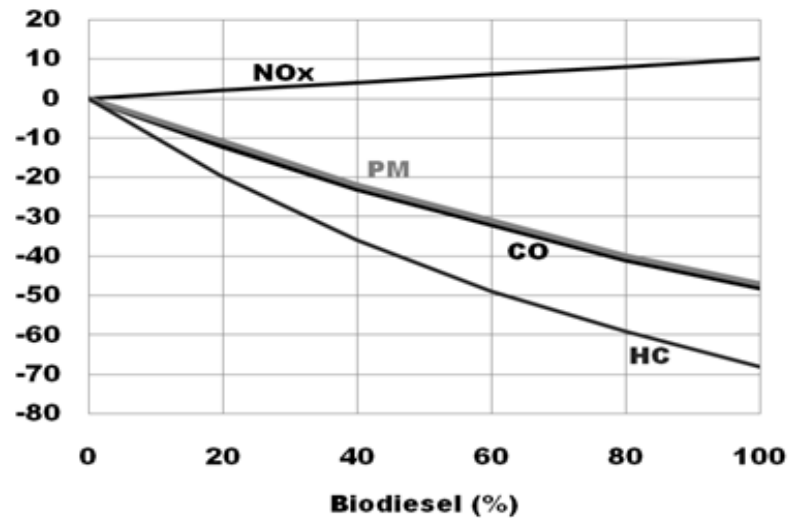
Na definição americana, segundo a National Biodiesel Board-NBB, o biodiesel é um mono-alquil-éster de cadeia longa de ácidos graxos, derivado de óleos (Biodiesel.org, 2010) vegetais ou gorduras animais em conformidade com as especificações ASTM D6751 para uso em motores diesel. (G.T.I., 2003).

A Lei Diretiva 2003/30CE, do Parlamento Europeu, definiu o Biodiesel como um éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível (EBB-EU.org, 2003).

Produzido de fontes renováveis, o biodiesel é um potencial substituto do diesel de petróleo, é biodegradável e com efeitos benéficos para o meio ambiente, como redução da emissão CO<sub>2</sub> (Madras *et al.*, 2004; Valliyappan *et al.*, 2008). Em blendas com o diesel, há um aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), com redução de emissões de material particulado (PM), hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO) (WANG *et al.*, 2000; Szybist *et al.*, 2005; Leung *et al.*, 2006; Hribernik & Kegl, 2007; Zhang e Boehman, 2007).

De acordo com Szybist *et al.* (2005), o aumento nas emissões de NO<sub>x</sub> se deve a questões de queima no motor. Por outro lado, Zhang e Boehman (2007), em seus estudos sobre impactos do NO<sub>x</sub> utilizando biodiesel, argumentam que esse aumento não pode ser explicado simplesmente pelo efeito de injeção, devendo existir outros mecanismos envolvidos que respondam por este aumento. Na Figura 2.3 são apresentados os dados de emissão de

gases provenientes da queima de biodiesel, evidenciando os percentuais de níveis de redução de emissões.

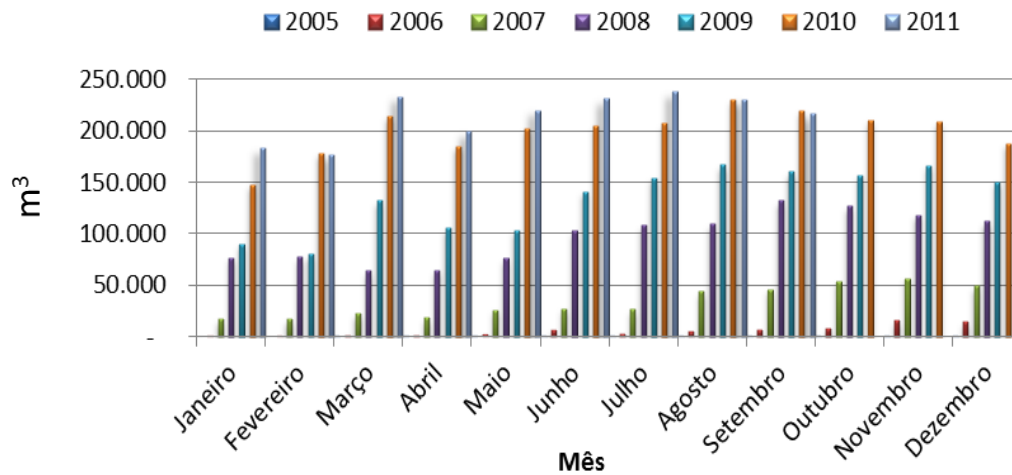


**Figura 2.3:** Variação das emissões de gases pela inserção de biodiesel ao diesel de petróleo para diferentes misturas. (Adaptado de Innocentini, 2007).

Apesar do aumento das emissões de  $\text{NO}_x$ , as reduções de PM, CO e HC são significativas. Desta forma, o biodiesel atende os preceitos de sustentabilidade, ou seja, ambientalmente correto, com redução de emissões de gases; economicamente atrativo por promover a redução da dependência do petróleo na matriz energética; e socialmente benéfico por poder ser ferramenta governamental para a inclusão social.

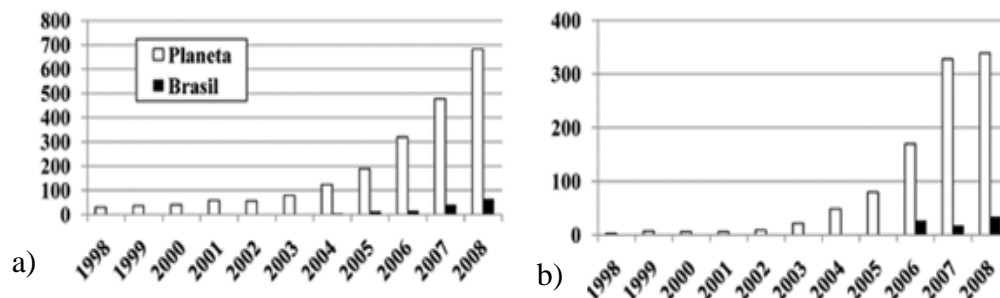
No Brasil, como pode ser observado na Figura 2.4, a produção de biodiesel tem ao longo dos anos batido recordes de produção com tendências de alta, impulsionados pela disponibilidade de matéria-prima (óleo de soja), e principalmente pelas crescentes percentagens adicionadas de forma obrigatória ao diesel comercializado, como comentado anteriormente.





**Figura 2.4:** Evolução anual da produção mensal de biodiesel no Brasil (Adaptado de ANP, 2011).

No mundo, também é grande o interesse no estudo das aplicações e produção do biodiesel. Na Figura 2.5 é apresentado o crescente o número de artigos e patentes relacionados ao uso e produção deste biocombustível.



**Figura 2.5:** (a) Publicação de artigos e, (b) registro de patentes relacionados ao biodiesel no Brasil e no mundo (Adaptado de Quintella *et al.*, 2009).

Os dados apresentados na Figura 2.5 mostram que houve crescimento quase que exponencial de produções técnicas. Segundo relatório semestral divulgado pelo Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, somente no segundo semestre de 2008 foram registradas 285 patentes relacionadas à produção de biodiesel. Considerando o ano de 2008, o total geral foi de 515 patentes. Deste total, a China é o país que mais investe em tecnologias relacionadas ao biodiesel com 117 patentes registradas. No mesmo período o Brasil anotou 36 patentes, ficando em 5º lugar no cenário mundial, ficando atrás ainda apenas dos Estados Unidos, Japão e União Européia.

### 2.2.1 – Matérias-primas

Uma ampla gama de tipos de matérias-primas pode ser usada na produção de ésteres de biodiesel, como: óleos vegetais, ácidos graxos em borras, gordura animal e óleos e gorduras residuais. Na Tabela 2.6, pode-se observar os tipos de óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel, com seus respectivos ácidos graxos constituintes:

**Tabela 2.6:** Composição de ácidos graxos constituintes de alguns óleos vegetais (Demirbas, 2006; Leão, 2009).

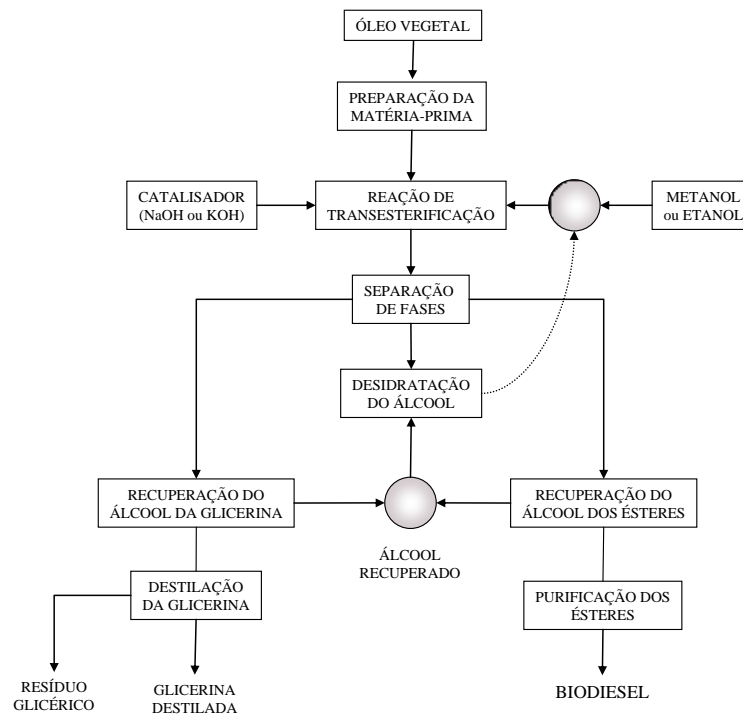
Óleo	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	outros
Algodão	28,7	0,0	0,9	13,0	57,4	0,0	0,0
Papoula	12,6	0,1	4,0	22,3	60,2	0,5	0,0
Colza	3,5	0,0	0,9	64,1	22,3	8,2	0,0
Cártamo	7,3	0,0	1,9	13,6	77,2	0,0	0,0
Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0,0	0,0
Sésamo	13,1	0,0	3,9	52,8	30,2	0,0	0,0
Linhaça	5,1	0,3	2,5	18,9	18,1	55,1	0,0
Trigo	20,6	1,0	1,1	16,6	56,0	2,9	1,8
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Milho	11,8	0,0	2,0	24,8	61,3	0,0	0,3
Mamona	1,1	0,0	3,1	4,9	1,3	0,0	89,6
Sebo	23,3	0,1	19,3	42,4	2,9	0,9	2,9
Soja	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0,0
Laurel	25,9	0,3	3,1	10,8	11,3	17,6	31,0
Amendoin	11,4	0,0	2,4	48,3	32,0	0,9	4,0
Avelã	4,9	0,2	2,6	83,6	8,5	0,2	0,0
Noz	7,2	0,2	1,9	18,5	56,0	16,2	0,0
Amêndoa	6,5	0,5	1,4	70,7	20,0	0,0	0,9
Azeitona	5,0	0,3	1,6	74,7	17,6	0,0	0,8
Côco	7,8	0,1	3,0	4,4	0,8	0,0	65,7
Andiroba	28,1	0,0	8,7	49,1	11,1	1,4	1,7
Pinhão Manso	14,3	1,3	5,1	41,1	38,1	0,1	0,0

Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. No óleo de soja, os ácidos graxos predominantes são os ácidos linoléico (18:2), oléico (18:1) e palmítico (16:0). O ácido láurico (12:0) é majoritariamente encontrado no óleo de babaçu, enquanto no sebo bovino, o ácido esteárico (18:0) é predominante (Leão, 2009).

### 2.3 – Processos de produção de Biodiesel

As tecnologias de fabricação mais comuns de biodiesel empregam catalisadores homogêneos em batelada ou processos contínuos nos quais as etapas de reação química e separação dos produtos possuem diversos gargalos. O panorama da literatura revela vários processos de biodiesel atualmente em uso seja em escala piloto ou mesmo em escala industrial:

**Processos em batelada:** Permitem uma melhor flexibilidade com relação à composição da matéria-prima. Este processo é atualmente, a rota predominante de produção de biodiesel pela reação de transesterificação. Os triglicerídeos provenientes de óleos vegetais reagem com metanol, utilizando como catalisador homogêneo alcalino NaOH ou KOH. O fluxograma básico deste processo está descrito na Figura 2.6.

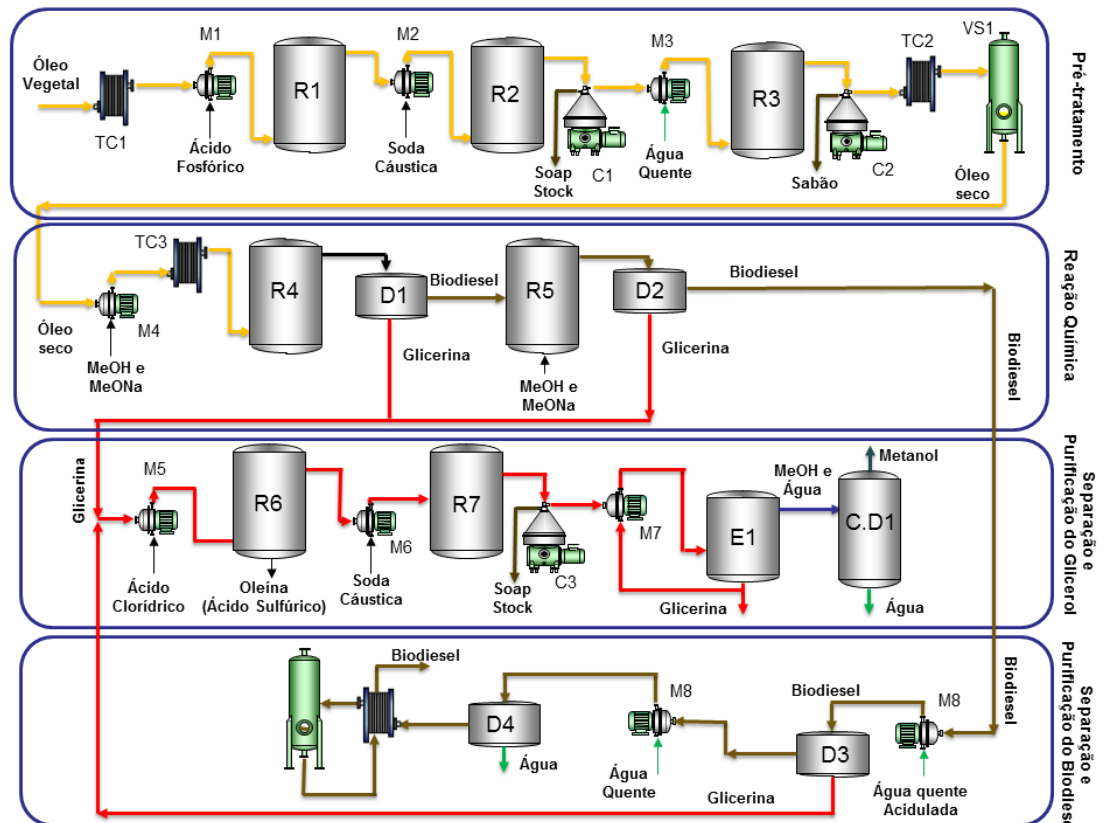


**Figura 2.6:** Fluxograma geral de produção de biodiesel por transesterificação com catálise homogênea alcalina (Adaptado de Fukuda *et al.*, 2001).

De acordo com Kiss *et al.* (2006), Hanna *et al.* (2005); e Lotero *et al.* (2005) o método de produção que utiliza a transesterificação de óleos vegetais apresenta diversos inconvenientes como risco de manuseio, o catalisador é corrosivo aos equipamentos, carece de neutralização posterior com ácido; forma sabões em presença de ácidos graxos livres,

exigindo assim a necessidade de que a matéria prima seja de elevado grau de pureza em triglicerídeos, encarecendo portanto o processo; onera o fluxograma de processo pela dificuldade de separação dos produtos em várias etapas consecutivas; operação não contínua com restrição da produção.

Na Figura 2.7, é apresentado um fluxograma industrial mais detalhado do processo convencional de produção de biodiesel por transesterificação.



**Figura 2.7:** Fluxograma detalhado de produção de biodiesel por transesterificação com catálise homogênea alcalina (Dedini/Ballestra, 2010; Crown Iron, 2010; Encarnação, 2008).  
 Legenda - R: reator, TC: trocador de calor, D: decantador, M: misturador, VS: secador à vácuo e C.D: coluna de destilação.

Como visto na figura acima, o processo atual de obtenção de biodiesel é consideravelmente robusto e conta com diversas etapas como pré-tratamento da matéria-prima, reação química e a separação e purificação da fases ricas em biodiesel (leve) e glicerina (pesada).

**Processos contínuos:** Combinam reações de esterificação e trans-esterificação, permitindo maior produtividade. No entanto, a maioria destes processos possuem a

desvantagem do uso de catalisadores homogêneos apesar do surgimento de catalisadores sólidos na última década (Dale, 2003; Kiss *et al*; 2006; Yan *et al*; 2010). Vários processos de destilação reativa foram relatados (He *et al*, 2005, 2006; Kiss *et al*, 2006), juntamente com o processo ESTERFIP-H desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (Bournay *et al*, 2005).. Este último utiliza um catalisador sólido com base em zinco e óxidos de alumínio, requerendo altas temperaturas (210-250 ° C) e pressões (30-50 bar).

**Processos supercríticos:** Foram desenvolvidos para resolver o problema de miscibilidade do óleo com o álcool que dificulta a cinética da reação de transesterificação, bem como para tirar vantagem de não usar um catalisador no processo. As condições de funcionamento são severas ( $T > 240$  ° C,  $P > 80$  bar) e, portanto, necessitam de equipamentos especiais (Cao *et al*, 2005; He *et al*, 2007; Gomez-Castro *et al*, 2011). Kusdiana e Saka (2001) e Demirbas (2006) apresentaram os primeiros estudos em relação à transesterificação não catalítica de óleos vegetais utilizando metanol supercrítico em modo batelada, obtendo conversões completas na temperatura de 350 °C, pressão de 19 MPa, com razão molar óleo:álcool de 1:42, e em tempos de reação na ordem de 2 a 4 minutos. Silva (2009) baseou seus estudos na transesterificação não catalítica de óleo de soja em etanol com a adição de CO<sub>2</sub> supercrítico, com conversões em biodiesel superiores a 70%. Lee & Saka (2010) enfatizam o potencial não-catalítico dos processos supercríticos e revisam o estado atual e desafios. Tais estudos supercríticos contribuíram grandemente no que diz respeito à degradação térmica do biodiesel. Imahara *et al*. (2008) e Shin *et al*. (2011) verificaram que a degradação térmica está relacionada ao tamanho da molécula do éster bem como com o número de insaturações (ligações duplas) na cadeia do mesmo. No estudo de Imahara *et al*. (2008), que trabalharam com uma mistura de ésteres com alto índice de insaturações, a perda de massa teve início na temperatura de 270 °C, enquanto que no trabalho de Shin *et al*. (2011) a degradação térmica dos ésteres iniciou-se em 325 °C a partir de moléculas saturadas.

**Processos enzimáticos:** Apresenta a vantagem de baixo consumo de energia, uma vez que a reação é realizada em condições brandas (temperaturas de 50-55 ° C e sob pressão atmosférica (Lai *et al*, 2005; Su *et al*, 2007, 2009; Chen *et al* 2008; Dussan *et al*., 2010). No entanto, devido aos rendimentos mais baixos e tempos de reação relativamente longos os processos enzimáticos ainda não podem competir com outros processos industriais (van Gerpen, 2005; Demirbas, 2008).

**Processos com destilação reativa:** são baseados nas reações de esterificação ou mesmo transesterificação, realizado na presença de catalisadores líquidos ou sólidos, em

unidades integradas, tais como: coluna de destilação reativa e coluna de absorção reativa para a reação de esterificação ou extração reativa para a reação de transesterificação. Os dois primeiros tipos de processos são o objeto principal desta tese, e, portanto, descrito em mais detalhes na sequência deste capítulo.

**Processos multi-etapas:** Os triglicerídeos são inicialmente hidrolisados a ácidos graxos e esterificados posteriormente para a produção de biodiesel a ésteres graxos de biodiesel (Kusdiana e Saka, 2004; Minami e Saka, 2006). Estes processos estão agora muito atraentes e ganham destaque no mercado devido a algumas vantagens: glicerol de alta pureza é obtido como subproduto da etapa de hidrólise, e a etapa de esterificação pode ser realizada usando catalisadores ácidos sólidos (Kiss *et al*, 2008;. Kiss, 2009). O uso de catalisadores sólidos evita a neutralização e etapas de lavagem, levando a um processo mais simples e mais eficiente. Além disso, quando as matérias-primas consistem principalmente de ácidos graxos, apenas a etapa de esterificação é necessária. Este tipo de processo, bem como o processo de destilação reativa, faz parte do objetivo deste trabalho, sendo detalhado com maior enfoque a seguir.

**Processos de hydro-pirólise:** Empregam uma rota química fundamentalmente diferente em comparação com os métodos de fabricação descrito anteriormente. Triglicerídeos são convertidos em combustível por hidrogenação seguida de pirólise. A principal diferença é que o produto de combustível (biodiesel de segunda geração) é uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa em vez de os ésteres graxos de biodiesel convencionais (Snare *et al*, 2009). Considerando essa diferença de composição química, o nome correto para este produto de combustível deveria ser “green-diesel” (diesel verde) e não biodiesel. O processo é conhecido como NExBTL (biomassa para líquido) e foi inventado pela empresa Finnish Neste Oil (Maki-Arvela *et al*, 2008; Snare *et al*, 2009). Embora tenha vantagens claras, este processo requer um equipamento mais complexo e carece da disponibilidade de uma fonte de hidrogênio de baixo custo.

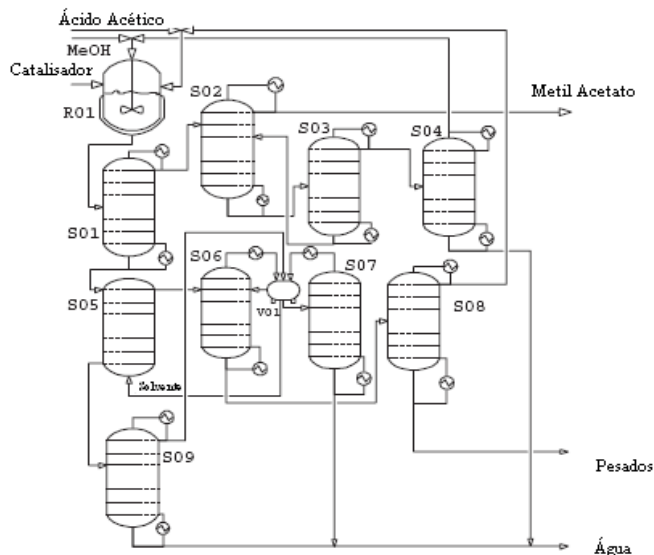
## 2.4 – Separações reativas

A Destilação Reativa é uma operação híbrida que combina a reação química e a separação física. As primeiras patentes para este processo surgiram na década de 1920, ver Backhaus (1921); contudo, pouco se desenvolveu antes da década de 1980 (Malone & Doherty, 2000; Agreda & Partin, 1984) quando a destilação reativa ganhou maior atenção

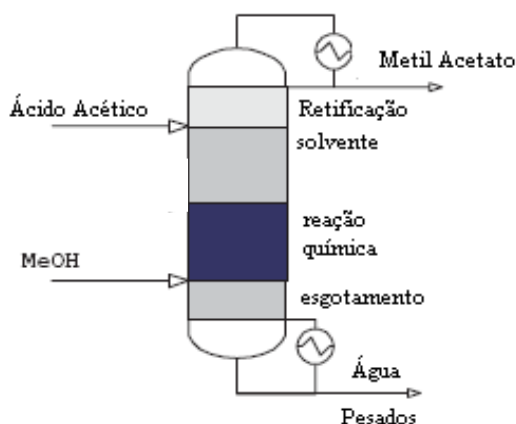
como um processo alternativo que poderia ser utilizado ao invés da convencional seqüência reação química-destilação.

Como pré-requisitos para sua aplicabilidade, as seguintes interações complexas entre a reação química de separação que dificultam o planejamento e controle de colunas de destilação reativa devem ser evitadas ou minimizadas: formação de equilíbrios entre as fases líquido – líquido – vapor (LLV), difícil transferência de massa entre as fases líquido e vapor (LV), lenta difusão no interior do catalisador e baixa velocidade da cinética química (Almeida-Rivera, 2005). No entanto, a destilação reativa, quando minimizadas as interações complexas vistas, pode trazer grandes benefícios industriais.

A síntese de metil acetato pela Eastman-Chemicals via processo da destilação reativa é considerada como um caso exemplar desta operação baseada na integração de processos. Usando este caso pode-se avaliar qualitativamente o valor inerente desta estratégia de transformação. De acordo com Stankiewicz & Moulijn (2002), os custos de processo foram substancialmente reduzidos (~ 80%) pela eliminação das unidades, bem como a possibilidade de integração de calor. Usando este procedimento de integração ao processo convencional (Figura 2.8), composto de 11 diferentes etapas e envolvendo 28 equipamentos, foi possível substituição por apenas uma coluna de destilação reativa altamente integrada (Figura 2.9).



**Figura 2.8:** Representação esquemática do processo convencional de síntese do metil acetato. Legenda: R01: reator; S01: misturador; S02: destilação extrativa; S03: recuperação de solvente; S04: recuperação de metanol (MeOH); S05: extrator; S06: coluna azeotrópica; S07- S09: colunas de flash; S08: coluna de cor; V01: decantador.



**Figura 2.9:** Representação esquemática do processo integrado de produção de metil acetato por coluna de destilação reativa.

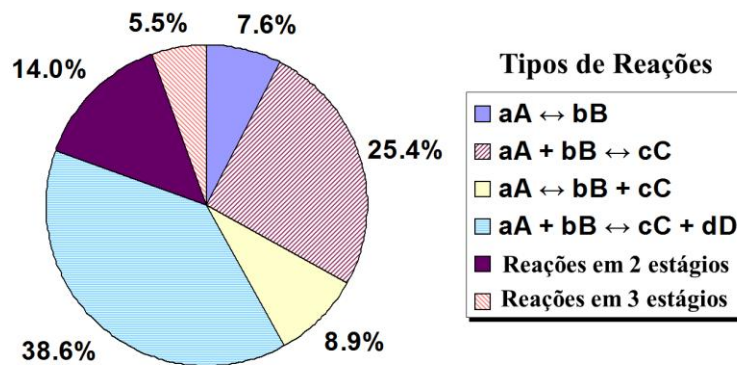
A maioria dos processos químicos envolvem operações de reação química e separação dos produtos que normalmente são realizadas em diferentes equipamentos (reator agitado-tanque contínuo (CSTR), plug-flow reactor (PFR), reator de batelada, coluna de destilação) operados sob uma ampla variedade de condições (Luyben e Yu, 2008). As recentes considerações econômicas e ambientais têm incentivado a indústria a se concentrar em tecnologias baseadas em processos de intensificação (Harvey *et al.*, 2003;. Chen *et al.*, 2010;. Qiu *et al.*, 2010).

As separações reativas combinam convenientemente reação e separação em uma única unidade, o que permite a produção e remoção simultânea de produtos, melhorando assim a produtividade e seletividade, reduzindo o uso de energia, eliminando a necessidade de solventes e levando a intensificação, de alta eficiência dos sistemas com atributos da engenharia “verde” (Malone *et al.*, 2003). Alguns desses benefícios são realizados utilizando-se a reação química para melhorar o processo de separação (por exemplo azeótropos superação, retirando contaminantes do meio reacional), enquanto outros são realizados por meio de separação para melhorar as reações (por exemplo, aumentar as taxas de reação, superar limitações ao equilíbrio, melhorar a seletividade) – a melhor performance sendo alcançada quando os dois aspectos são importantes (Malone *et al.*, 2003;. Harmsen, 2007, 2010).



Como ambas as operações acontecem simultaneamente na mesma unidade, deve haver uma correspondência adequada entre as temperaturas e pressões necessárias para a reação química e a separação dos produtos (Noeres *et al*, 2003.) Se não houver sobreposição significativa das condições de operação de reação e separação, então a combinação de reação e separação não é possível (por exemplo, uma reação de alta pressão não pode ser combinada com uma destilação de vácuo).

Destilação reativa é normalmente aplicada às reações de equilíbrio, como esterificação, eterificação, alquilação e hidrólise. Surpreendentemente, mais de 1100 artigos e 800 patentes americanas sobre destilação reativa foram publicados durante os últimos 40 anos, cobrindo no total mais de 235 sistemas de reação (Luyben e Yu, 2008). A Figura 2.10 fornece uma visão prática destes sistemas classificados em vários tipos de reação (Luyben e Yu, 2008).



**Figura 2.10:** Tipos de reações usadas na destilação reativa. (Adaptado de Luyben e Yu, 2008).

Taylor & Krishna (2000) publicaram uma extensa revisão bibliográfica na qual são citados mais de 300 trabalhos. Estes autores abordaram aspectos termodinâmicos, de modelagem e de simulação de colunas de destilação reativa, bem como relativos ao projeto de separadores reativos (análise de catalisadores, considerações práticas, etc.),

Com perspectivas na aplicação industrial, Stankiewicz (2003) enumera os seguintes processos, como potenciais candidatos à tecnologia da destilação reativa:

- (i) Decomposição de éteres à olefinas de elevada pureza;
- (ii) Dimerização;

- (iii) Alquilação de aromáticos e alifáticos (por exemplo, etilbenzeno proveniente de etileno e benzeno, cumeno formado por propileno e benzeno);
- (iv) Hidroisomerização;
- (v) Hidrólise;
- (vi) Desidratação de éteres de álcoois;
- (vii) Desidrogenação oxidativa;
- (viii) Carbonilação (por exemplo, n-butanol a partir de propileno e gases de síntese)
- (ix) Reações químicas C1 (por exemplo, formaldeído éter dimetílico gerado de formaldeído e metanol).

A destilação reativa foi aplicada no passado a diferentes reações de esterificação, esterificações e reações de hidrólise de ésteres. Principalmente, a síntese e hidrólise de acetato de metila têm sido investigadas extensivamente, e agora serve como um sistema modelo para processos de destilação reativa.

Para informações mais detalhadas sobre separações reativas, sugere-se a leitura de vários livros e artigos de revisão publicados recentemente cobrindo uma grande variedade de temas como a síntese de processo, projeto conceitual, controle, otimização, operação e aplicações industriais (Stankiewicz, 2003; Schoenmakers e Bessling, 2003; Noeres *et al*, 2003;. Sundmacher e Kienle, 2003; Sundmacher *et al*, 2005;. Luyben e Yu, 2008; Harmsen, 2007, 2010).

A produção de biodiesel com base em reações de esterificação ou transesterificação podem ser realizadas na presença de catalisadores líquidos ou sólidos, em unidades integradas, tais como: destilação reativa, absorção reativa ou extração reativa. A Tabela 2.2 fornece uma visão geral da literatura sobre separações reativas para biodiesel.

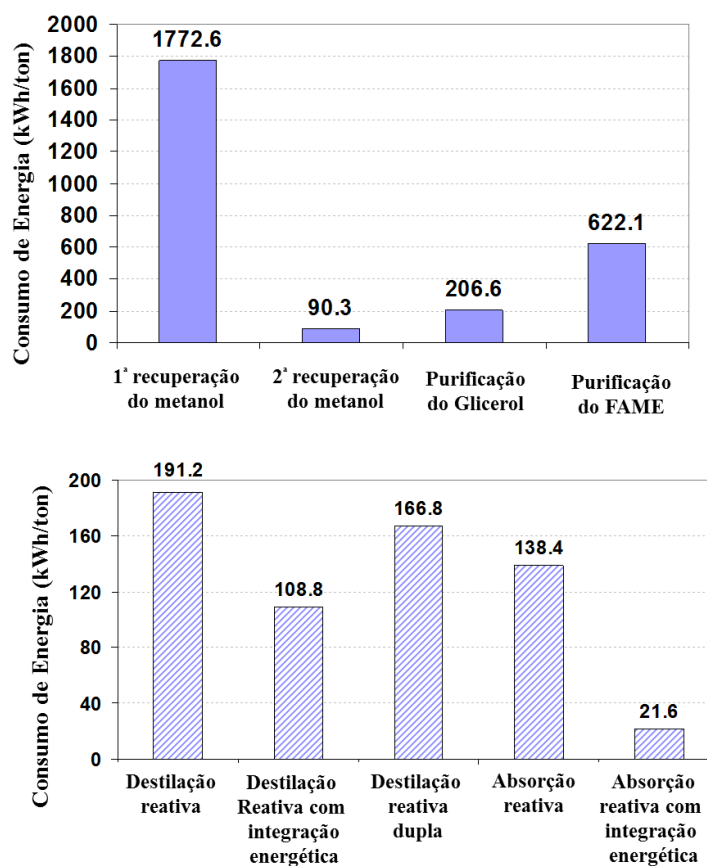
**Tabela 2.2:** Separação reativa para a produção de biodiesel (visão geral da literatura).

<i>Processo</i>	<i>Tipo de Reação</i>	<i>Tipo de catalisador/ solvente</i>	<i>Referências</i>
<b>Destilação Reativa</b>	Transesterificação	Homogênea (NaOH, KOH)	He <i>et al.</i> (2005, 2006)
		Heterogênea (óxido de sódio, zircônia tungstanada, heteropolyacid)	Da Silva <i>et al.</i> (2010); Suwannakarn <i>et al.</i> (2009); Noshadi <i>et al.</i> (2011)
	Esterificação	Homogênea (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Cossio-Vargas <i>et al.</i> (2011)
		Heterogênea (resinas de troca iônica, mistura de óxidos de metal, ou zircônia sulfatada)	Omota <i>et al.</i> (2003); Dimian <i>et al.</i> (2004, 2009); Kiss <i>et al.</i> (2006, 2008, 2012); Kiss (2011); Gomez-Castro <i>et al.</i> , (2010); Hernandez <i>et al.</i> (2010); de Jong <i>et al.</i> (2010); Nghi and Demirel (2011);
<b>Absorção Reativa</b>	Esterificação	Heterogênea (mistura de óxidos de metal, ou zircônia sulfatada)	Kiss (2009); Bildea and Kiss (2011); Kiss and Bildea (2011)
<b>Extração Reativa</b>	Transesterificação	Homogênea (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH com ou sem lipase suportada)	Su <i>et al.</i> (2007, 2009); Kaul <i>et al.</i> (2010); Lim <i>et al.</i> (2010); Shuit <i>et al.</i> (2010); Dussan <i>et al.</i> , (2010); Kasim and Harvey (2011); Gu <i>et al.</i> (2011)
		Solventes utilizados: metil ou etil acetato, DMC, DEC, n-hexano, ou sem solvente (condições supercríticas)	

A destilação reativa foi utilizada tanto para as reações de esterificação e transesterificação catalisadas por catalisadores sólidos ou líquidos. No entanto, a absorção reativa foi usada apenas para a esterificação catalisada por ácidos sólidos, enquanto que a extração reativa foi apenas avaliada na transesterificação de óleos de sementes com catalisadores ácido / base homogêneos e solventes diversos.

A extração reativa, porém, não apresenta resultados otimistas. Tal processo gera produtos que devem ser retirados no fundo da coluna sem ocorrer a devida separação dos mesmos. Desta forma, o emprego da separação dos produtos não pode ser utilizada no sentido de se deslocar o equilíbrio da reação química.

Os benefícios da utilização da separação reativa podem ser expressos, entre outros, pelo uso de energia. A Figura 2.11 mostra uma comparação das exigências de energia para um processo de duas etapas convencionais com base em pré-tratamento dos ácidos graxos livres e transesterificação de triglicerídeos - utilizando-se catalisadores ácidos e básicos (Vlad *et al*, 2010). – em comparação a processos que utilizam a separação reativa, publicados recentemente (Kiss *et al*, 2008;. Dimian *et al*, 2009;. Kiss, 2009; 2011; Kiss e Bildea, 2011).



**Figura 2.11:** Consumo de energia comparativo entre o processo convencional (acima) e os processos de separação reativa (abaixo).

Os números muito expressivos, especialmente se levarmos em conta a necessidade da drástica redução do uso de energia na produção de biodiesel (Janulis, 2004). A energia específica dos processos de separação reativa é significativamente menor do que a etapa de purificação do FAME (éster metílico de ácidos graxos) sozinha no processo convencional.

### 2.4.1 – Catalisadores heterogêneos

A produção convencional de biodiesel ainda é dominada pelo uso de catalisadores homogêneos (principalmente NaOH e KOH), levando a agravantes econômicos e ambientais devido aos problemas associados à sua utilização. Nos últimos anos, houve um enorme interesse na utilização de catalisadores sólidos (heterogêneos) em vez da catálise convencional homogênea para a produção de biodiesel. Um catalisador sólido pode ser usado em um reator de leito fixo contínuo com melhor desempenho em comparação com CSTR. Além disso, os custos envolvidos em operações de separação do catalisador podem ser consideravelmente reduzidos. Catalisadores sólidos também são essenciais para o desenvolvimento de unidades que façam uso da separação reativa para a produção de biodiesel. Lotero *et al.* (2005, 2011) e Lee & Saka (2010) estudaram o uso de catalisadores sólidos na síntese de biodiesel, enquanto Refaat (2011) centrou-se sobre o uso de catalisadores de óxido sólido de metal, tais como: óxidos de metal alcalino-terrosos, óxidos de metais de transição, misturas de óxidos de metais e óxidos metálicos suportados. No Brasil, a pesquisa do uso do óxido de nióbio, material com considerável disponibilidade no país, mostra bons resultados, segundo Aranda *et al.* (2009). Claramente, estes catalisadores sólidos proporcionam novas oportunidades para a produção de biodiesel por processos de separação reativa, como a destilação reativa catalítica.

A transesterificação de triglicerídeos poderia ser executada na presença de alumino-silicatos como realtado por Mittelbach *et al.* (1995) que comparou a atividade de camadas de alumino-silicatos com ácido sulfúrico. No entanto, a atividade dos catalisadores sólidos foi menor e dependente das condições de funcionamento. Impregnação com ácido sulfúrico aumentou o desempenho dos catalisadores, a conversão de triglicerídeos completa é viável após 4 horas, a 220 °C e 52 bar. Ainda assim, a lixiviação comprometeu a reutilização destes catalisadores.

Kaita *et al.* (2002) utilizaram fosfato de alumínio com várias proporções de metal com o ácido fosfórico. Os autores afirmam boa atividade e seletividade, enquanto o catalisador parece ser estável. No entanto, altas temperaturas (200 °C) e um grande excesso de metanol ainda eram necessárias.

A literatura sobre a utilização de catalisador sólido para a esterificação de ácidos graxos é muito mais abundante. Resinas de troca iônica, como Amberlyst e Nafion mostraram-se eficazes (Chen *et al.*, 1999, Heidekum *et al.*, 1999), mas a dilatação foi o

principal problema associado ao uso de resinas orgânicas, pois controla a acessibilidade dos sítios ácidos e, portanto, a reatividade. Além disso, a maioria das resinas de troca iônica não são termicamente estável em altas temperaturas (Steinigeweg e Gmehling, 2003;. Kiss *et al*, 2006), fornecendo apenas taxas de reação limitada.

As zeólitas permitem adaptar as propriedades catalíticas, escolhendo a estrutura de cristal apropriado, tamanho dos poros, razão Si / Al e força ácida (Kiss *et al.*, 2006). No entanto, a transferência de massa pode impor restrições à taxa global do processo. Como consequência, somente as zeólitas de poros grandes provou ser bem sucedida (Corma *et al*, 1994). Ácidos “heteropoly”, classe de ácido composto de uma combinação particular de hidrogênio e oxigênio com certos metais e não-metais, suportado em peneiras moleculares, como a sílica MCM41 foram eficazes para a esterificação em fase gasosa (Verhoef *et al*, 1999; Mbaraka *et al*, 2003) em condições de operação relativamente suaves (110 ° C), levando à conversão de 95% de álcool. Recentemente, zircônia sulfatada provou a sua atividade por várias reações catalisado por ácidos (Yadav e Nair, 1999; Omota *et al*, 2003;. Kiss *et al*, 2006, 2008).

#### **2.4.2 – Modelagem de processos e simulação**

A modelagem e simulação de um processo de produção de biodiesel requer um número mínimo de propriedades (temperatura normal de ebulição, pressão e temperatura críticas, fatores acêntricos, a densidade de líquidos ou volume molar líquido, a capacidade calorífica do gás ideal, capacidade de calor líquido, calor de vaporização e pressão de vapor) para todas as espécies químicas: o óleo a ser alimentado (tipicamente uma mistura de triglicerídeos e ácidos graxos), metanol ou etanol como reagentes da transesterificação ou esterificação, dos produtos de reações intermediárias (diglicerídeos e monoglicerídeos), os subprodutos (glicerol e água) e o produto biodiesel principal (uma mistura de ésteres de ácidos graxos).

Ácidos graxos, metanol, etanol, glicerol e água são espécies químicas comuns, portanto, suas propriedades são acessíveis em bases de dados. Além disso, as propriedades térmicas e físicas de ésteres de ácidos graxos estão disponíveis no NIST TDE (<http://trc.nist.gov/tde.html>). Dependendo da composição de qualquer matéria-prima o óleo / gordura utilizados no processo de produção de biodiesel, há uma mistura associada de ésteres de ácidos graxos no produto biodiesel (Kiss, 2010). Portanto, uma das dificuldades na

modelagem estão associadas a representar a composição da mistura e o seu efeito no cálculo das propriedades físicas.

Nos estudos de caso apresentados a seguir, zirconia sulfatada foi considerada como catalisador ácido sólido (Kiss *et al*, 2008;. Dimian *et al*, 2009). A reação de esterificação é uma reação de segunda ordem reversível, com a taxa de reação dada por:

$$r = W(k_1 C_{\text{ácido}} C_{\text{álcool}} - k_{-1} C_{\text{éster}} C_{\text{água}}) \quad (2.1)$$

Onde  $k_1$  e  $k_{-1}$  são as constantes cinéticas para a reação direta (esterificação) e inversa (hidrólise),  $W$  é a quantidade de catalisador, e  $C_i$  são as concentrações molares dos componentes. Como a água é continuamente removido do sistema, a reação de hidrólise inversa é extremamente lenta, portanto, o segundo termo da taxa de reação pode ser negligenciado.

Zong *et al.* (2010) consideraram o óleo reagente como uma mistura de triglicerídeos. A mistura de triglicérides é composta de uma fração de glicerol e três fragmentos de ácidos graxos. Dados experimentais foram utilizados para correlacionar a contribuição de cada fragmento no calor de vaporização. Em princípio, o procedimento poderia ser aplicado a outras propriedades de interesse para o projeto de processos. No entanto, uma abordagem detalhada parece bastante difícil e não é realmente necessário na prática.

Siang *et al.* (2010) consideraram o óleo como uma mistura de triglicerídeos simples para estimar as propriedades críticas necessárias para cálculos termodinâmicos, enquanto a quantidade de triglicerídeos na mistura foi baseada na composição de ácidos graxos. Espinosa *et al.* (2002) e Ndiaye *et al.* (2006) construíram um pseudotriglicerídeo em que a relação entre  $\text{CH}_2$  e duplas ligações é semelhante à composição de ácidos graxos no óleo. As propriedades termodinâmicas desta molécula hipotética foram encontrados por métodos de contribuição de grupo. Em outra abordagem utilizada por Morad *et al.* (2000), as propriedades termodinâmicas foram encontradas com base na composição de ácidos graxos, mas o óleo é considerado como um pseudotriglicerídeo.

Na literatura de engenharia química, existem muitos métodos que podem prever as propriedades das espécies químicas com base na estrutura dada da molécula (Poling *et al*, 2004). Estes métodos podem, em princípio, ser aplicados para calcular as propriedades do óleo, embora nem todos os métodos sejam os mais adequados, devido à estrutura complexa dos triglicérides. O comportamento de fase do óleo, dos ácidos graxos e outros componentes é importante quando se deseja projetar ou simular processos de separação reativa. No entanto,

devido à falta de dados experimentais, o comportamento de fase é previsto por vários métodos de estimação (Kuramochi *et al.*, 2009).

Os métodos recomendados incluem os modelos de energia livre de Gibbs UNIFAC e UNIFAC-Dortmund para o equilíbrio líquido-vapor, bem como UNIFAC-LLE para a modelagem do equilíbrio líquido-líquido. Por exemplo, Dimian *et al.* (2004, 2009) e Kiss *et al.* (2006, 2008) utilizaram o software comercial AspenPlus<sup>®</sup> para a concepção de diferentes processos de separação reativa para a produção de biodiesel. As propriedades físicas necessárias para a simulação e os parâmetros de interação binária para o metanol, água, ácido graxo e éster utilizadas nas simulações foram retiradas do banco de dados do software Aspen Plus (AspenTech, 2010). Notavelmente, as propriedades físicas dos ácidos graxos e ésteres metílicos são bastante semelhantes. Pressão de vapor é talvez uma das propriedades mais importantes com um efeito crítico na modelagem de separações reativas.

Um exemplo típico das vantagens do processo da destilação reativa é apresentado no trabalho de Steinigeweg & Gmehling (2003) visando a produção de ésteres para a química fina. Estes autores propuseram um processo em escala piloto para a reação de esterificação do ácido decanóico com metanol com catálise heterogênea em uma coluna de destilação reativa. Como catalisador, empregaram resinas de troca iônica fortemente ácidas (Amberlyst 15) ao longo do setor reativo da coluna, o qual não pode exceder à temperatura de 120 °C. Além dos estudos experimentais, os autores executaram simulações computacionais pelo uso de software comercial (Aspen Plus<sup>®</sup>) para avaliar a importância de fatores operacionais e de projeto (razão de alimentação molar ácido graxo / álcool, razão de refluxo no condensador, pressão, tamanho do setor reativo). O processo proposto mostrou-se promissor para a produção de ésteres de ácidos graxos empregando o processo da destilação reativa obtendo altas conversões.

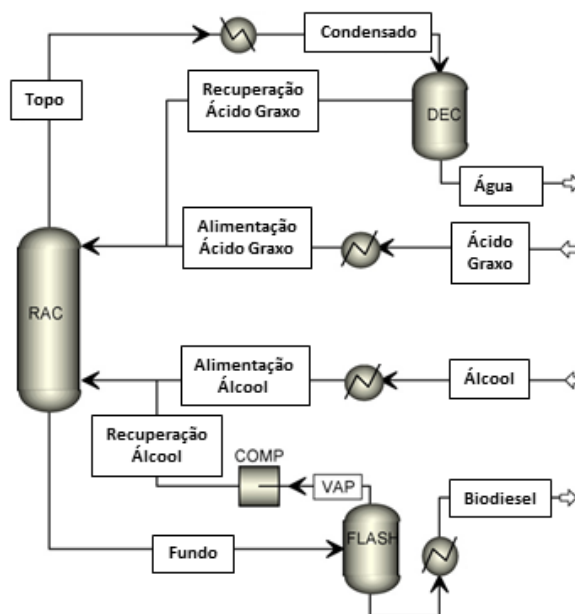
Chin *et al.* (2006) propuseram um modelo que considerava equilíbrio químico em cada estágio da coluna para a simulação computacional da reação de produção de biodiesel por esterificação de ácido palmítico com isopropanol em colunas de destilação reativa, obtendo conversões de 96% foram atingidas pelas simulações da metodologia proposta.

Kiss *et al.* (2006), investigaram experimentalmente a utilização de catálise heterogênea de óxidos metálicos como catalisadores no processo de esterificação em colunas de destilação reativa. Os autores verificaram uma boa aplicabilidade para tal catalisador na reação de esterificação de produção de ésteres de biodiesel, tendo sido a temperatura máxima



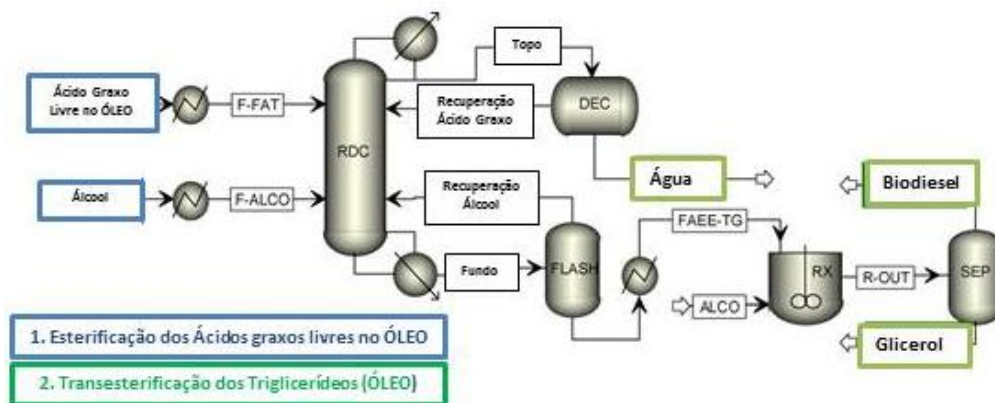
possível de operação igual a 160°C, superior aos 120°C da resina ácida utilizada por Gmehling & Steinigeweg (2003).

Dimian *et al.* (2009) avaliaram o processo de produção de biodiesel por destilação reativa, sugeriram que para se atingir a conversão completa em uma coluna de destilação reativa é necessário que se remova o máximo possível de água ao longo do setor reativo. Para tal, propuseram simulações computacionais, utilizando software comercial (Aspen Plus<sup>®</sup>), um processo de esterificação altamente integrado. Neste processo, o ácido láurico reage com metanol e o 2 – etilhexanol, com o mesmo catalisador utilizado por Kiss *et al.* (2006) (Zircônia Sulfatada). Através do fluxograma proposto, Figura 2.12, a pureza dos produtos alcançou níveis superiores a 99%, enquanto o reaproveitamento de reagentes foi otimizado ao longo da coluna. Neste trabalho, os autores sugeriram ainda a utilização da absorção reativa, nome dado ao processo em que o refeedor é eliminado da coluna de destilação reativa diminuindo consideravelmente os custos fixos e de operação do processo.



**Figura 2.12:** Representação esquemática do processo integrado de produção biodiesel (adaptado de Dimian *et al.* 2009) .

Kiss (2010) apresentou um processo de produção de biodiesel a partir de qualquer tipo de matéria graxa em duas etapas distintas. Uma etapa com a esterificação dos ácidos graxos livres presentes na matéria graxa (majoritariamente composta por triglicerídeos) é seguida pelo método convencional de produção de biodiesel por transesterificação descontínua. O fluxograma proposto é apresentado na Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Fluxograma do processo de produção de biodiesel pela sequência Esterificação - Transesterificação (adaptado de Kiss, 2010).

Gomez-Castro *et al.* (2010) simularam o processo de produção de biodiesel pelo software comercial (Aspen Plus<sup>®</sup>). Um processo de hidroesterificação em duas etapas distintas foi proposto. Na primeira etapa ocorre a reação de hidrólise em batelada entre o óleo (trioleína) com água enquanto que na segunda etapa ocorre a reação de esterificação entre os ácidos graxos (ácido oleico) e metanol supercrítico em uma coluna de destilação reativa Petlyuk, também conhecida como a coluna totalmente aclopada termicamente, que usa as interconexões líquido-vapor para conseguir a transferência de calor pelo contato direto das correntes. Este trabalho foi uma continuação ao trabalho feito por Barroso-Munoz *et al.* (2007), sendo que ambas simulações concluíram que tal procedimento pode oferecer redução no custo de utilidades pela integração energética do processo.

Simasatitkul *et al.* (2011) propuseram o uso de uma coluna de destilação reativa para a produção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja e metanol, catalisada por hidróxido de sódio. Os resultados das simulações mostraram que uma configuração adequada da coluna consiste em apenas três estágios reativos. Óleo de soja e metanol deve ser alimentado na coluna no primeiro estágio. As condições de funcionamento ideais foram na proporção molar de alimentação de metanol e de óleo de 4,5: 1, razão de refluxo no condensador de 3, e  $1,6 \times 10^7$  kJ / h de carga térmica no refeedor. O efeito dos parâmetros mais importantes de operação e de projeto sobre o desempenho da coluna também foi apresentado. No entanto, os produtos saem no fundo da coluna e o álcool em excesso no topo. Tal operação não viabiliza o uso de uma coluna de destilação reativa pois não desloca o equilíbrio da reação química pela evaporação de um dos produtos.

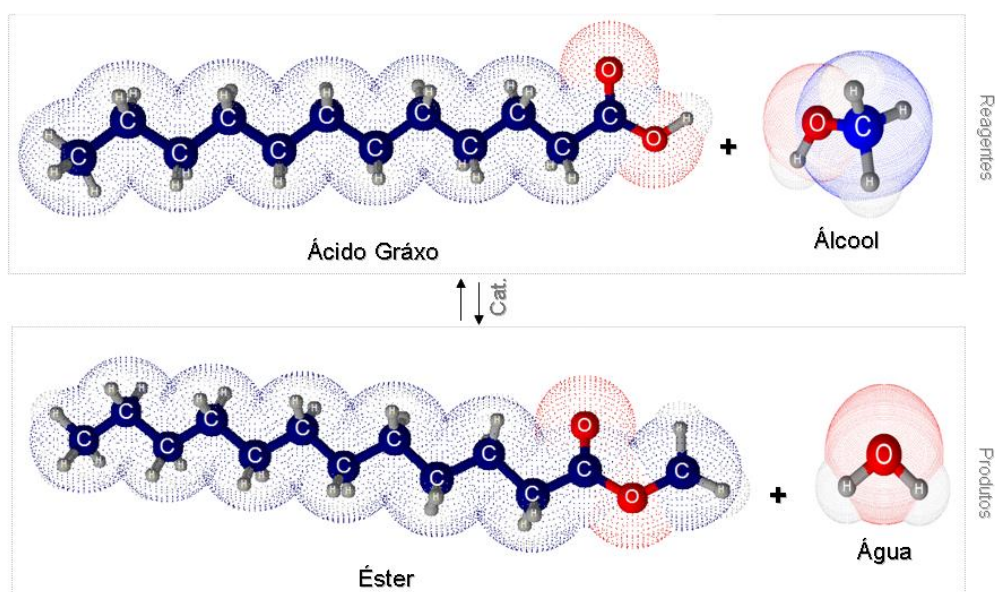
Kiss *et al.* (2006, 2008) e Kiss (2011) relataram o uso de catalisadores ácidos sólidos (por exemplo, zircônia sulfatada) aplicada em um processo de esterificação com base na

destilação reativa catalítica. As simulações de tal processo integrado foram feitas com o software comercial AspenPlus e segundo os autores foi capaz de deslocar o equilíbrio químico para no sentido da conversão completa e preservou a atividade de catalisador sólido removendo continuamente os produtos, levando a um menor investimento e custos operacionais (Kiss *et al*, 2006, 2008;. Kiss, 2010, 2011)

Simulações de um processo que usa a coluna de destilação reativa bastante semelhante foi proposto por Kiss (2010) para a produção de biodiesel a partir de bioetanol hidratado. Considera-se a integração de plantas de bioetanol e biodiesel, fazendo-se o uso de etanol anidro no processo de produção de biodiesel. No entanto, a produção de bioetanol anidro demanda muita energia, especialmente devido à destilação azeotrópica necessários para a produção de etanol puro. O uso de etanol hidratado na produção de biodiesel é preferível, mas inviável em processos convencionais devido às limitações de equilíbrio e questões econômicas causadas pelas etapas adicionais de processos.

## 2.5 – A Esterificação

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido gráxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto (Figura 2.14). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (Cardoso, 2008; Leão, 2009).



**Figura 2.14:** Mecanismo básico da reação de esterificação (ex: Produção de Metil Laurato).

Como comentado anteriormente, outra rota de emprego da esterificação reside num processo combinado de hidrólise inicial dos triglicerídeos para a produção de ácidos graxos e posterior emprego do processo de esterificação para produção do biodiesel (Aranda e Antunes, 2004).

Gonçalves (2007) estudou a esterificação de ácidos graxos com metanol sobre óxido de nióbio em pó (HY-340) como catalisador. Por meio de um reator descontínuo sob diferentes condições operacionais, conversões em metil ésteres acima de 84% foram alcançadas. Foram encontradas maiores reatividade para os ácidos graxos linoléico, oléico e láurico.

Leão (2009) fez um estudo da esterificação de ácidos graxos saturados utilizando como catalisador óxido de nióbio em pó em um reator autoclave batelada. A linha de tendência para a reatividade de ácidos graxos foi determinada na seguinte ordem decrescente de reatividade: palmítico > láurico > esteárico. Os valores de conversões à ésteres ficaram na faixa entre 73 e 84 %, com a utilização de etanol anidro e temperatura de 200°C.

A Escola da Química / UFRJ juntamente com a empresa Agropalma patentearam a produção de biodiesel por esterificação de resíduos do processo de refino do óleo de palma (Aranda & Antunes, 2004 e 2005), com baixo custo de produção. O catalisador utilizado neste processo é o óxido de nióbio. Esses ácidos graxos são esterificados com metanol e etanol e depois destilados a vácuo, gerando assim produto de elevada pureza.

Gomes (2009) estudou a reação de esterificação de ácidos graxos proveniente da hidrólise de óleo residual da indústria pesqueira para produção do mesmo combustível pela catálise heterogênea. Lima (2007) baseou sua dissertação no estudo do processo de hidroesterificação dos óleos de mamona e soja para a produção de biodiesel. Consideráveis valores de conversão de ácidos graxos livres, provenientes das reações de hidrólise dos óleos de mamona (82,3%) e de soja (84,3%), foram obtidos. Neste sentido, foi utilizada uma razão molar água / óleo igual a 5. Os ensaios experimentais foram conduzidos a 300°C com 20% do mesmo catalisador empregado por Gonçalves (2007). Nestes estudos o catalisador utilizado foi o óxido de nióbio.

## 2.6 – A Hidroesterificação

O processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) se insere neste contexto como uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel.

A hidrólise ácida favorece a completa transformação dos triacilglicerídeos, presentes em óleos de baixa acidez em ácidos graxos livres, que podem ser esterificados para forma ésteres (biodiesel), pelo processo de esterificação. Pode também ser realizada a partir de qualquer matéria-prima (óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras e até “soapstocks”), independente do teor de ácidos graxos livres e da umidade encontrados.

No Brasil existem pelo menos três fábricas que desenvolvem esse processo. Estas fábricas obtém cerca de 99% de conversão. A hidrólise aumenta a acidez da matéria-prima descartando a necessidade da remoção de ácidos graxos realizada no refino. Além disso, se este processo for realizado com gordura animal será formado glicerol de gordura animal (classe de alimento). O que é impossível de se obter no processo de transesterificação, na qual o glicerol é gerado na presença significativa de sais e de metanol.

Após a hidrólise o processo de esterificação pode ser realizado com os ácidos graxos formados. O glicerol não sofre qualquer alteração por parte de interações com o metanol ou com o biodiesel, uma vez que é removido ao final do processo de hidrólise. A esterificação gera então o biodiesel e como subproduto a água, que pode ser reutilizada no processo de hidrólise, fechando o ciclo (Figuras 2.15 e 2.16).

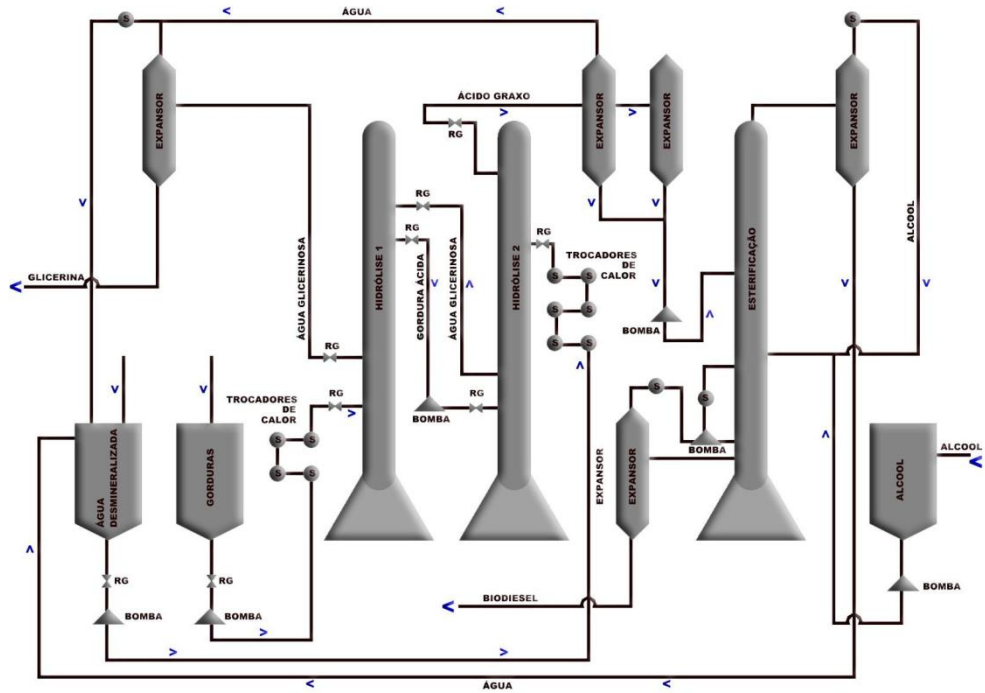


Figura 2.15: Fluxograma industrial da hidoesterificação (USDA, 2010).

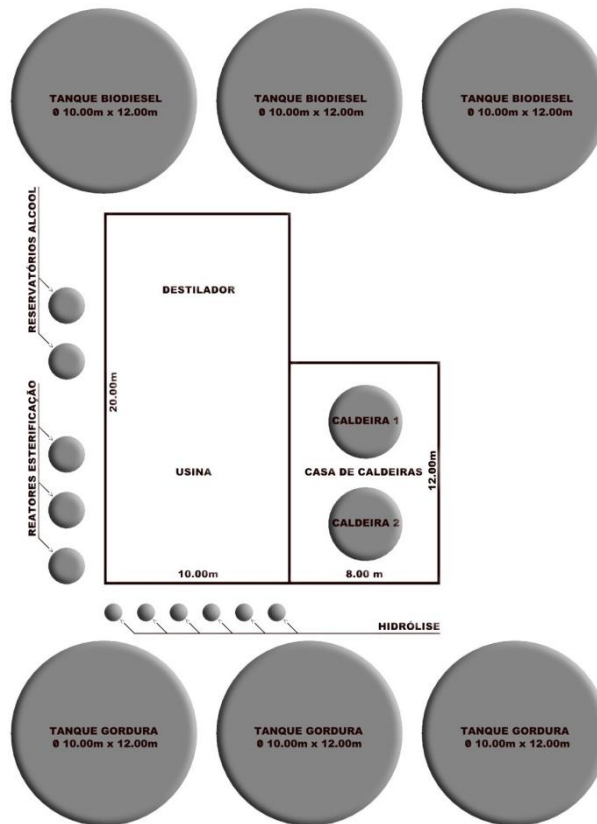


Figura 2.16: Área total para uma planta de produção de biodiesel (USDA, 2010).

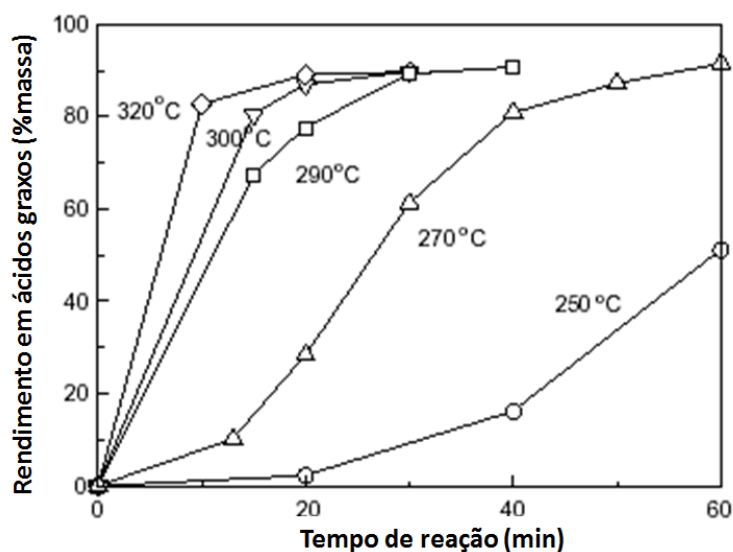
Uma planta de grande porte para a produção de biodiesel através da transesterificação apresenta custos em torno de US\$ 70/ton (capacidade elétrica, vapor, produtos químicos e trabalho) de biodiesel (Dedini/Ballestra, 2010, Crown Iron, 2010). No processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) na ausência de catalisadores homogêneos e ácidos inorgânicos de lavagem, os custos de operação ficam em torno de US\$ 35/ton. Considerando uma planta de biodiesel de 100.000 toneladas/ano este processo alternativo ficaria em torno de US\$ 3.5 milhões/ano.

Atualmente o mercado conta com uma elevada gama de matérias-primas (sebo bovino, gordura de galinha, gordura de porco, óleo de palma cru, óleo cru de pinhão-manso etc.), que podem ser usados e transformados em padrões internacionais do biodiesel em rendimentos bastante elevados (98%). O processo de transesterificação não pode ser eficientemente aplicado a materiais crus. Aproximadamente 80% dos custos de gastos de fabricação do biodiesel é atribuído aos custos com matérias-primas, especialmente relacionados à aquisição de óleo vegetal.

Estudos de hidrólise de óleos como pré-eta na produção de biodiesel são dificilmente encontrados na literatura. Minami *et al.* (2006) realizaram estudos de hidrólise de óleos e gorduras ricos em triacilglicerídeos, através da utilização de água supercrítica. Neste processo puderam observar a existência de três etapas reacionais. Na primeira o triacilglicerídeo é transformado em diacilglicerídeo, na segunda etapa este é transformado em monoacilglicerídeo, que enfim, na terceira etapa este é hidrolisado para dar origem ao ácido graxo, gerando como subproduto o glicerol.

Estes autores observaram que em água supercrítica a reação de hidrólise e a reação reversa ocorrem sem adição de catalisadores. A Figura 2.17 mostra as conversões de ácidos graxos encontrados a partir do óleo de canola hidrolisado em água supercrítica sob várias condições. Embora uma maior temperatura proporcione uma maior taxa de reação de formação, a reação de hidrólise sempre encontra um equilíbrio em torno de 90% (m/m) de conversão de ácido graxo num razão volumétrica de água/óleo igual a 1. Este resultado incompleto pode estar relacionado à reversibilidade da reação. Quando os triacilglicerídeos de canola foram submetidos à hidrólise supercrítica durante 60 minutos, a 270°C e 20 MPa foi obtida uma conversão de 90%. Neste trabalho também foram constatadas as influências da temperatura e do tempo reacional. Em temperaturas relativamente baixas (250-270°C) a conversão foi muito lenta. Entretanto, a taxa de formação de ácidos graxos aumentou com o tempo de reação, até que no final da mesma foi possível observar a formação de um plateau

na curva de conversão (Figura 2.17), característica essa observada em todas as reações (Encarnação, 2008).



**Figura 2.17:** Hidrólise do óleo de canola em água supercrítica a 20 MPa ( água/óleo 1 v/v).

O autor sugere que este fenômeno ocorre porque os ácidos graxos formados durante o processo de hidrólise podem estar atuando como catalisadores ácidos da reação.

Segundo Dario (2006), a eficiência na reação de hidrólise pode atingir 98 a 99% de conversão, em condições de processamento otimizadas. As águas glicerosas (termo usado para o subproduto formado na hidrólise, uma vez que este se encontra na presença da água não reagida) contendo 5 – 10% de glicerol são separadas dos ácidos graxos e submetidas a processamento de purificação e concentração, para produzir glicerina com 85% de glicerol e destilação para produzir glicerinas destiladas com 99% ou mais de glicerol.

Cerca de 75% do glicerol utilizado na Europa vêm desse processo, o resto é produzido sinteticamente a partir de 1-cloro-3-propeno. O glicerol é também usado como anticongelante e agente umectante na indústria de cosméticos, tabaco e na obtenção de resinas alquídicas (usado na preparação de tintas), pode ser transformado em poliol pelo processo de polimerização, pode ser utilizado também na pulverização de plantas como polímero adjuvante (polímero retentor de água).

Leão (2007) estudou a produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja. Foi utilizado como catalisador o óxido de nióbio em pó da CBMM (HY-340). As reações foram conduzidas em um reator autoclave (batelada). Nas reações de hidrólise foram observados os efeitos da razão molar água/óleo (5, 10 e 20), da temperatura



(250, 275 e 300°C) e da concentração de catalisador (0, 10 e 20%) sobre a conversão e a taxa inicial da reação. Nas reações de esterificação foram observados os efeitos da razão molar metanol/ácido graxo (1,2; 2,1 e 3), da temperatura (150, 175 e 200°C) e da concentração de catalisador (0, 10 e 20%) sobre a conversão e a taxa inicial da reação. Foram determinadas condições ótimas em termos de conversão (%) para as reações de hidrólise, para o óleo de mamona (82,30%) e de soja (84,32%), foram observadas na razão molar água/óleo 5, conduzida a 300°C com 20% de catalisador e para as reações de esterificação dos ácidos graxos de mamona (87,24%) e soja (92,24%), foram observadas a razão molar metanol/ácido graxo 3, conduzida a 200°C com 20% de catalisador. O processo de hidroesterificação apresentado gera uma alternativa promissora ao processo de produção de biodiesel convencional (transesterificação) uma vez que favorece a utilização de matérias-primas de qualquer teor de acidez e umidade, pode ser realizado com catalisador ácido, que favorece elevadas conversões em um pequeno intervalo de tempo (30 minutos).

Encarnação (2008) deu sequência ao trabalho de Leão (2007), enfocando neste estudo a parte econômica da geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação com uma avaliação comparativa. Em sua análise financeira, três diferentes plantas de 100 mil toneladas por ano foram estudadas. Na primeira comparação, foram utilizadas como matéria prima 50% de óleo vegetal e 50% de gordura animal para a convencional transesterificação e para a hidroesterificação (processo integrado de hidrólise e esterificação). O terceiro caso foi a planta de hidroesterificação operando com 45% de óleo vegetal, 30% de gordura animal, 20% de ácidos graxos e 5% de óleo de fritura usado. Na avaliação geral, aproximadamente 85% da renda líquida de biodiesel está associada aos custos operacionais. A autora verificou o seguinte: (a) VPL de R\$ 23 milhões, ou 8,2 vezes o valor gerado pela planta de transesterificação; (b) TIR de 32%, contra 21,5% da transesterificação, (c) Margem de lucro é 67% superior à margem da transesterificação e (d) EBITDA 35% superior à da transesterificação. A análise de sensibilidade demonstrou que o preço de venda do biodiesel e o custo da matéria prima são os parâmetros mais críticos para a viabilidade do negócio.

Assim sendo, o processo de produção de biodiesel por hidroesterificação é viável tanto na parte técnica quanto econômica e surge como um método muito promissor para produção deste biocombustível em substituição ao método convencional por transesterificação.

Por outro lado, este processo poderia ser ainda mais favorável economicamente se pudesse ser executado em apenas duas etapas integradas, mas distintas, constituídas pela hidrólise seguida pela esterificação, a qual ocorre em uma coluna de destilação reativa onde reação química e a separação dos produtos ocorressem em um mesmo equipamento.

## **2.7. Comentários.**

Observando-se a revisão apresentada, nota-se a carência de estudos sobre a possibilidade de produção de biodiesel pela combinação das reações de hidrólise e esterificação.

Neste sentido, sabe-se que os processos de hidrólise de matérias graxas já são bem estabelecidos, existindo assim, atualmente, processos em escala industrial. Por outro lado, a etapa de esterificação de ácidos graxos apresenta ainda uma série de desafios técnicos no que diz respeito ao modo de operação desta etapa (batelada ou contínuo).

Neste ponto, abre-se espaço para a utilização de colunas de destilação reativa, dadas as suas vantagens já discutidas anteriormente, em um processo em que a realização de ambas as etapas de hidrólise e esterificação, em uma ou mesmo duas colunas de destilação reativa sequenciais fossem possíveis. No entanto, a não convergência computacional ao longo deste estudo mostraram a inviabilidade técnica da utilização da coluna de destilação reativa para a primeira etapa (reação de hidrólise). Adicionalmente não foram encontrados na literatura trabalhos para tal reação em colunas de destilação reativa.

Dessa forma, o presente trabalho tem como principal objetivo contribuir com este tema, apresentando simulações computacionais inéditas para as etapas de um processo de produção de biodiesel por hidroesterificação. Para a etapa de hidrólise optou-se por uma tecnologia convencional, uma vez que os processos de hidrólise de matéria graxa já são estabelecidos, sendo portanto conduzida em um reator tubular de leito empacotado. Para a reação de esterificação se fará uso da tecnologia da coluna de destilação reativa, parte central deste trabalho.

Tanto na simulação da etapa de hidrólise como na etapa de esterificação, serão utilizados dados cinéticos obtidos para o catalisador de óxido de nióbio.

### 3 – METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a formulação matemática utilizada neste trabalho separada por etapas. Inicialmente, mostra-se o modelo usado nas simulações da etapa de hidrólise, a qual considera o uso de um reator tubular. Posteriormente, detalha-se a modelagem matemática empregada para simular a etapa de esterificação, a qual é conduzida em uma coluna de destilação reativa, parte central desta tese. Ambos os modelos consideram operação em estado estacionário.

Por fim, também é apresentada a formulação termodinâmica utilizada, assim como os modelos de energia livre de Gibbs de excesso empregados nas simulações.

#### 3.1 – Etapa de Hidrólise: Reator Tubular

Um reator tubular é assim chamado pois as reações químicas ocorrem ao longo do comprimento do reator que tem a forma cilíndrica. O modelo concebido para este reator assume que um elemento de fluido ao adentrar o interior do mesmo move-se como um pistão, isto é, não existe gradientes de velocidade na direção radial. Por isso o termo fluxo empistonado, ou “plug flow reactor” (PFR) do inglês, são frequentemente empregados para descrever o modelo idealizado. Reactores tubulares que apresentam massa de catalisador em seu interior são comumente chamados de reatores leito fixo, fluidizado de leito empacotado, , ou ainda do inglês “Packed Bed Reactor” (PBR).

Uma vantagem do reator tubular é a conveniência para uso em altas pressões e temperaturas, e o fato desta configuração permitir boas transferências de energia. Reactores tubulares podem ser modelados com diferentes configurações térmicas, podendo apresentar troca térmica, serem adiabáticos ou mesmo isotérmicos. Neste trabalho, considerou-se que o reator operasse de forma isotérmica.

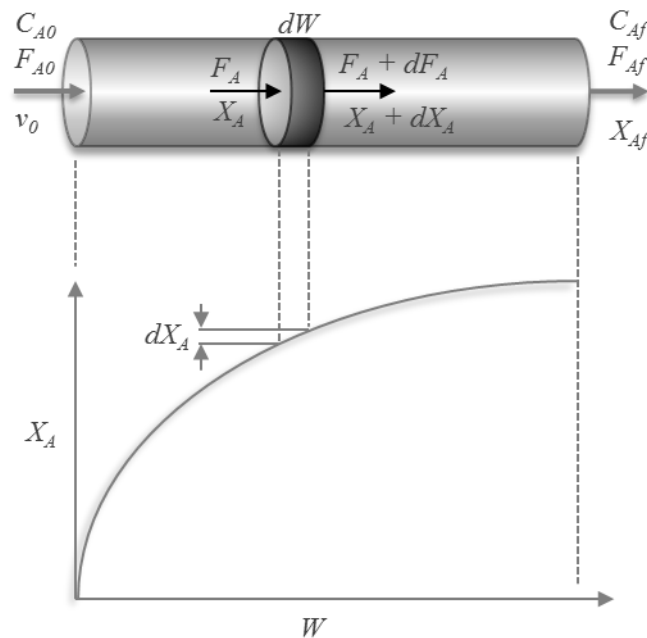
O reator tubular é usualmente empregado para reações em fase líquida quando tempos espaciais relativamente curtos são necessários para se obter a conversão desejada (Hill ,1977).

Neste trabalho, a escolha do reator tubular para a etapa da hidrólise fundamentou-se nas assertivas anteriores, uma vez que tal reação é conduzida a elevada pressão e temperatura, condições que podem desencadear o processo de degradação térmica se os componentes

forem expostos por longo período de tempo no interior do reator. Considera-se o uso de um reator no qual ocorram reações heterogêneas, ou seja, um reator tubular PBR.

No escoamento empistonado, os elementos de fluidos se movem com uma velocidade uniforme ao longo de linhas paralelas de fluxo. Este fluxo é considerado plenamente ordenado, sendo o único mecanismo de transporte avaliado no modelo de um reator tubular idealizado.

A partir destas considerações e levando em conta estas condições uniformes em uma seção transversal, a equação de projeto de um reator tubular torna-se muito simples. Um balanço de massa no elemento diferencial de massa de catalisador  $dW$  para um reagente A, envolvido em uma única reação ao longo da massa total de catalisador,  $W$ , no reator tubular, pode ser descrito como na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Esquema de um elemento de massa diferencial  $dW$  em um reator tubular.

A partir da Figura 3.1, um balanço de massa para o componente A pode ser avaliado pela seguinte equação:

$$F_A - (F_A + dF_A) = r_A' dW \quad (3.1)$$

Sendo  $F_A$  a vazão molar do composto A que entra no elemento de massa de catalisador diferencial  $dW$ . O consumo/geração do reagente A no elemento diferencial é dado por  $dF_A$  enquanto que  $r_A'$  é a equação da extensão da reação em termos da massa de catalisador.

Definindo em termos da conversão do componente A,  $X_A$ , tem-se:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (3.2)$$

Onde  $F_{A0}$  é a vazão molar de A na entrada do reator tubular. Substituindo a equação (3.2) na (3.1), obtém-se o balanço material em função da conversão do componente A.

$$\frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)} = r_A' \quad (3.3)$$

Que na forma integral resulta na equação de projeto de um reator tubular.

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A'} \quad (3.4)$$

Neste estudo, avalia-se que a taxa de reação química seja modelada por um modelo pseudohomogêneo em função das concentrações dos reagentes. A equação 3.5 mostra tal modelo, que considera reação química entre dois reagentes com a formação de dois produtos ( $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ) com base na massa de catalisador.

$$r_A' = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D \quad (3.5)$$

$C_A$  e  $C_B$  são as concentrações molares dos reagentes A e B, respectivamente, enquanto  $C_C$  e  $C_D$  são as concentrações dos produtos C e D. Sendo as constantes de reação direta e inversa,  $k_1$  e  $k_{-1}$  respectivamente, dadas pela equação de Arrhenius.

$$k_i = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Onde T é a temperatura no interior do reator tubular e R a constante universal dos gases. O parâmetro  $K_{0i}$  é o fator pré-exponencial e  $E_{ai}$  é a energia de ativação da reação i. Neste estudo, considera-se as reações direta e inversa. Estas constantes são obtidas a partir de dados experimentais da cinética da reação.

A principal diferença entre os cálculos de projeto de reatores envolvendo reações homogêneas e reações heterogêneas fluido-sólido é que para estas últimas, a velocidade de reação é baseada na massa de catalisador sólido, W, em vez do volume do reator, V. Para um sistema heterogêneo fluido-sólido, a velocidade de reação de uma substância A é definida como:

$$r_A' = \text{mol A reagidos/m in} \cdot \text{g catalisador} \quad (3.7)$$

A massa de sólido é usada porque a quantidade de catalisador é o que é importante para a velocidade da reação. O volume do reator que contém o catalisador é de importância secundária (Fogler, 2002).

Dado as equações anteriores, surge a necessidade de expressar a concentração de cada componente em termos da conversão do componente A. As equações (3.6) – (3.9) mostram as concentrações de cada componente representada em função da conversão do reagente A.

$$C_A = \frac{F_A}{v_o} = \frac{F_{A0}}{v_o} (1 - X_A) \quad (3.8)$$

$$C_B = \frac{F_B}{v_o} = \frac{F_{A0}}{v_o} \left( \theta_b - \frac{b}{a} X_A \right) \quad (3.9)$$

$$C_C = \frac{F_C}{v_o} = \frac{F_{A0}}{v_o} \left( \theta_c - \frac{c}{a} X_A \right) \quad (3.10)$$

$$C_D = \frac{F_D}{v_o} = \frac{F_{A0}}{v_o} \left( \theta_d - \frac{d}{a} X_A \right) \quad (3.11)$$

Onde  $F_{A0}$  é a vazão molar de alimentação do reagente A e  $v_o$  é a vazão volumétrica de alimentação no reator tubular e a constante  $\theta_i$  é dada por,

$$\theta_i = \frac{F_{A0}}{F_{i0}} \quad (3.12)$$

Substituindo as equações (3.8) – (3.11), (3.5) e (3.6) na equação 3.4, reduz-se a equação de projeto a uma equação diferencial que relaciona a conversão do componente A em função da massa  $W$  do catalisador distribuído ao longo do reator tubular.

$$W = \frac{v_o^2}{F_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_{01} \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) (1 - X_A) \left(\theta_b - \frac{b}{a} X_A\right) - k_{0-1} \exp\left(\frac{-E_{a-1}}{RT}\right) \left(\theta_c - \frac{c}{a} X_A\right) \left(\theta_d - \frac{d}{a} X_A\right)} \quad (3.13)$$

A equação 3.13 pode ser integrada numericamente ao longo da massa de catalisador do reator tubular, resultando em perfis de composição dos componentes ao longo do equipamento especificando-se a massa de catalisador e a vazão de alimentação do reator, conhecidas as constantes cinéticas em função da temperatura. Nesta parte do trabalho, optou-se pelo uso do programa ASPEN PLUS<sup>®</sup> para as simulações da etapa de hidrólise.

## 3.2 – Etapa de Esterificação: Coluna de Destilação Reativa

### 3.2.1 – Hipóteses

Na modelagem de colunas de destilação reativa, diferentes graus de particularizações podem ser aplicados, desde modelos que levam em conta as taxas de transferência de massa e de reação nos pratos a modelos que admitem equilíbrio químico e de fases em cada estágio.

Neste trabalho, a modelagem desenvolvida parte da consideração de que não há equilíbrio químico nos estágios, mas sim a ocorrência de estado estacionário. Neste caso, as taxas das reações são consideradas explicitamente no modelo de cada estágio.

Em termos de eficiência nos estágios, optou-se, por simplicidade, considerar a eficiência de Murphree de separação igual a 100%.

Em relação ao tipo de alimentação, a formulação empregada admite apenas correntes monofásicas. Desta forma, foram realizados cálculos prévios do tipo “flash”, empregando o mesmo modelo termodinâmico, para assegurar que as alimentações fornecidas em cada simulação eram formadas apenas por uma única fase.

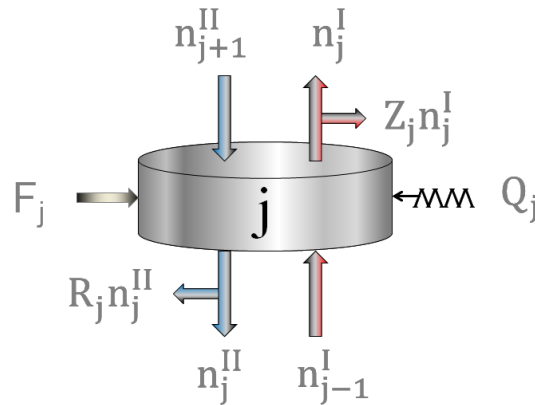
As seguintes considerações, baseadas nas formulações de Chen *et al.* (2000) e Alfradique & Castier (2005), também foram levadas em conta para a simulação das colunas de destilação reativa:

- (1) Nos balanços de energia, o calor de reação é considerado desprezível quando comparado ao valor do calor de vaporização.
- (2) Em cada estágio o volume de retenção da fase vapor é desprezado, enquanto que o da fase líquida é base dos cálculos.
- (3) A reação química ocorre apenas nesta fase líquida e é controlada pela cinética química, sendo considerado cada estágio reativo como um reator contínuo de mistura perfeita (CSTR).
- (4) A reação que ocorre no seio de cada um destes estágios é considerada como sendo pseudo-homogêneo, não levando em conta a influência da adsorção como etapa limitante na cinética da reação química.
- (5) As correntes de líquido e vapor que deixam os estágios estão em equilíbrio de fases.

- (6) Considera-se que a fase vapor tem comportamento de gás ideal.
- (7) A fase líquida é considerada como solução não ideal e o seu comportamento é descrito por modelos de energia livre de Gibbs de excesso.
- (8) Excetuando o refeedor e o condensador, os estágios interiores da coluna são adiabáticos.

### 3.2.2 – Modelagem matemática

O esquema de prato genérico adotado neste trabalho é apresentado na Figura 3.2 a seguir:



**Figura 3.2:** Configuração geral de cada estágio  $j$  na coluna de destilação reativa.

O balanço de massa do componente  $i$  no estágio  $j$ , escrito na forma de função resíduo  $f_{i,j}^m$  é dada pela seguinte equação:

$$f_{i,j}^m = (R_j + 1)n_{i,j}^{II} + (Z_j + 1)n_{i,j}^I - (n_{i,j+1}^{II} + n_{i,j-1}^I + F_{i,j} + \sum_{k=1}^{nr} v_{i,k} \xi_{k,j}) = 0 \quad (3.14)$$

Sendo  $(Z_j + 1)n_{i,j}^I$  a vazão molar do composto  $i$  no vapor que sai do estágio  $j$ , da qual  $Z_j n_{i,j}^I$  é uma retirada lateral de vapor e  $n_{i,j}^I$  é a vazão que chega ao estágio seguinte.  $(R_j + 1)n_{i,j}^{II}$  é a vazão molar do composto  $i$  que sai do estágio  $j$  como líquido, da qual  $R_j n_{i,j}^{II}$  é uma retirada lateral de líquido e  $n_{i,j}^{II}$  é a vazão que chega ao estágio subsequente. Nesta equação,  $v_{i,k}$  é o



coeficiente estequiométrico do componente  $i$  na reação  $k$ ,  $\xi_{k,j}$  é a taxa de reação da reação  $k$  no estágio  $j$ , e  $nr$  representa o número de reações químicas independentes.

Sendo assim, os parâmetros que devem ser conhecidos são a temperatura e a pressão no estágio ( $T_j$  e  $P_j$ ) e a vazão molar de cada um dos componentes  $i$  ( $F_{i,j}$ ) presente na carga de alimentação. Outros parâmetros devem ser especificados, tais como a razão de refluxo no condensador e no refeedor, número de estágios, número de reações químicas e a massa de catalisador em cada estágio reativo.

Admitindo que as correntes que deixam um estágio estejam em equilíbrio e que a coluna opere em condição de baixa pressão (aproximadamente 1 bar), as equações que definem o equilíbrio de fases têm, então, a seguinte forma:

$$f_{i,j}^{eq} = \ln(x_{i,j}^I P_j) - \ln(x_{i,j}^{II} \gamma_{i,j}^{II} P_{i,j}^{sat}) = 0 \quad (3.15)$$

sendo  $x_{i,j}^I$  e  $x_{i,j}^{II}$  as frações molares do componente  $i$  nas correntes de vapor e líquido que deixam o estágio  $j$ ,  $P_j$  é a pressão de cada estágio,  $P_{i,j}^{sat}$  é a pressão de saturação do componente  $i$  no estágio  $j$  e  $\gamma_{i,j}^{II}$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida que deixa o estágio  $j$ . Na modelagem da fase líquida, desprezam-se a correção de Poynting e o coeficiente de fugacidade dos compostos puros saturados, o que é usual em cálculos de equilíbrio de fases a baixas pressões.

A expressão para a taxa de reação de cada reação  $k$  em um estágio  $j$  pode ser representada por:

$$\xi_{k,j} = k_{k,j} \prod_{i=1}^{nc} C_{i,j}^{\alpha_{i,k}} \quad (3.16)$$

sendo  $k_{k,j}$  é a constante cinética da reação  $k$  no estágio  $j$ ,  $\alpha_{i,k}$  é a ordem cinética do componente  $i$  em cada reação  $k$  e  $C_{i,j}$  é a concentração molar do componente  $i$  no estágio  $j$ . Aplicando-se logaritmo, esta equação pode ser expressa na forma de uma equação de resíduo da seguinte maneira:

$$f_{k,j}^r = \ln k_{k,j} + \sum_i^{nc} \alpha_{i,k} \ln \left( \frac{x_{i,j}^{II}}{v_j^{II}} \right) - \ln \xi_{k,j} = 0 \quad (3.17)$$

na qual,  $v_j^{\text{II}}$  representa o volume molar da fase II (líquida) no estágio  $j$ . Admite-se que este volume molar seja o de uma solução ideal. A equação (3.16) e, conseqüentemente, a equação (3.17) pode ser expressa em função dos coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida ao invés das concentrações de cada componente. Esta abordagem é empregada na simulação de alguns exemplos apresentados neste trabalho. Assim, nesta situação, a equação 3.16 torna-se.

$$f_{k,j}^f = \ln k_{k,j} + \sum_i^{nc} \alpha_{i,k} \ln(x_{i,j}^{\text{II}} \gamma_{i,j}^{\text{II}}) - \ln \xi_{k,j} = 0 \quad (3.18)$$

Como a temperatura em cada estágio é diferente, a operação da coluna é não-isotérmica, assim temos uma temperatura  $T_j$  diferente em cada prato da coluna. É necessária, portanto, a equação do balanço de energia:

$$f_j^h = (R_j + 1)H_j^{\text{II}} + (Z_j + 1)H_j^{\text{I}} - (H_{j+1}^{\text{II}} + H_{j-1}^{\text{I}} + H_{F_j} + Q_j) = 0 \quad (3.19)$$

Na qual,  $(Z_j + 1)H_j^{\text{I}}$  e  $(R_j + 1)H_j^{\text{II}}$  são as entalpias totais das correntes de vapor e líquido que deixam o estágio  $j$  e  $Q_j$  é o calor fornecido em cada estágio. Convencionou-se valor negativo ao calor que deixa a coluna e positivo para o calor que é fornecido à coluna.

Com o intuito de dar maior flexibilidade para as especificações do condensador e refeedor, é conveniente adicionar mais uma equação que associa a relação entre as correntes de vapor e de líquido que deixam o estágio  $j$ ; tal relação é representada pela variável  $E_j$ , definida como a razão entre as vazões molares de vapor e líquido que deixam o estágio  $j$ .

$$E_j = \frac{(Z_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^{\text{I}}}{(R_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^{\text{II}}} \quad (3.20)$$

Escrita na forma de resíduo, forma esta utilizada neste trabalho, a equação de restrição tem a seguinte forma:

$$f_j^{vl} = (Z_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^{\text{I}} - E_j (R_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^{\text{II}} = 0 \quad (3.21)$$

Esta relação vale também para os condensadores parcial e total, assim como para os refeedores parcial e total, dependendo do valor especificado para  $E_j$ . A Tabela 3.1 apresenta os valores do parâmetro  $E_j$  para cada forma de operação do condensador e do refeedor.

**Tabela 3.1:** Características de refervedores e condensadores.

Refervedor ( estágio 1 )		Condensador ( estágio N )	
Parcial	Total	Parcial	Total
$Z_1 = 0$	$Z_1 \neq 0$	$Z_N = 0$	$Z_N = 0$
$R_1 = 0$	$R_1 = 0$	$R_N = 0$	$R_N \neq 0$
$E_1 \neq 0$	$E_1 \rightarrow \infty$	$E_N \neq 0$	$E_N = 0$

Em todas as simulações deste trabalho, os valores empregados foram  $E_1 \neq 0$  e  $E_N = 0$ , sendo desta forma considerado um refervedor parcial e um condensador total em todos os casos simulados.

### 3.2.3 – Método numérico para resolução do sistema não-linear

Para a resolução do conjunto de equações não-lineares formado pelas equações (3.14), (3.15), (3.17), (3.19) e (3.21), seguiu-se Henley & Seader (1981). Defini-se um vetor  $\underline{X}$  global que contém as incógnitas organizadas na seguinte ordem:

$$\underline{X} = [\underline{X}_1^T \underline{X}_2^T \dots \underline{X}_j^T \dots \underline{X}_N^T]^T \quad (3.22)$$

no qual  $\underline{X}_1^T$  e  $\underline{X}_N^T$  correspondem ao estado do refervedor e do condensador, respectivamente. Os demais  $\underline{X}_j^T$  representam as incógnitas dos estágios internos da coluna, as quais são organizadas da seguinte forma:

$$\underline{X}_j = [n_{1,j}^I \ n_{2,j}^I \dots \ n_{nc,j}^I, T_j, \ n_{1,j}^{II} \ n_{2,j}^{II} \dots \ n_{nc,j}^{II}, E_j, \ \xi_{1,j}, \ \xi_{2,j}, \dots, \ \xi_{nr,j}]^T \quad (3.23)$$

No condensador e no refervedor, os vetores das incógnitas são organizados, respectivamente, da seguinte maneira:

$$\underline{X}_N = [n_{1,N}^I \ n_{2,N}^I \dots \ n_{nc,N}^I, T_N, \ n_{1,N}^{II} \ n_{2,N}^{II} \dots \ n_{nc,N}^{II}, Q_C, \ \xi_{1,N}, \ \xi_{2,N}, \dots, \ \xi_{nr,N}]^T \quad (3.24)$$

$$\underline{X}_1 = [n_{1,1}^I \ n_{2,1}^I \dots \ n_{nc,1}^I, T_1, \ n_{1,1}^{II} \ n_{2,1}^{II} \dots \ n_{nc,1}^{II}, Q_R, \ \xi_{1,1}, \ \xi_{2,1}, \dots, \ \xi_{nr,1}]^T \quad (3.25)$$

na qual  $Q_c$  e  $Q_r$  são as cargas térmicas do condensador e do refeedor, respectivamente. Definiu-se também um vetor  $F$  que contém as equações a serem resolvidas:

$$\underline{F} = [\underline{F}_1^T \underline{F}_2^T \dots \underline{F}_j^T \dots \underline{F}_N^T]^T \quad (3.26)$$

na qual  $\underline{F}_1^T$  e  $\underline{F}_N^T$  representam o refeedor e o condensador, respectivamente. Os demais  $\underline{F}_j^T$  representam as variáveis dos estágios internos da coluna. O índice  $T$  representa vetor transposto. Em qualquer caso, estes vetores estão organizados da seguinte maneira:

$$\underline{F}_j = [\underline{f}_j^h \underline{f}_{-1,j}^m \underline{f}_{-2,j}^m \dots \underline{f}_{-i,j}^m \underline{f}_{-1,j}^{eq} \underline{f}_{-2,j}^{eq} \dots \underline{f}_{-i,j}^{eq} \underline{f}_{-j}^{lv} \underline{f}_{-1,j}^r \dots \underline{f}_{-nr,j}^r]^T \quad (3.27)$$

Portanto, o sistema não linear de equações algébricas resultantes da formulação deste problema foi resolvido usando o método de Newton-Raphson. A cada iteração deste método, o seguinte sistema linear é resolvido:

$$\underline{J}^b \underline{\Delta X}^b = -\underline{F}(\underline{X}^b) \quad (3.28)$$

Na qual  $\underline{X}^b$ ,  $\underline{F}(\underline{X}^b)$  e  $\underline{J}^b$  representam os valores das incógnitas, das funções e da matriz Jacobiana na iteração  $b$ . O valor do vetor  $X$  para a iteração seguinte é obtido usando a expressão:

$$\underline{X}^{b+1} = \underline{X}^b + \beta \underline{\Delta X}^b \quad (3.29)$$

Na qual,  $\beta$  é o tamanho do passo. Em cada iteração, procura-se inicialmente usar  $\beta$  igual a um; caso ocorra a violação do limite físico de alguma variável, tais como temperaturas ou número de moles negativos, usa-se um valor de  $\beta$  menor do que um. Cabe observar que a variação de  $\beta$  pode influenciar o padrão de convergência do método Newton-Raphson.

A matriz Jacobiana  $\underline{J}$  é organizada como se segue:

$$\underline{J} = \begin{bmatrix} \underline{B}_1 & \underline{C}_1 & \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} & \dots & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{A}_2 & \underline{B}_2 & \underline{C}_2 & \underline{0} & \dots & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{A}_3 & \underline{B}_3 & \underline{C}_3 & \dots & \underline{0} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} & \dots & \underline{A}_{N-1} & \underline{B}_{N-1} & \underline{C}_{N-1} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{A}_N & \underline{B}_N \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

na qual cada um dos símbolos  $\underline{\underline{A}}$ ,  $\underline{\underline{B}}$  e  $\underline{\underline{C}}$  na equação acima, representam submatrizes  $((2n_c + 1) \times (2n_c + 1))$  de derivadas parciais das funções no estágio  $j$  com respeito as incógnitas nos estágios  $(j-1)$ ,  $j$  e  $(j+1)$ , respectivamente, podendo ser escrita da forma:

$$\underline{\underline{A}}_j = \left( \frac{\partial f_j}{\partial X_{j-1}} \right) ; \underline{\underline{B}}_j = \left( \frac{\partial f_j}{\partial X_j} \right) ; \underline{\underline{C}}_j = \left( \frac{\partial f_j}{\partial X_{j+1}} \right) \quad (3.31)$$

Como costuma acontecer na simulação de processos de múltiplos estágios, a matriz Jacobiana do problema foi organizada na tridiagonal em blocos porque as equações no estágio  $j$  dependem apenas das incógnitas dos estágios  $(j-1)$ ,  $j$  e  $(j+1)$ .

### 3.3 – Modelagem termodinâmica

Na avaliação das propriedades da fase vapor, admite-se comportamento de gás ideal, já que em todas as condições simuladas a pressão de operação da coluna é de aproximadamente 1 bar. Desta forma, a entalpia da fase vapor é relacionada pela seguinte equação:

$$h^V = \sum_{i=1}^{nc} y_i \left( \Delta H_i^{vap} + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}^L dT \right) \quad (3.32)$$

Sendo  $\Delta H_i^{vap}$  a entalpia molar de vaporização de cada componente na temperatura do sistema e  $c_{p,i}^L$  é o calor específico molar da fase líquida

No caso da entalpia da fase líquida, os cálculos são feitos da seguinte maneira:

$$h^L = \sum_{i=1}^{nc} x_i \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}^L dT + h^E \quad (3.33)$$

Sendo  $h^E$  a entalpia molar de excesso e é calculada pelos modelos de energia livre de Gibbs. A temperatura de referência adotada é de 298,15 K. Para o cálculo da pressão de vapor, utilizou-se a equação de Antoine.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T+C}, P(\text{bar}) \text{ e } T(\text{K}) \quad (3.34)$$

A entalpia molar de vaporização foi calculada utilizando a equação de Clausius-Clapeyron da seguinte forma:

$$\Delta H_i^{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P^{\text{sat}}}{dT} \quad (3.35)$$

Para a descrição do comportamento da não idealidade da fase líquida levou-se em conta o uso dos seguintes modelos de energia livre de Gibbs de excesso: UNIQUAC (Prausnitz *et al.*, 1975), UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975, 1977) e UNIFAC Dortmund (Gmehling *et al.*, 1993).

Nestes modelos de energia livre de Gibbs em excesso, os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) são representados pela soma dos termos devido às contribuições combinatorial e residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (3.36)$$

O termo combinatorial leva em conta as diferenças de tamanho e de forma das moléculas e o termo residual leva em conta as interações moleculares.

Para o modelo UNIQUAC, os termos da equação anterior podem ser escritos como:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \quad (3.37)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \quad (3.38)$$

Sendo,

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.39)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.40)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.41)$$

$$s_i = \sum_j \tau_{ij} \theta_j \quad (3.42)$$

Nessas equações  $r_i$  e  $q_i$  representam, respectivamente, um volume relativo e uma área superficial relativa da molécula  $i$ , ou seja, são parâmetros de substâncias puras. Os parâmetros de interação  $\tau_{ji}$  possuem a seguinte dependência com a temperatura:

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad (3.43)$$

O modelo UNIFAC é baseado na metodologia de contribuição de grupos. Nesta técnica, segundo Smith *et al.* (2007), uma mistura líquida é considerada uma solução de unidades estruturais, chamadas subgrupos, a partir das quais as moléculas são formadas ao invés de uma solução das próprias moléculas. O modelo UNIFAC utiliza-se do mesmo termo combinatorial empregado no modelo UNIQUAC (equação (3.36)), fazendo a seguinte substituição nos parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  que são calculados como a soma dos parâmetros de área ( $R_s$ ) e volume ( $Q_s$ ) dos subgrupos:

$$r_i = \sum_s v_s^{(i)} R_s \quad (3.44)$$

$$q_i = \sum_s v_s^{(i)} Q_s \quad (3.45)$$

em que  $v_s^{(i)}$  é o número de subgrupos do tipo  $s$  na molécula  $i$ . A parte residual é avaliada pela seguinte equação

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = q_i \left[ 1 - \sum_s^{\text{subgrupos}} (\theta_s \frac{\beta_{is}}{s_s} - e_{si} \ln \frac{\beta_{is}}{s_s}) \right] \quad (3.45)$$

Na qual;

$$e_{si} = \frac{v_s^{(i)} Q_s}{q_i} \quad (3.47)$$

$$\beta_{is} = \sum_m e_{mi} \tau_{ms} \quad (3.48)$$

$$\theta_s = \frac{\sum_i x_i q_i e_{si}}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.49)$$

$$s_s = \sum_m \theta_m \tau_{ms} \quad (3.50)$$

$$\tau_{ms} = \exp \frac{-a_{ms}}{T} \quad (3.51)$$

Os valores dos parâmetros dos subgrupos  $R_s$  e  $Q_s$  e dos parâmetros de interação entre os grupos  $a_{ms}$  foram obtidos da literatura (Hansen *et al.*, 1991).

No modelo UNIFAC Dortmund, a parte combinatorial do UNIFAC original, equação (3.36), é substituída por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = 1 - \frac{w_i'}{x_i} + \ln \frac{w_i'}{x_i} - 5q_i \left( 1 - \frac{w_i}{\theta_i} + \ln \frac{w_i}{\theta_i} \right) \quad (3.52)$$

$$w_i' = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (3.53)$$

$$w_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.54)$$

A parte residual é a mesma utilizada pelo modelo UNIFAC original (equação (3.45)), entretanto, neste caso, os parâmetros de interação entre grupos possuem a seguinte dependência com a temperatura:

$$a_{ms}(T) = a_{mm}^{(0)} + b_{mm}^{(1)} T + c_{mm}^{(2)} T^2 \quad (3.54)$$

os parâmetros de interação  $a_{mm}^{(0)}$ ,  $b_{mm}^{(1)} T$  e  $c_{mm}^{(2)}$  entre subgrupos também são obtidos de referências da literatura (Gmehling *et al.*, 1993).

Os dados termodinâmicos e os parâmetros utilizados nos modelos de energia livre de Gibbs de excesso utilizados em cada simulação são apresentados no Apêndice I deste trabalho.

### 3.5 – Implementação Computacional

A formulação matemática apresentada neste capítulo para a coluna de destilação reativa da etapa de esterificação foi implementada computacionalmente utilizando-se a linguagem de programação FORTRAN 77. O código fonte gerado possui 10.831 linhas de programação. As expressões das funções resíduos, da matriz Jacobiana e dos modelos de coeficiente de atividade foram geradas automaticamente usando o programa *Thermath* (Castier, 1999).

Os tempos computacionais para as simulações executadas neste trabalho foram medidos em um microcomputador com processador duplo *Intel Core2Duo®* de 2.2 GHz e 2 GB de memória RAM pertencente ao Laboratório de Projeto, Simulação e Controle de



Processos II – LSCP, do Departamento de Engenharia Química da UEM. Na resolução do sistema de equações não-lineares pelo método de Newton, assumiu-se a fórmula de resíduo médio ( $f_m$ ), definido como:

$$f_m = \frac{\sqrt{\sum_i f_i^2}}{n_{\text{var}}} \quad (3.55)$$

na qual  $n_{\text{var}}$  representa o número total de variáveis e  $f_i$  é o resíduo de cada equação em uma certa iteração. Em todos os exemplos, convencionou-se a convergência do método iterativo com um valor de  $f_m$  inferior a  $10^{-7}$ . Em todos os casos o tempo de convergência não foi significativo, sendo inferior a 3 segundos, convergindo em menos de 32 iterações.

As estimativas iniciais para a simulação de cada um dos exemplos de destilação reativa foram geradas exaustivamente de forma manual até que houvesse a convergência do método numérico. Destas tentativas, os parâmetros de entrada com maior influência na convergência numérica foram a matriz de entrada dos fluxos ascendentes ( $n_{i,j}^I$ ) e descendentes ( $n_{i,j}^{II}$ ) de vapor e líquido em cada estágio, por componente, ao longo da coluna, respectivamente. Outras variáveis com importância na convergência foram as extensões de reação ( $\xi_{k,j}$ ) e a relação entre o líquido e o vapor em cada estágio ( $E_j$ ). As matrizes de entrada dos exemplos 4.2.4 e 4.2.5 podem ser vistas no Apêndice III desta tese. Não foi objetivo deste trabalho propor alguma metodologia para a determinação de estimativas iniciais.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo são apresentados os resultados das simulações do processo de hidroesterificação separados por etapas. Inicialmente, apresenta-se a etapa de hidrólise (seção 4.1), levando-se em conta a reação contínua entre a trioleína e a água gerando ácido oleico e água em um reator tubular de leito fixo (PBR). Análises de sensibilidade são empregadas para encontrar as condições otimizadas de processo.

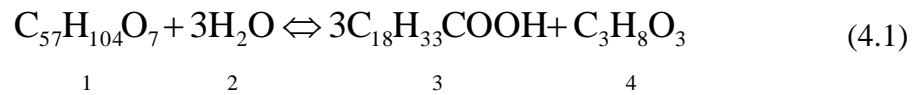
A seguir, serão apresentados os resultados da etapa de esterificação por meio do uso da coluna de destilação reativa (seção 4.2). Os dois primeiros exemplos (4.2.1 e 4.2.2) são utilizados para validar a formulação e os procedimentos utilizados na modelagem da coluna de destilação reativa. Nestes casos, é realizada uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com resultados de simulações disponíveis na literatura. Com a validação da estratégia de simulação utilizada, simulou-se três casos inéditos, exemplos 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5, da operação de colunas de destilação reativa para a produção de ésteres de ácidos graxos a partir de informações cinéticas obtidas por Gonçalves (2007), Leão (2009) e Leão (2007), respectivamente.

### 4.1- Etapa de Hidrólise

#### 4.1.1 - Produção de Ácido Oléico

A constituição de diversos óleos vegetais e animais envolve a soma de vários ácidos graxos. Um triglicerídeo é uma molécula composta por um glicerol ligado a três ácidos graxos. Assim, as propriedades de diferentes tipos de triglicerídeos estão intimamente ligadas aos tipos de ácidos graxos que os mesmos possuem. Neste exemplo a trioleína (triglicerídeo formado por três moléculas do ácido oleico) foi considerada nas simulações. Tal simplificação foi feita pela disponibilidade de dados termodinâmicos na literatura para a trioleína e o ácido oleico.

A hidrólise da trioleína (1) com água (2) produzindo ácido oléico (3) e glicerol (4) ocorre de acordo com a seguinte relação estequiométrica:



Em termos cinéticos, a reação de hidrólise é considerada reversível. A reação química direta é de primeira ordem em relação à trioleína e à água. A reação inversa é considerada de primeira ordem em relação ao ácido oleico como também em relação ao glicerol. O modelo de taxa usado é o pseudo-homogêneo com dependência das concentrações molares dos reagentes. Os subscritos são como visto na equação 4.1:

$$r' = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_4 \quad (4.2)$$

Os dados cinéticos desta reação foram obtidos por Leão (2007) que utilizou como catalisador o óxido de nióbio. As constantes da equação da taxa de reação para o catalisador de acordo com a equação de Arrhenius são dadas pelas equações abaixo:

$$k_1 = 156,896 \cdot \exp\left(\frac{-40421,9[\text{J/mol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}^2 / (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.3)$$

$$k_2 = 2,41948 \cdot \exp\left(\frac{-40421,9[\text{J/mol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}^2 / (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.4)$$

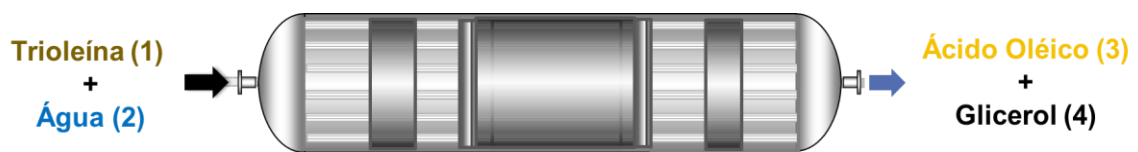
Neste caso, o reator utilizado é um reator tubular de leito fixo (PBR) que possui as seguintes especificações:

**Tabela 4.1:** Especificações do reator tubular de leito fixo para o exemplo 4.1.1.

Variáveis	Especificações	
Pressão	constante	56 bar
Temperatura	constante	260 °C
Dimensões	comprimento	139 cm
	diâmetro	12 cm
Cinética de reação	pseudo-homogênea	1° ordem
Catalisador	óxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	50 g
Alimentação	v <sub>0</sub>	0,13 m <sup>3</sup> /min
	Razão molar	5,7
	F <sub>0</sub>	30,0 mol/min

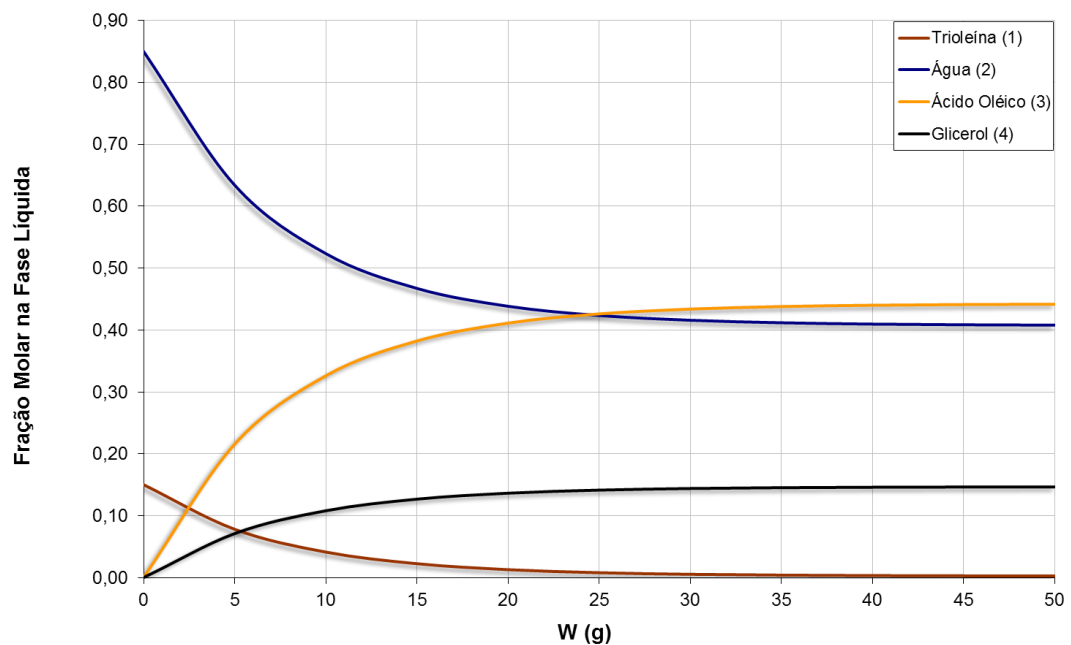
Uma das considerações do modelo do reator PBR utilizado é que a reação química ocorra na fase líquida. Assim, para que se tenha uma corrente totalmente líquida de alimentação escolheu-se a temperatura de 260 °C e pressão de 56 bar para a operação do reator PBR. A vazão volumétrica,  $v_0$ , foi calculada em função da densidade da vazão molar de alimentação dos reagentes na temperatura de entrada. Aspectos como densidade e a distribuição do catalisador no interior do reator tubular foram desconsiderados.

Na Figura 4.1 pode ser visto um esquema geral do reator tubular (PBR) simulado no exemplo 4.1.1.



**Figura 4.1:** Esquema geral do processo de hidrólise exemplo 4.1.1.

Na Figura 4.2, na sequência, tem-se o perfil da fração molar para os componentes do exemplo 4.1.1 ao longo do reator PBR simulado.



**Figura 4.2:** Fração molar dos componentes para o reator tubular PBR do exemplo 4.1.1.

Pela Figura 4.2, nota-se que a trioleína fornecida ao reator é quase que totalmente consumida para uma massa de catalisador de 50g, enquanto que a água em excesso na

corrente de alimentação que não reage sai com 40% molar na corrente de saída. No entanto, este excesso de umidade pode ser retirado por redução da pressão, ou seja, por efeito flash em processo posterior, uma vez que a pressão de vapor da água é significativamente menor que os outros componentes em baixas pressões.

Quanto aos produtos, o ácido oleico e o glicerol gerados na reação química, são imiscíveis entre si e apresentam a formação de duas fases em temperaturas brandas. Desta forma, estes produtos podem ser separados por decantação ou também por centrifugação.

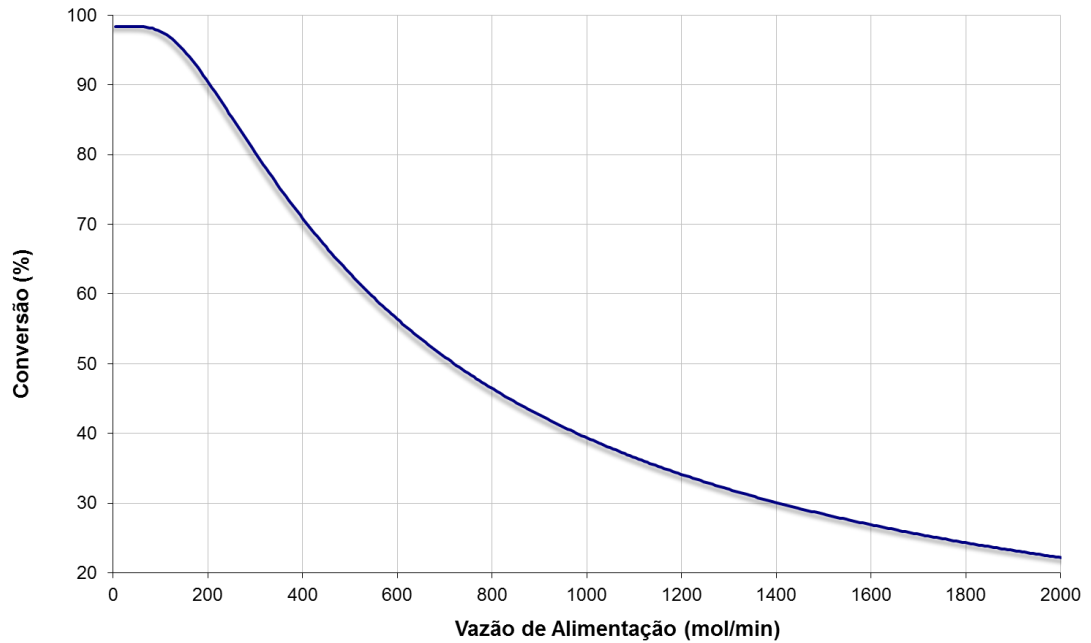
#### *4.1.2 – Análises de sensibilidade*

A influência de algumas variáveis importantes no projeto do reator tubular foram avaliadas. As seguintes variáveis foram analisadas: vazão molar de alimentação dos reagentes, razão molar de alimentação e temperatura de alimentação dos reagentes. Para a análise de sensibilidade a vazão molar de alimentação, tomou-se o intervalo 6 – 2000 mol/min. A razão molar de alimentação entre água e trioleína ficou limitada entre 1:3 – 1:11. Já para o efeito da temperatura, a faixa de temperatura de alimentação dos reagentes foi 100 – 270 °C. O efeito da pressão não foi avaliado, uma vez que esta variável está dependente da temperatura. O intervalo usado na análise da influência da massa de catalisador no interior do leito do reator tubular foi 1 – 50 g. Para cada análise, as demais variáveis foram fixadas como no exemplo 4.1.1.

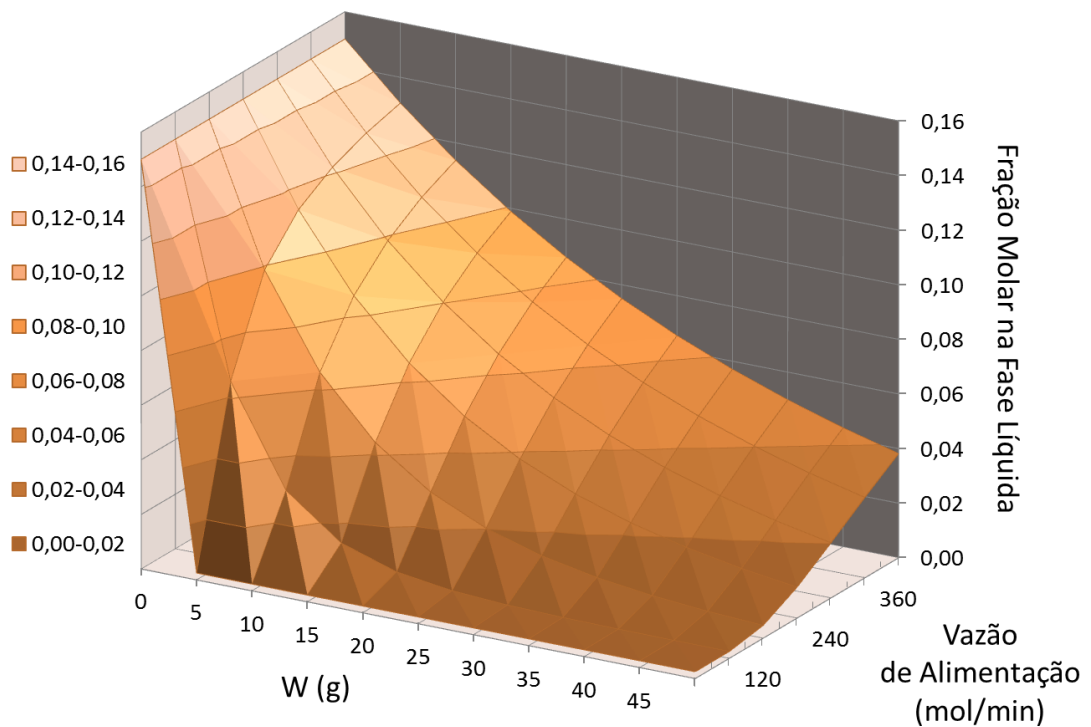
Nas Figuras 4.3 – 4.7, são apresentados os resultados das análises de sensibilidade em função das variáveis supracitadas. Na avaliação da vazão de alimentação, o perfil de conversão de trioleína (1) em função da vazão de alimentação e o efeito desta variável como superfície de resposta são mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. Na Figura 4.5, tem-se a influência da vazão de alimentação com o tempo espacial no reator tubular.

Para o cálculo do tempo espacial, as dimensões do reator são consideradas apenas como estratégia de cálculo. Neste cálculo, a concentração de catalisador no interior do reator tubular é calculada a partir das dimensões do mesmo pela massa de catalisador total.

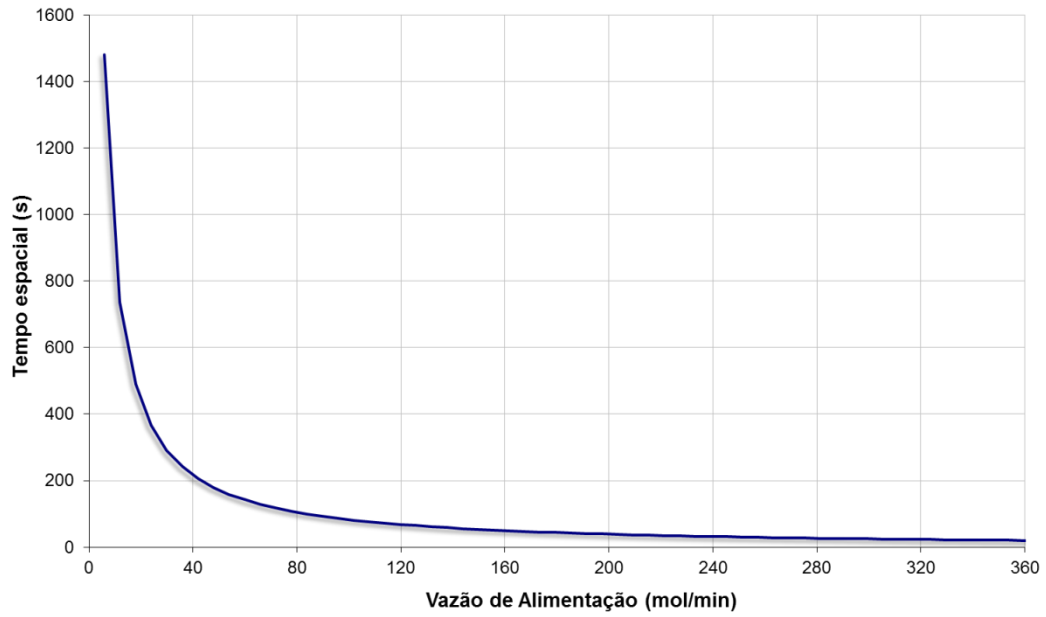
Nas Figuras 4.6 e 4.7 tem-se o perfil de conversão de trioleína e a superfície de composição molar na de trioleína em função da razão molar de alimentação água/trioleína, respectivamente. Na Figura 4.8 tem-se o perfil de conversão de trioleína pela análise de temperatura na corrente de alimentação. Por fim, na Figura 4.9, exibe-se o perfil de conversão de função da massa de catalisador no interior do reator tubular.



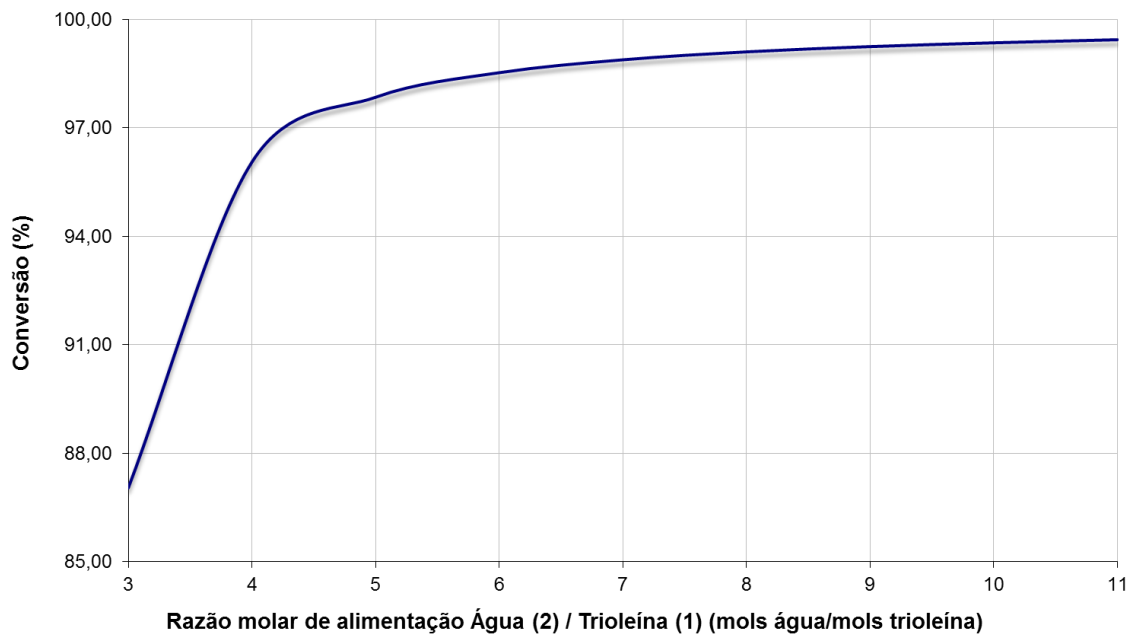
**Figura 4.3:** Perfil de conversão de trioleína (1) em função da vazão de alimentação para o exemplo 4.1.2. Efeito da vazão de alimentação.



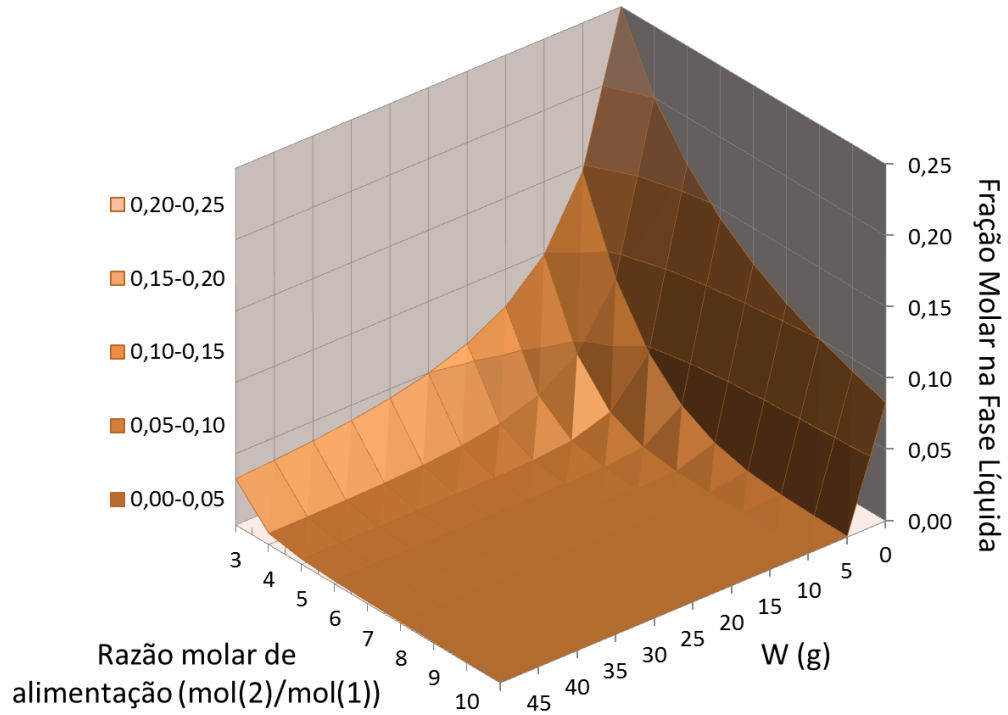
**Figura 4.4:** Superfície de composição de trioleína (1) em função da vazão de alimentação pela massa de catalisador (W) no reator tubular do exemplo 4.1.2. Efeito da vazão de alimentação.



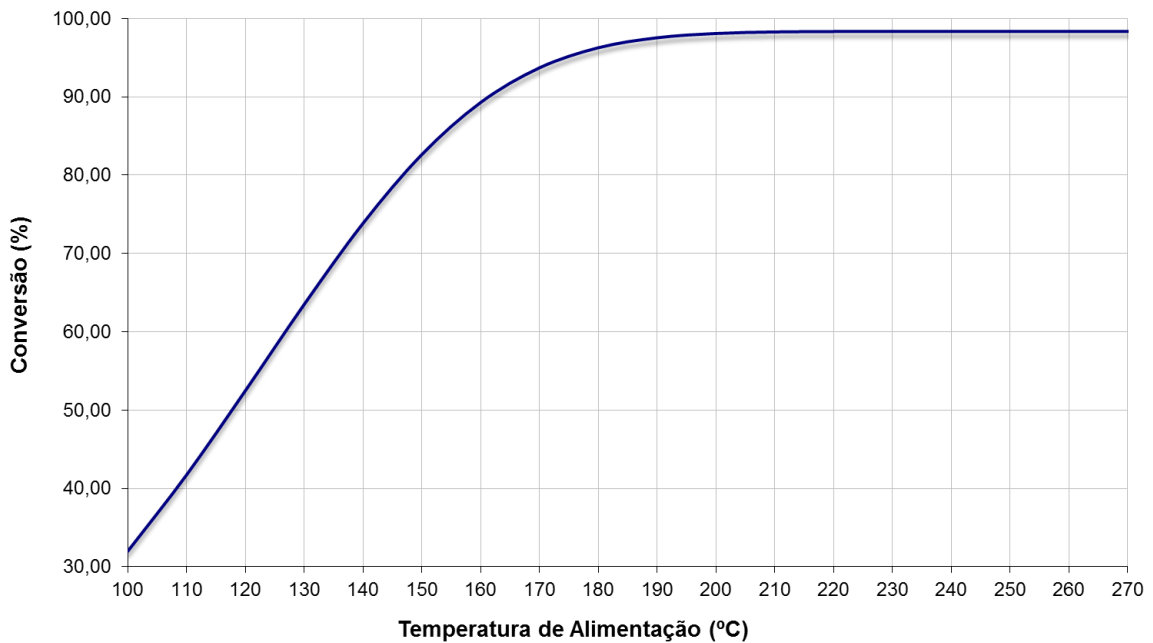
**Figura 4.5:** Perfil do tempo espacial em função da vazão de alimentação para o exemplo 4.1.2. Efeito da vazão de alimentação.



**Figura 4.6:** Perfil de conversão de trioleína (1) em função da razão molar de alimentação água/trioleína para o exemplo 4.1.2. Efeito da razão molar de alimentação.

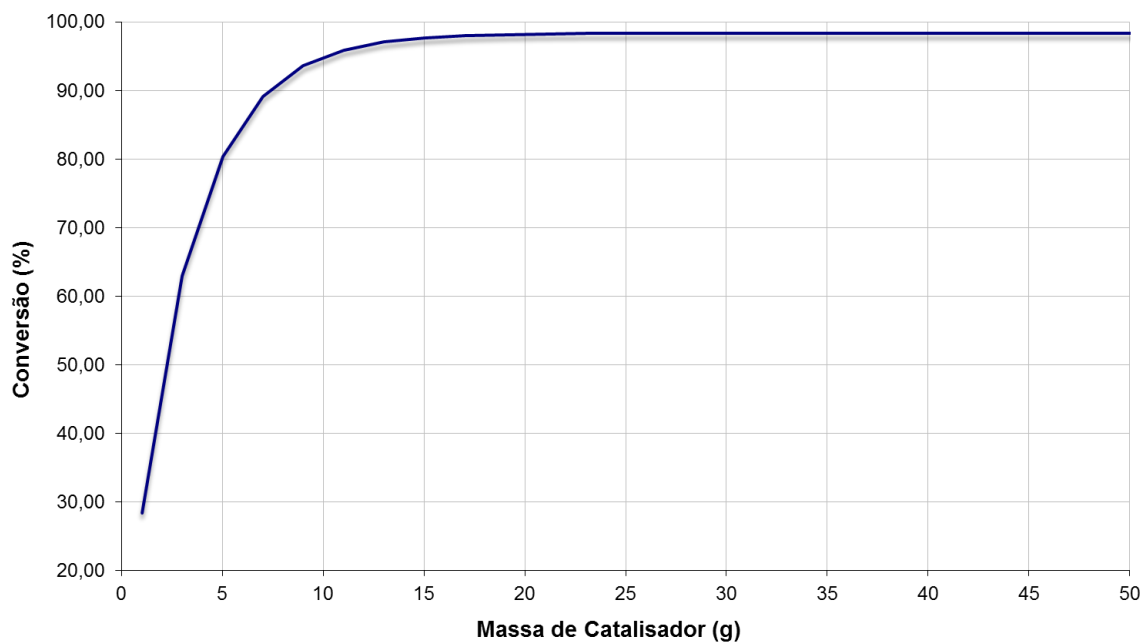


**Figura 4.7:** Superfície de composição de trioleína (1) em função da razão molar de alimentação (2)/(1) ao longo do reator tubular do exemplo 4.1.2. Efeito da razão molar de alimentação.



**Figura 4.8:** Perfil de conversão de trioleína (1) em função da temperatura de reação para o exemplo 4.1.2. Efeito da temperatura.





**Figura 4.9:** Perfil de conversão de trioleína (1) em função da massa de catalisador no leito do reator tubular para o exemplo 4.1.2. Efeito da massa de catalisador.

Dos resultados apresentados nas Figuras 4.3 – 4.9, algumas análises a respeito do efeito das variáveis de operação na conversão da reação podem ser assumidas.

Pela Figura 4.3 percebe-se que vazão mínima é aquela que apresenta os melhores resultados de conversão (98,35%) sendo que a partir do valor de 100 mol/min ocorre uma queda acentuada da conversão de trioleína com o aumento da vazão de alimentação.

Por outro lado, neste caso surge a necessidade de se mensurar, além da conversão de trioleína, o tempo espacial no interior do reator. Isto se faz uma vez que se deve evitar a exposição tanto dos reagentes, quanto dos produtos à temperaturas elevadas. Na Figura 4.5, vê-se que o tempo espacial tem comportamento análogo ao da Figura 4.3. Vazões muito baixas irão apresentar tempo espacial elevado enquanto vazões muito altas resultam em tempos espaciais pequenos, no entanto, com baixas conversões. Assim, a faixa de vazões 30 – 90 mol/min resultaram em conversões altas (aproximadamente 98,35%) e baixos tempos espaciais. Desta forma, os componentes não ficam sujeitos a temperaturas elevadas por longo período de tempo.

Na Figura 4.4, a superfície de composição de trioleína mostra que maiores valores de vazão ocasionam menor diminuição na concentração de trioleína no reator, em outras palavras, a conversão é menor. Tal fato pode ser explicado pelo menor tempo de exposição

dos reagentes ao catalisador no interior do reator, desfavorecendo assim a ocorrência da reação química. Por outro lado conforme a vazão de alimentação é reduzida, menores frações molares de trioleína são obtidas na saída do reator.

Para os casos da razão molar de alimentação e massa de catalisador quanto menor os valores destas variáveis, tanto menor será o custo envolvido no processo. Nas Figuras 4.6 e 4.7 observa-se que há uma relação crescente entre a conversão e a razão molar de alimentação, como esperado. A relação estequiométrica da reação de hidrólise analisada é de 3:1 entre a água e a trioleína. A partir de um valor duas vezes superior ao da relação estequiométrica a curva de conversão de trioleína apresenta valor quase estável. Como forma de se evitar custos de recirculação de água que entra no reator em excesso, optou-se em considerar uma razão molar próxima de 6:1, mais especificamente 5,7 mols de água por mol trioleína. Condições industriais da empresa SGS (Ponta Grossa/PR), relatam relação de alimentação mássica de 1:1. Esta relação de alimentação representa uma relação molar de alimentação 16:1 a qual, neste trabalho, geraram conversão superior à 99,6%.

Na análise da influência da temperatura do reator cujos resultados são apresentados na Figura 4.8, observa-se aumento linear no intervalo 100 – 180 °C, chegando a um valor máximo de conversão próximo a 220 °C.

Pela Figura 4.9 percebe-se um aumento com tendência de aumento linear no intervalo 0 – 5 g e a partir de 20 g atinge-se o equilíbrio (conversão próxima a 98%). A partir deste ponto grandes variações na massa de catalisador ocasionam incrementos muito pequenos na conversão de triglicédeos, decorrente da limitação de volume no interior do reator tubular.

Após as análises de sensibilidade tomadas no exemplo 4.1.2, encontrou-se que as melhores condições de projeto para o reator tubular simulado para o exemplo foram de 80 mol/min para a vazão de alimentação, razão molar de alimentação entre a água e a trioleína de 11:1 e 220 °C na temperatura de alimentação dos reagentes e 20 g de catalisador no interior do reator para um tempo espacial estimado de 108,25 s.

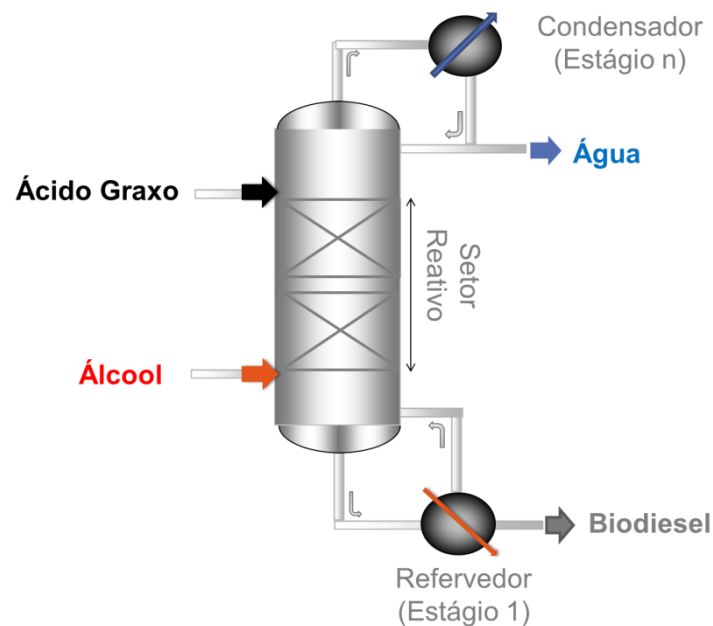
Com estas condições operacionais conversões acima de 99% foram obtidas, as quais podem proporcionar um biodiesel, gerado em posterior reação de esterificação, passível de conversões superiores à pureza do biodiesel a ser comercializado sob as legislações atuais vigentes no país.

## 4.2 – Etapa de Esterificação

Os dois primeiros exemplos apresentados a seguir, tiveram como objetivo a validação do código FORTRAN desenvolvido para a simulação da reação de esterificação em colunas de destilação reativa. Os outros exemplos são casos inéditos.

Em todos os sistemas simulados foi considerado comportamento de gás ideal para a fase vapor e que a fase líquida fosse descrita por um modelo de energia de Gibbs de excesso. A equação de Antoine foi usada para cálculo das pressões de vapor e das entalpias de vaporização pelo uso da equação de Clausius-Clayperon. Dados termodinâmicos adicionais sobre este sistema reativo foram tomados dos bancos de dados NIST e DIPPR. Estes valores de propriedades termodinâmicas estão disponíveis no Apêndice I desta tese.

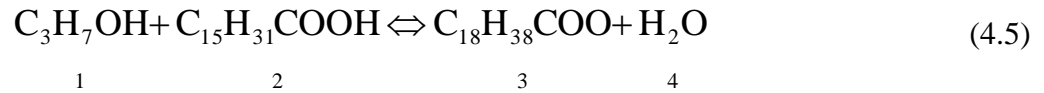
A Figura 4.10 apresenta um esquema geral da coluna reativa simulada em cada um dos exemplos a seguir. Neste esquema, o ácido graxo é alimentado na parte superior da coluna, no início do setor reativo, enquanto que o álcool é alimentado na parte inferior da coluna, no fim do setor reativo.



**Figura 4.10:** Esquema geral da coluna de destilação reativa simulada neste trabalho.

#### 4.2.1 - Produção de Palmitato de isopropila

A esterificação do ácido palmítico (2) com o isopropanol (1) produzindo palmitato de isopropila (3) e água (4) ocorre de acordo com a seguinte relação estequiométrica:



Segundo Chin *et al.* (2006), a reação química direta é de primeira ordem em relação ao ácido palmítico e ao isopropanol, sendo neste caso considerada reversível. A reação inversa é considerada de primeira ordem em relação ao palmitato de isopropila como em relação à água.

O modelo de taxa de reação utilizado neste exemplo foi o pseudo-homogêneo em função das atividades dos reagentes na fase líquida:

$$r = W(k_1 a_1 a_2 - k_{-1} a_3 a_4) \quad (4.6)$$

Na qual  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$  são as atividades de cada componente conforme apresentado na equação (4.6) e  $W$  é a massa de catalisador utilizada em gramas. Chin *et al.* (2006) utilizaram um modelo heterogêneo nas simulações, levando-se em conta a influência da adsorção como etapa limitante.

O catalisador utilizado é um complexo de acetato de zinco suportado sobre sílica gel funcionalizada; as constantes da equação da taxa para o catalisador em função da equação de Arrhenius são dadas pelas equações (4.7) e (4.8) (CHIN *et al.*, 2006):

$$k_1 = 5,999 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-35.000[\text{J/mol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.7)$$

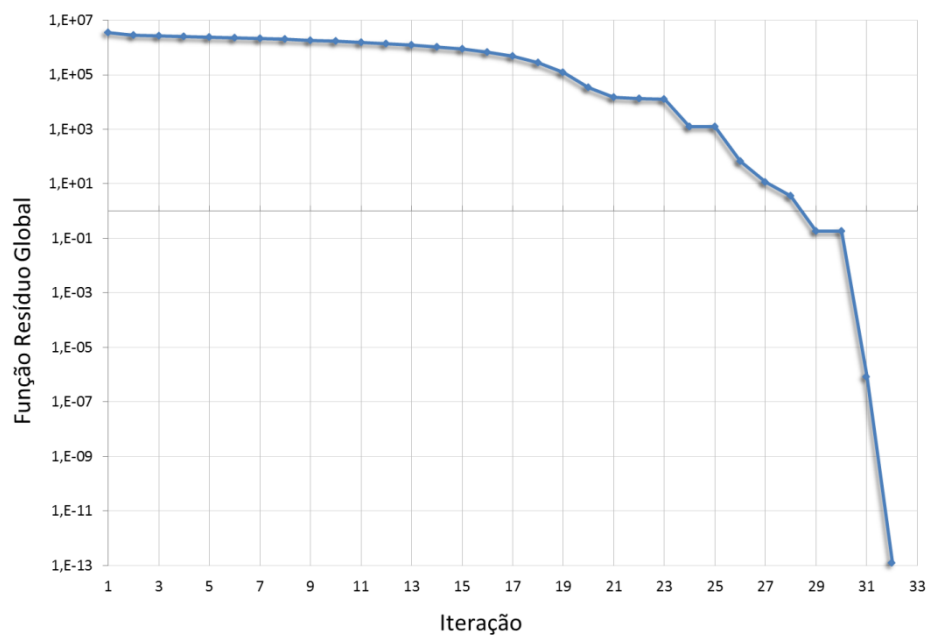
$$k_{-1} = 4,76 \cdot \exp\left(\frac{-22.488[\text{J/mol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.8)$$

O modelo UNIQUAC foi utilizado para representar o comportamento não ideal da fase líquida. Neste caso, a coluna analisada possui 20 estágios (refervedor, 18 pratos adiabáticos e condensador). As especificações da carga são apresentadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.1.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1,0132 bar
n° de Estágios		20
Condensador	Total	Estágio 20
Refrervedor	Parcial	Estágio 1
Razão de Refluxo	Condensador	1,0
Zona Reativa		7° até 14° Estágios
Catalisador	Acetato de Zinco suportado em Sílica Gel funcionalizada	125 g / estágio
Alimentação		
1	0,468(gmol/min) 1,0132 bar, 353 K Isopropanol (IPA)	Estágio 7
2	0,366(gmol/min) 1,0132 bar, 353 K Ác. Palmítico (AP)	Estágio 15

Na resolução deste exemplo, foram necessárias 32 iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Na Figura 4.11 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.

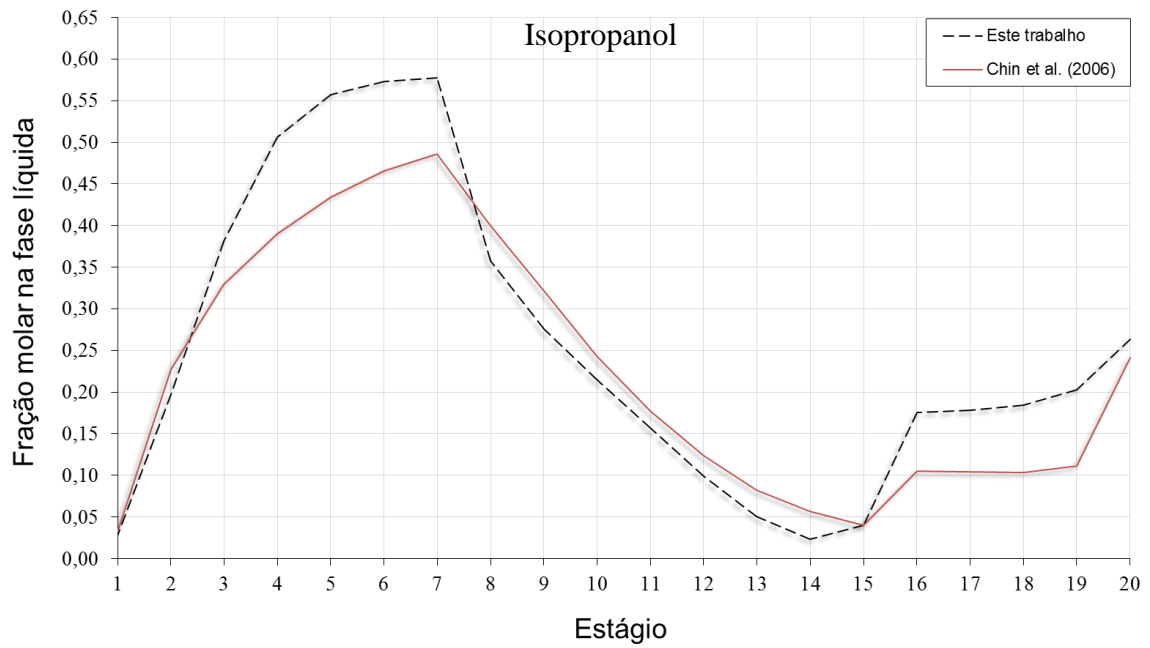
**Figura 4.11:** Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.1.

Uma síntese dos resultados obtidos neste exemplo são mostrados na Tabela 4.3, com a respectiva comparação com Chin *et al.* (2006). Nota-se que neste exemplo o valor de conversão chegou a 99,7%, enquanto os autores registraram 96% em seu trabalho. Apesar das diferenças nas modelagens termodinâmicas e de cinética de reação assumidas em ambas simulações, pode-se notar clara similaridade entre os resultados obtidos.

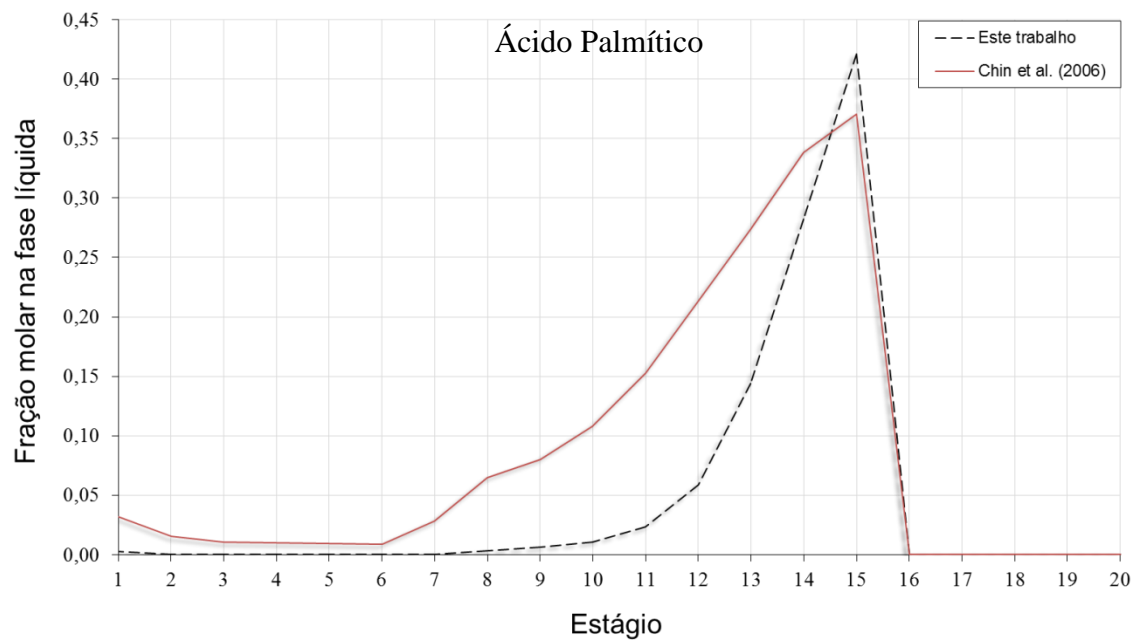
**Tabela 4.3:** Comparação dos resultados simulados no exemplo 4.2.1. com dados de Chin *et al.*, (2006).

Fração molar na fase líquida		Chin <i>et al.</i> (2006)	Este trabalho
Topo	1	0,244	0,263
	2	0,000	0,000
	3	0,000	0,000
	4	0,756	0,737
Fundo	1	0,048	0,028
	2	0,031	0,003
	3	0,838	0,739
	4	0,083	0,232
Temperatura	Estágio 1	478,08	465,15
	Estágio 20	354,42	371,57
Conversão	(% - ácido palmítico)	96,0	99,7

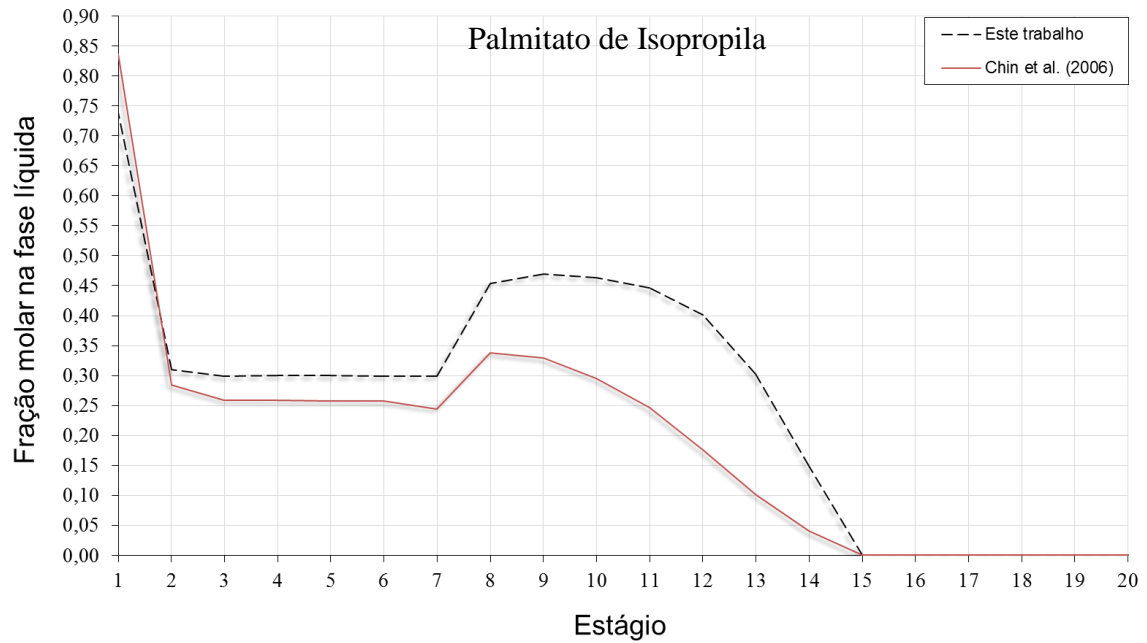
Nas Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 são apresentados os perfis das frações molares da fase líquida. Nas Figuras 4.16 e 4.17 são exibidos os resultados do perfil de temperatura e de taxa de reação ao longo da coluna, respectivamente. Percebe-se que os perfis obtidos neste trabalho foram semelhantes aos resultados obtidos por Chin *et al.* (2006).



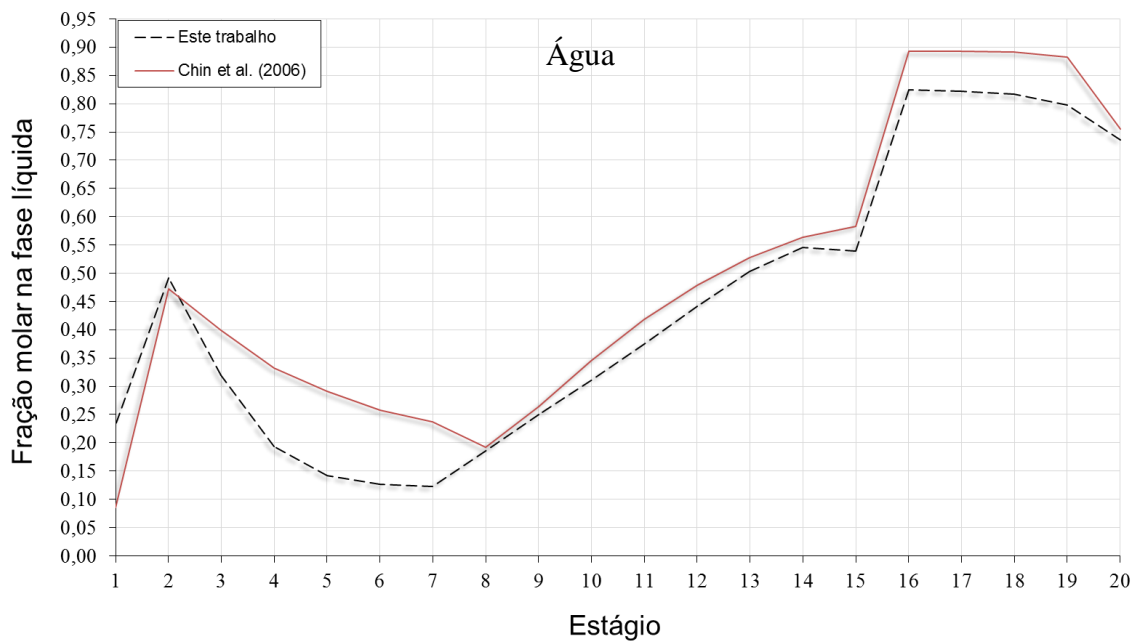
**Figura 4.12:** Perfil de fração molar de isopropanol (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.



**Figura 4.13:** Perfil de fração molar de ácido palmítico (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

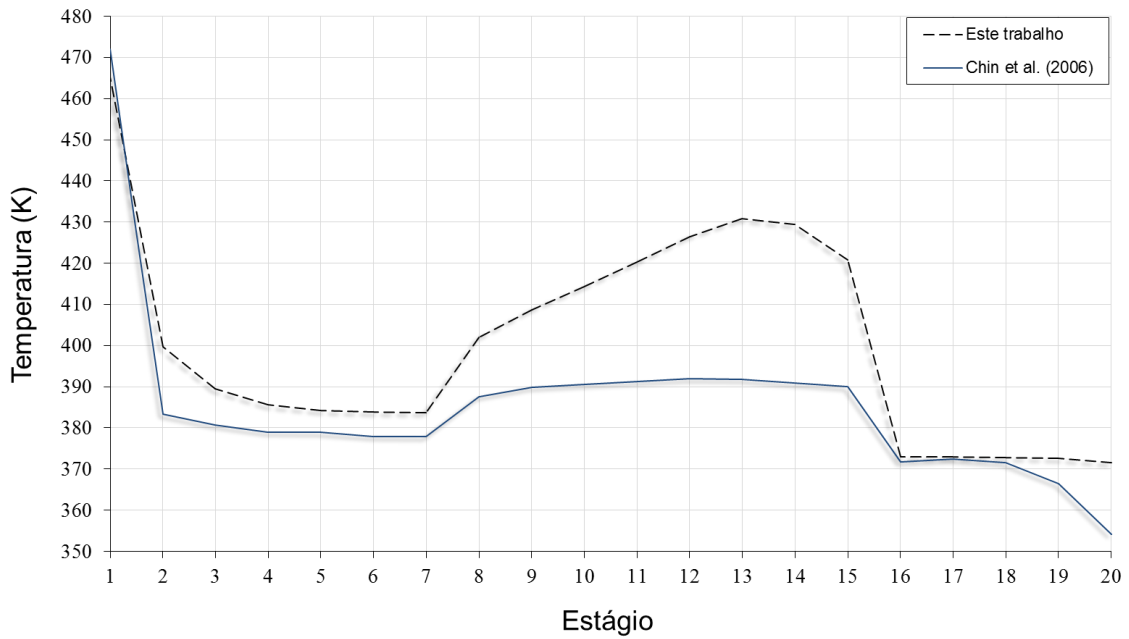


**Figura 4.14:** Perfil de fração molar de palmitato de isopropila - Biodiesel (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

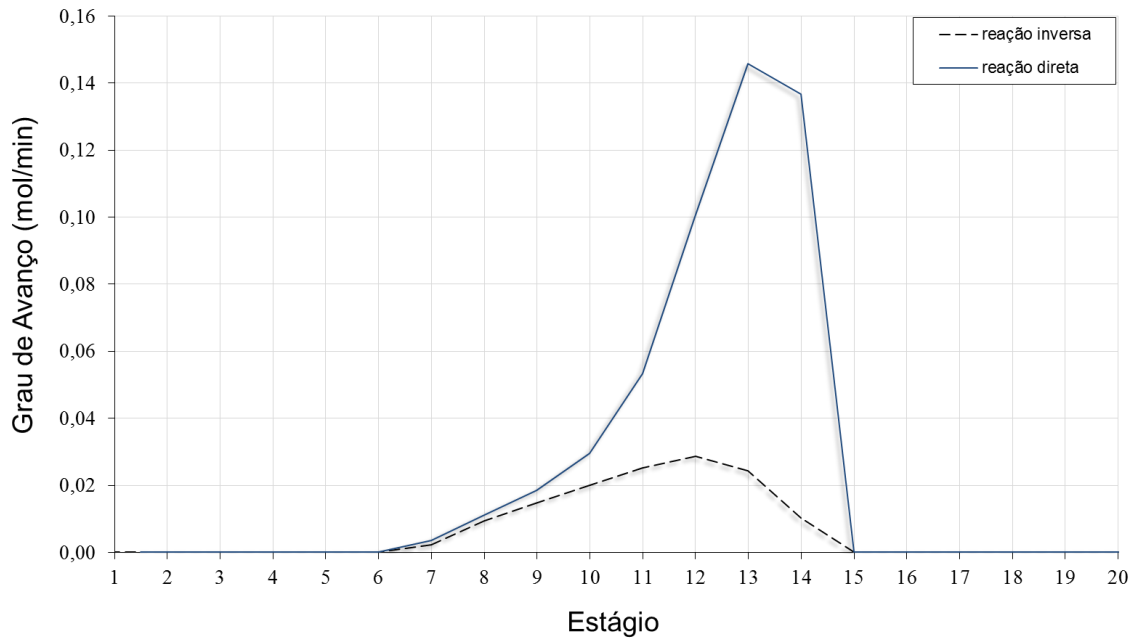


**Figura 4.15:** Perfil de fração molar de água (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.





**Figura 4.16:** Perfil de Temperatura ao longo da coluna para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.



**Figura 4.17:** Taxa de Reação ao Longo da Coluna para a coluna simulada no exemplo 4.2.1.

Pela Figura 4.17, nota-se que o taxa de reação da reação direta tem valor maior entre os estágios 13 e 14. Tal fato já era esperado, pois estes estágios estão próximos à alimentação

de ácido graxo, portanto com maior concentração deste componente bem como maior temperatura, favorecendo a cinética de reação de esterificação.

As diferenças nos resultados das Figuras 4.12 – 4.17 podem ser justificadas pelas seguintes considerações adotadas na modelagem desta tese:

#### 1) Modelagem termodinâmica

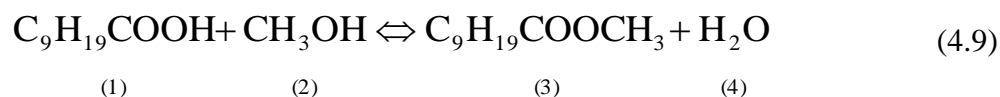
Neste trabalho, o calor de reação é desprezado quando comparado ao calor de vaporização. Chin *et al.* (2006) consideraram a reação como sendo endotérmica com calor de reação  $\Delta H_r = + 43000$  J/mol. Desta forma, visualizando-se o perfil de temperatura (Figura 4.16), nota-se que os resultados de Chin *et al.* (2006) apresentam valores de temperatura, na faixa reativa, inferiores aos obtidos neste trabalho.

#### 2) Modelagem cinética

Outra justificativa para as diferenças encontradas entre as simulações deste trabalho e os dados de Chin *et al.* (2006), pode ser atribuída a aspectos da modelagem da cinética de reação. O modelo cinético deste exemplo utilizou a equação 4.6, ou seja, o modelo pseudo-homogêneo, enquanto que nos cálculos de Chin *et al.* (2006) foi empregado um modelo heterogêneo com a influência da adsorção como uma das etapas limitante para a ocorrência da reação química. Segundo Steinigeweg & Gmehling (2003), o modelo heterogêneo pode gerar uma melhor reprodução dos dados experimentais. Vale também ressaltar que as constantes de reação utilizadas para a equação da cinética pseudo-homogênea foram tomados de ajuste para a reação heterogênea pois não havia tais dados disponíveis na literatura. Desta asserção, pode-se notar a maior conversão obtida neste trabalho (99,7%), frente à dos autores (96%); pois na cinética heterogênea, há a restrição pelo efeito da adsorção no catalisador.

### 4.2.2- Produção do Decanoato de metila

A esterificação do ácido decanóico (1) com o metanol (2) produzindo decanoato de metila (3) e água (4) ocorre de acordo com a seguinte relação estequiométrica:



Segundo Steinigeweg & Gmehling (2003), a reação química é considerada de primeira ordem em relação ao ácido decanóico e ao metanol para a reação direta. A reação inversa também é considerada de primeira em relação ao decanoato de metila e à água .

Neste exemplo, o modelo de taxa utilizado foi o pseudo-homogêneo em função das atividades dos reagentes:

$$r = W(k_1 a_1 a_2 - k_{-1} a_3 a_4) \quad (4.10)$$

Steinigeweg & Gmehling (2003) utilizaram o seguinte modelo cinético heterogêneo nas simulações:

$$r = W \left( \frac{k_1 a_1 a_2}{K_{\text{Sorb}} a_4^2} - \frac{k_{-1} a_3}{K_{\text{Sorb}} a_4} \right) \quad (4.11)$$

Nas equações anteriores  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$  são as atividades de cada componente conforme a equação (4.10),  $W$  é a massa de catalisador utilizada em gramas e  $K_{\text{Sorb}}$  é a constante de adsorção e  $k_1$  e  $k_{-1}$  as constantes da equação de taxa de reação direta e indireta, respectivamente.

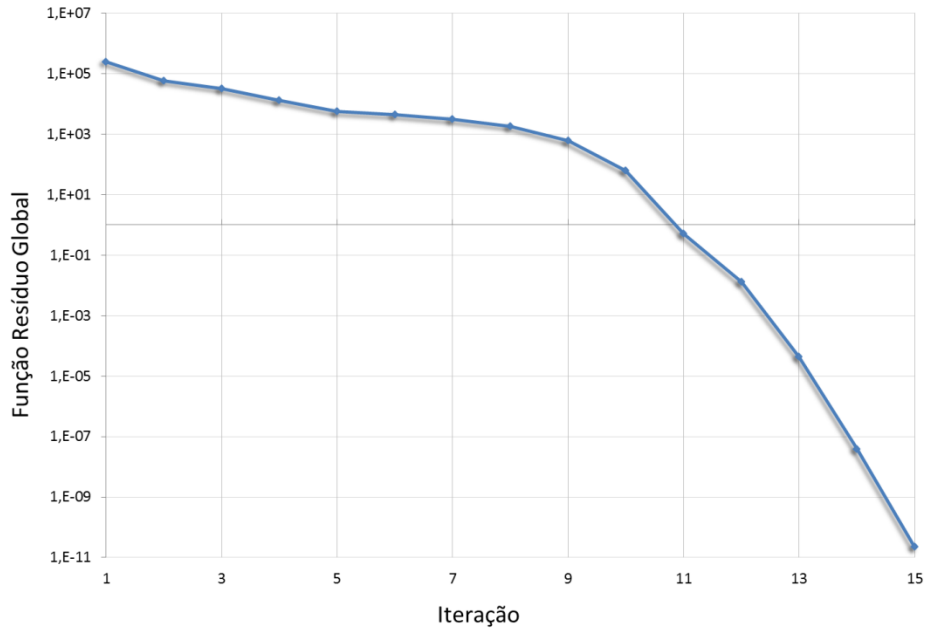
O catalisador usado por Steinigeweg & Gmehling (2003) foi uma resina de troca iônica ácida chamada comercialmente de Amberlyst 15. As constantes da equação da taxa de reação em função da equação de Arrhenius são representadas pelas seguintes equações:

$$k_1 = 9,1164 \times 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-6871 \text{ [kJ/mol]}}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.12)$$

$$k_{-1} = 1,4998 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-64660 \text{ [J/mol]}}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.13)$$

A não idealidade da fase líquida foi modelada pelo modelo UNIFAC Dortmund. Para este caso, a coluna de destilação reativa contempla 20 estágios (refervedor, 18 pratos adiabáticos e condensador).

Na resolução deste exemplo, foram necessárias nove iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Na Figura 4.18 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional. A seguir, são mostradas as especificações de carga da coluna de destilação reativa na Tabela 4.4.



**Figura 4.18:** Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.2.

**Tabela 4.4:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.2.

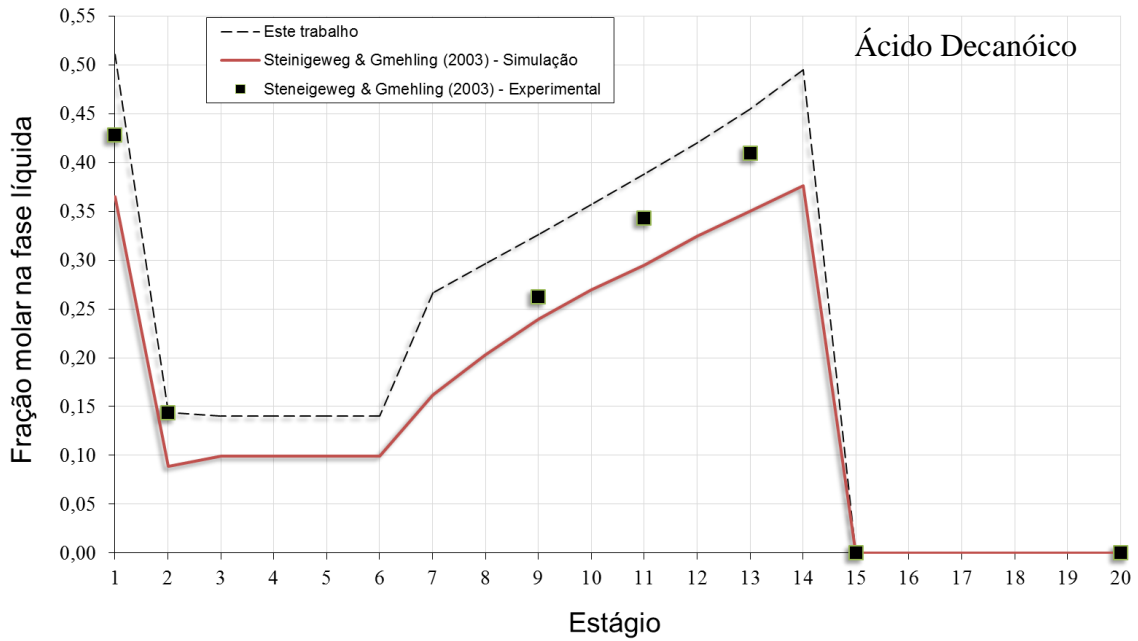
Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1,0132 bar
n° de Estágios		20
Condensador	Total	Estágio 20
Refrator	Parcial	Estágio 1
Razão de Refluxo	Condensador	0,5
	Refrator	2,542
Zona Reativa		7° até 14° Estágios
Catalisador	Recheio Katapak-SP resina Amberlyst 15	128g
Alimentação		
1	0,250(gmol/min) 1,0132 bar, 331,19 K Ác. Decanóico	Estágio 14
2	0,483(gmol/min) 1,0132 bar, 337,65 K Metanol	Estágio 6

As Figuras 4.19 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam os perfis das frações molares da fase líquida. As Figuras 4.23 e 4.24 exibem os resultados do perfil de temperatura e de taxa de reação ao longo da coluna, respectivamente.

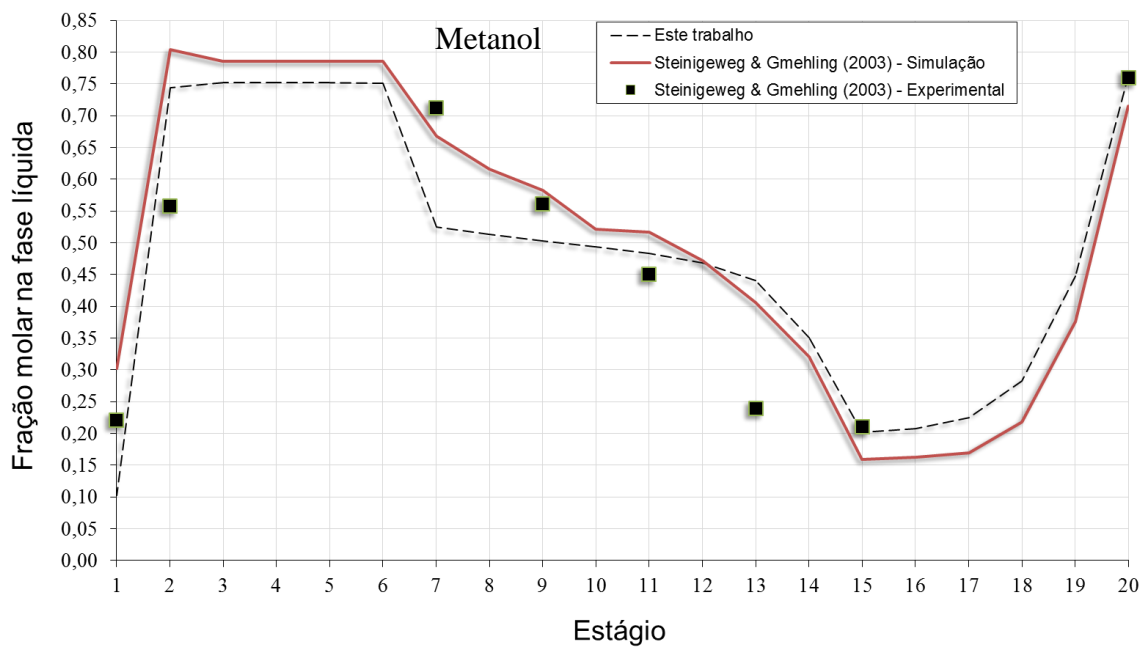
Pela Tabela 4.5, percebe-se que os resultados obtidos neste exemplo foram muito similares aos valores experimentais e as simulações feitas por Steinigeweg & Gmehling (2003). Os valores de temperaturas e frações molares encontrados nas simulações computacionais deste exemplo, principalmente quando se observa o condensador, apresentam valores mais próximos dos encontrados experimentalmente, quando comparado com as simulações realizadas por Steinigeweg & Gmehling (2003).

**Tabela 4.5:** Comparação dos resultados simulados no exemplo 4.2.2 com os resultados de Steinigeweg & Gmehling (2003).

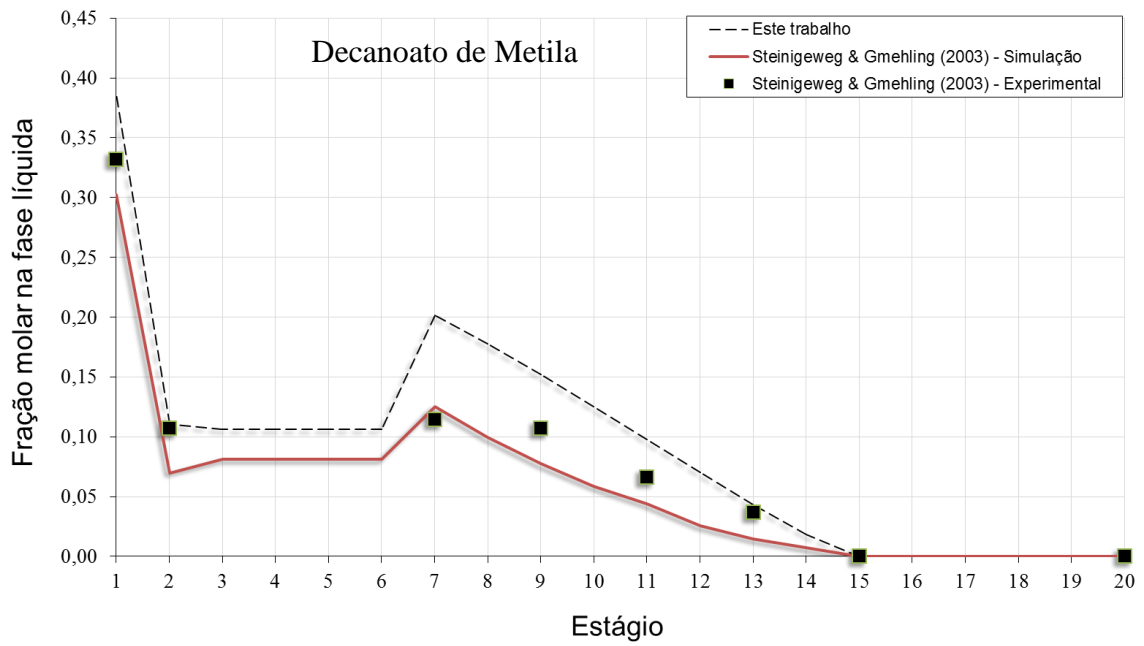
Fração molar de líquido		Steinigeweg & Gmehling (2003)	Experimental	Este trabalho
Topo	1	0,000	0,000	0,000
	2	0,716	0,760	0,763
	3	0,000	0,000	0,000
	4	0,277	0,240	0,237
Fundo	1	0,366	0,428	0,511
	2	0,303	0,220	0,103
	3	0,303	0,332	0,386
	4	0,001	0,000	0,000
Temperatura	Estágio 1	363,53	-	363,49
	Estágio 11	347,28	-	338,83
	Estágio 20	341,27	-	341,39
Conversão	(% - ácido decanóico)	42,99	-	42,99



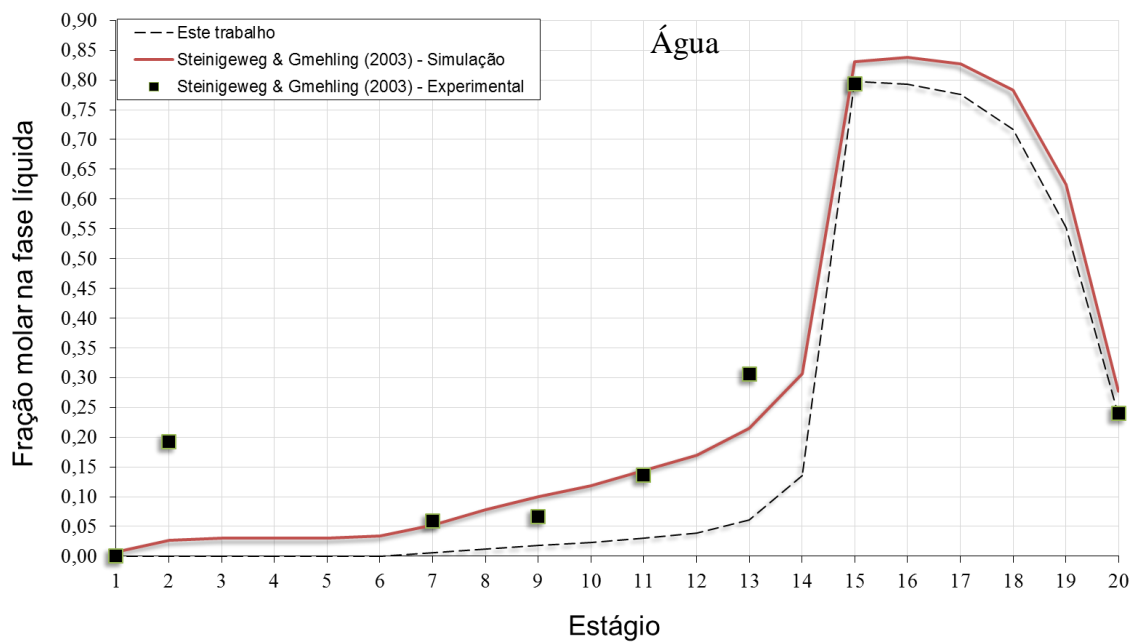
**Figura 4.19:** Perfil da fração molar de ácido decanóico (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.



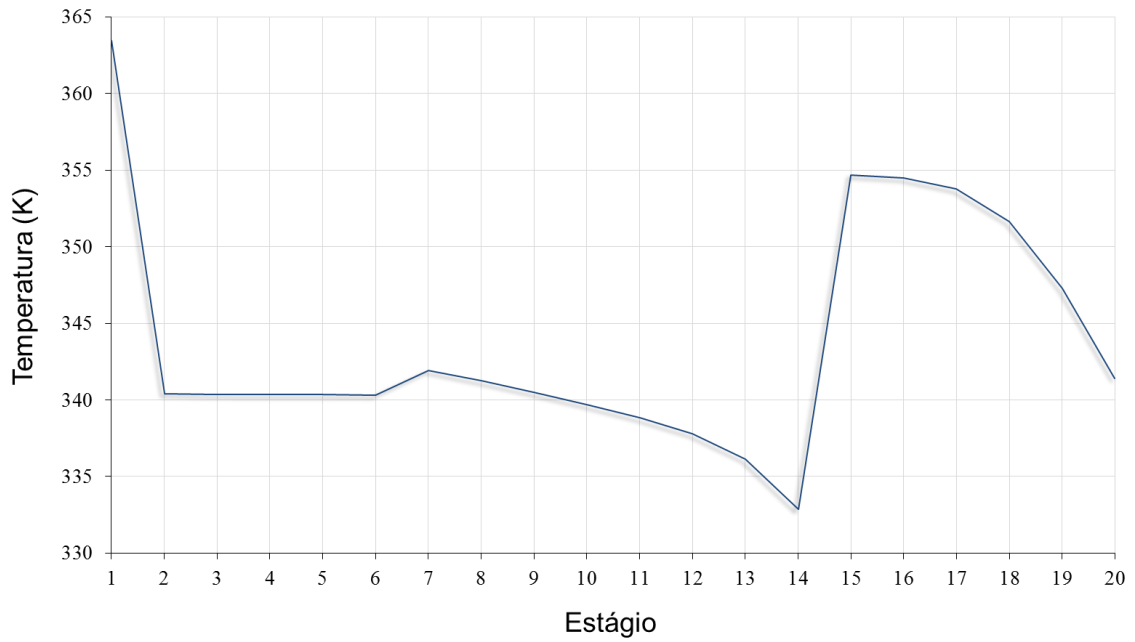
**Figura 4.20:** Perfil da fração molar de metanol (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.



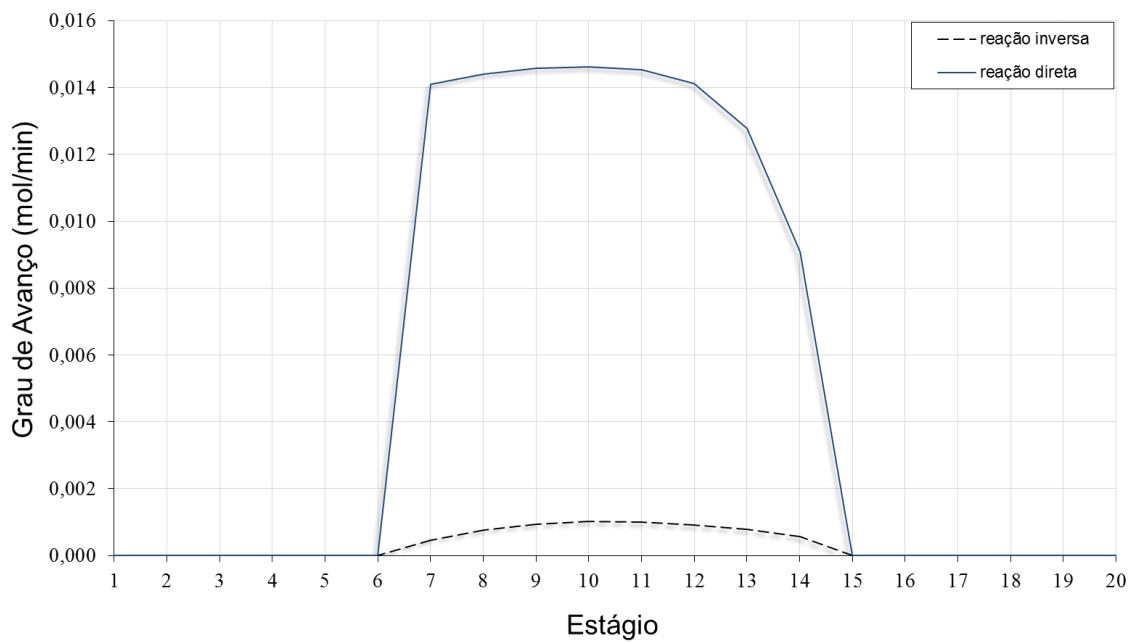
**Figura 4.21:** Perfil da fração molar de decanoato de metila (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.



**Figura 4.22:** Perfil da fração molar de água (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.2.



**Figura 4.23:** Perfil de temperatura ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.2.



**Figura 4.24:** Taxa de reação ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.2.

Assim como no exemplo anterior, as diferenças entre os resultados deste trabalho em relação aos resultados das simulações de Steinigeweg & Gmehling (2003), podem ser atribuídas a alguns aspectos na modelagem da cinética de reação e de simplificações consideradas neste trabalho.



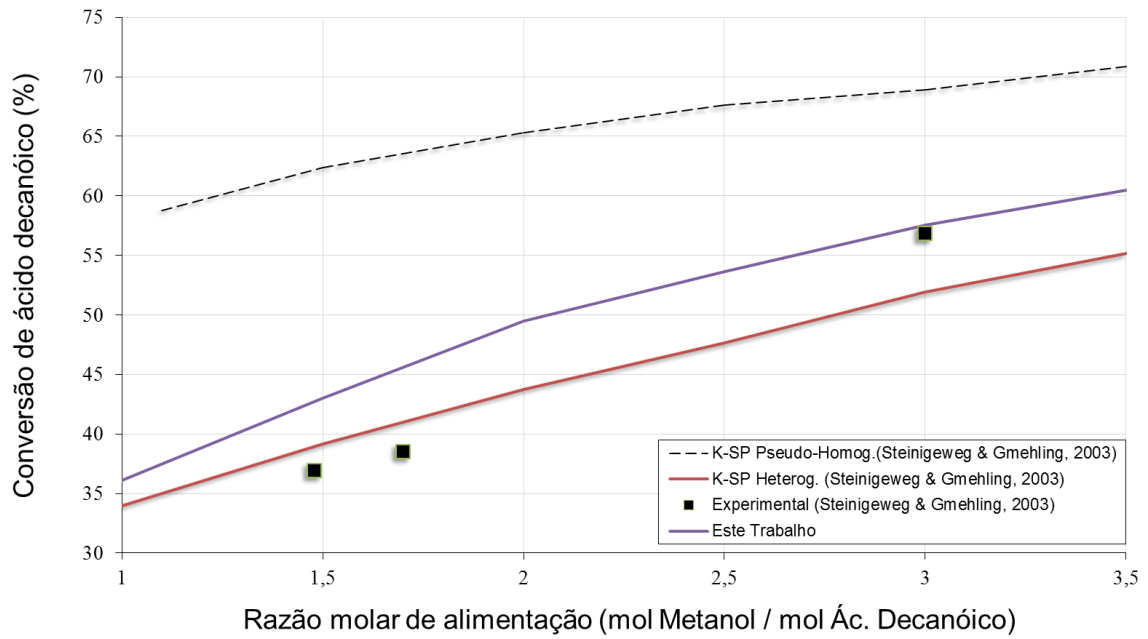
Enquanto o modelo deste trabalho se baseia na equação (4.10), ou seja, o modelo pseudo-homogêneo, nos cálculos de Steinigeweg & Gmehling (2003) foi empregado o modelo heterogêneo com adsorção como uma etapa limitante, equação (4.11), que segundo os autores descrevem melhor a cinética dos dados experimentais. Entretanto, a diferença dos resultados são mais significativas nos pratos intermediários, sendo que nos extremos, no topo e no fundo da coluna, os resultados foram mais próximos dos valores experimentais.

Observa-se da Figura 4.24, que a reação química direta é favorecida na região próxima à alimentação de ácido graxo.

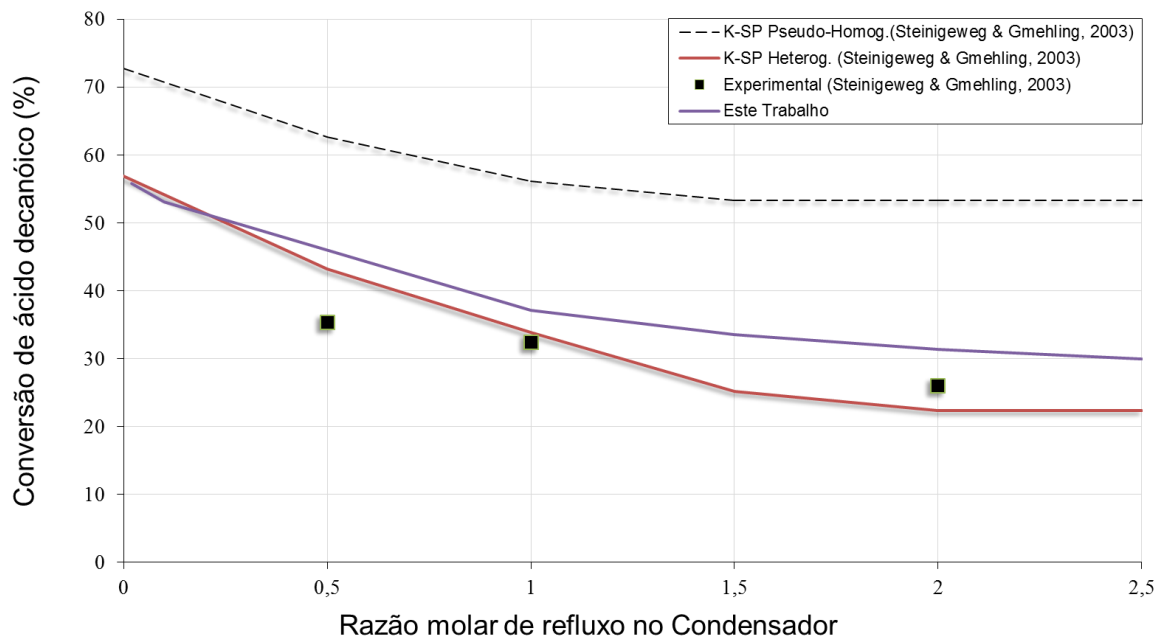
Apesar de os autores citados não terem apresentado o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa, a partir da Figura 4.23 e observando também a Tabela 4.5, é possível notar que a temperatura no estágio 11 na coluna de destilação reativa obtido aqui é inferior ao obtido por Steinigeweg & Gmehling (2003).

#### *4.2.2.1 – Análises de sensibilidade*

Dois ensaios computacionais de análise de sensibilidade foram realizados com a finalidade de avaliar a flexibilidade do programa utilizado neste trabalho para simulação da operação em estado estacionário de colunas de destilação reativa. Ambos os ensaios avaliam a influência de parâmetros inerentes ao processo como a razão molar de alimentação entre os reagentes (metanol/ácido decanóico) (Figura 4.25) e a razão de refluxo (Figura 4.26). Nestes testes, a variável dependente a ser analisada é a conversão percentual molar final de ácido decanóico.



**Figura 4.25:** Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2.2.1. Influência da razão molar de alimentação ácido decanóico / metanol.



**Figura 4.26:** Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2.2.1. Influência da razão molar de refluxo no condensador.

Esta análise foi realizada com o intuito de comparar seus resultados com dados dos mesmos autores do exemplo 4.2.2. Nestas análises, há uma comparação entre os modelos

descritos pelas equações (4.10) e (4.11). No artigo de Steinigeweg & Gmehling (2003) há uma avaliação similar do comportamento de um modelo pseudo-homogêneo contra um modelo de cinética heterogênea, equação (4.11).

Nas Figuras 4.25 e 4.26, pode-se observar que a análise de sensibilidade gerou resultados compatíveis em ambos os casos com os dados de Steinigeweg & Gmehling (2003). Quando compara-se apenas os modelos pseudo-homogêneos de Steinigeweg & Gmehling (2003) e este trabalho, verifica-se que ambos apresentam os maiores desvios quando comparados com os pontos experimentais. Em contraste, o modelo heterogêneo simulado pelos autores, apresenta os menores desvios quando comparado com os pontos experimentais.

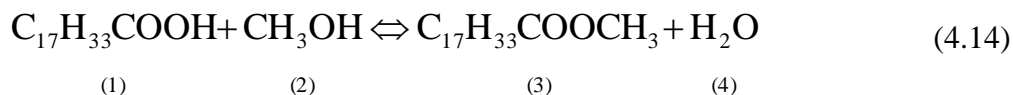
Quanto à influência de tais variáveis, nota-se que a conversão de ácido decanóico é inversamente proporcional à razão de refluxo, enquanto que a mesma é diretamente proporcional à razão de alimentação entre o metanol e o ácido decanóico. Nota-se que a partir da razão de refluxo de 1,5 em valores crescentes suaviza-se a inclinação da curva de conversão. Por outro lado, percebe-se uma tendência crescente para a conversão de ácido graxo pela razão de alimentação.

Portanto, a similaridade entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos por Chin *et al.* (2006) e Steinigeweg & Gmehling (2003), validaram o código computacional desenvolvido neste estudo. Assim, tem-se maior segurança para a realização de análises deste tipo nos exemplos inéditos apresentados a seguir.

Inicialmente, são apresentadas simulações da reação de esterificação em colunas de destilação reativa do ácido oleico e do ácido láurico, nos exemplos 4.2.3 e 4.2.4, respectivamente. Na sequência, no exemplo 4.2.5 apresenta-se resultados da esterificação de uma mistura de três ácidos graxos que são majoritários no óleo de soja, sendo esta mistura considerada um pseudocomponente, tendo suas propriedades físico-químicas avaliadas por uma média ponderada baseada na composição de um hidrolisado de soja.

#### **4.2.3- Produção de Oleato de metila**

O presente exemplo trata a esterificação do ácido oléico (1) com o metanol (2) produzindo oleato de metila(3) e água (4). Tal reação ocorre de acordo com a seguinte relação estequiométrica:



A reação química direta é considerada como de segunda ordem em relação ao ácido oléico e a reação inversa é considerada de ordem zero em relação ao metanol, sendo, portanto esta reação considerada irreversível.

O modelo de taxa utilizado neste exemplo foi o pseudo-homogêneo em função da concentração de reagentes, expresso pela seguinte equação:

$$r = Wk_1C_1^2 \quad (4.15)$$

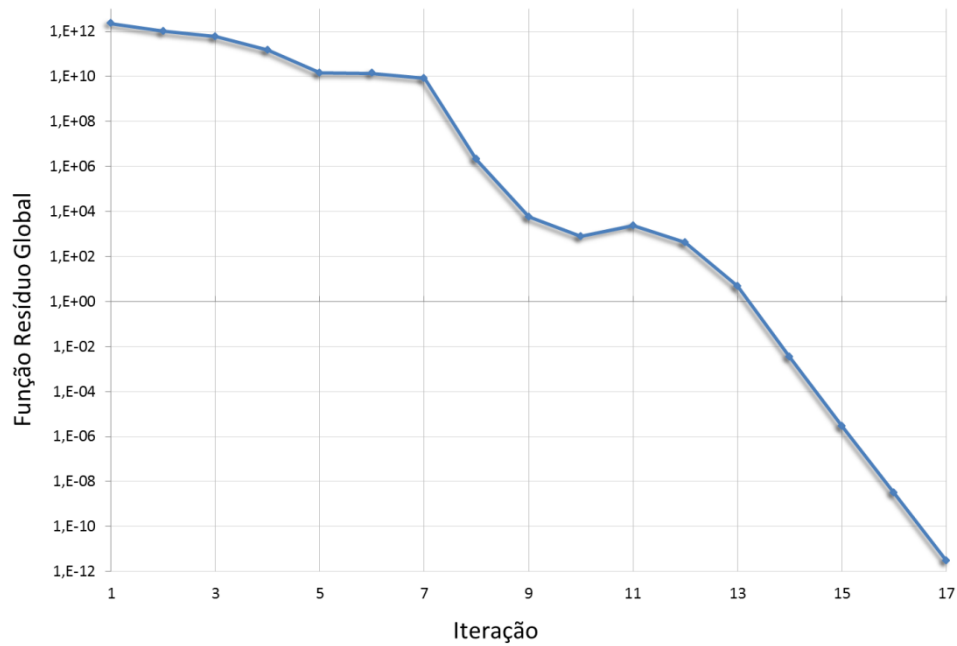
Sendo  $C_1$  a concentração de ácido oléico e metanol na mistura reacional e  $W$  é a massa de catalisador em gramas.

Os dados para a cinética desta reação foram obtidos por Gonçalves (2007) que utilizou como catalisador o óxido de nióbio em pó. A constante da equação da taxa de reação em função da equação de Arrhenius é dada por:

$$k_1 = 1,13 \cdot \exp\left(\frac{-27209[\text{J/mol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.16)$$

A coluna de destilação reativa simulada é constituída de 15 estágios (refervedor, 13 pratos adiabáticos e condensador). A fase líquida é descrita pelo modelo UNIFAC Dortmund. As especificações da carga são apresentadas na Tabela 4.6.

Na resolução deste exemplo, foram necessárias 17 iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Pela Figura 4.26 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.



**Figura 4.27:** Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.3.

**Tabela 4.6:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.3.

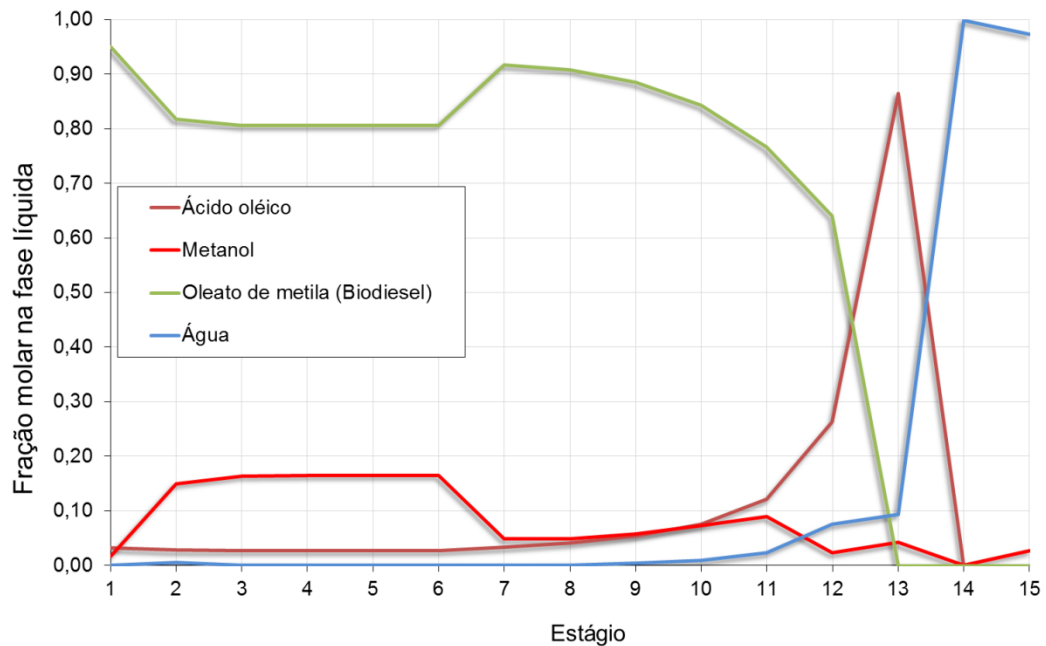
Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1,0132 bar
nº de estágios		15
Condensador	Total	Estágio 15
Refervedor	Parcial	Estágio 1
Razão de refluxo	Condensador	0,001
	Refervedor	0,166
Cinética de reação	Pseudo-homogênea	2ª ordem (1)
Zona reativa		6º até 12º Estágios
Catalisador	Óxido de nióbio	14,0 Kg
Alimentação		
1	97,15 (gmol/min) 1,0132 bar, 418,1 K Ácido Oléico (1)	Estágio 13
2	98,12 (gmol/min) 1,0132 bar, 338,6 K Metanol (2)	Estágio 6

Na seqüência tem-se os resultados em forma gráfica. A Figura 4.28 apresenta o perfil das frações molares da fase líquida. As Figuras 4.29 e 4.30 exibem os resultados do perfil de temperatura e de taxa de reação da reação ao longo da coluna.

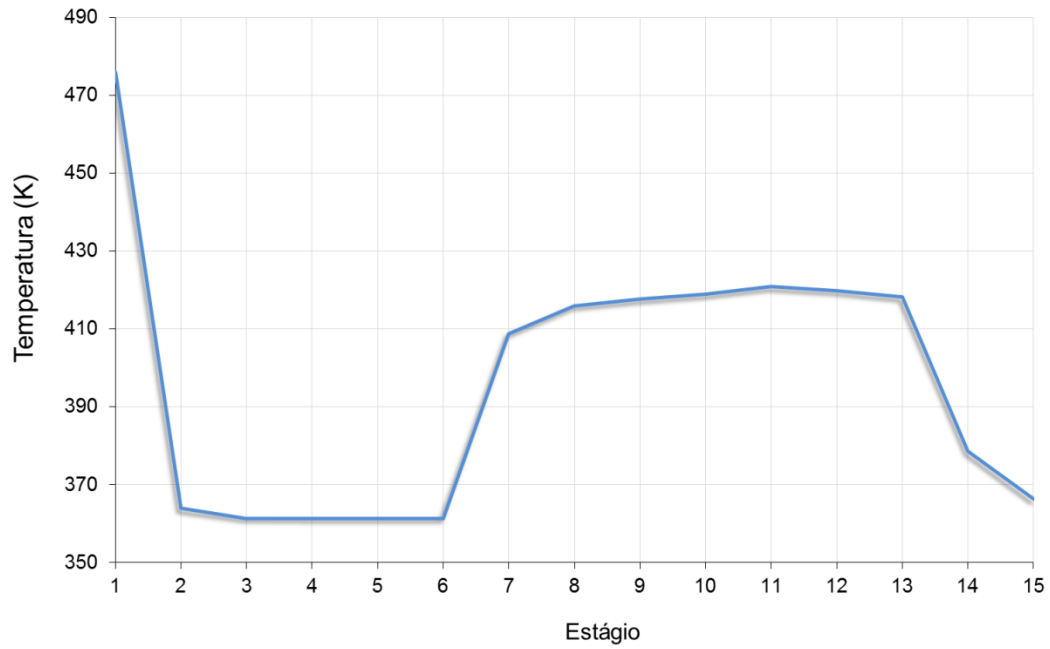
Na Tabela 4.7 é apresentado um resumo dos resultados obtidos nas simulações do exemplo 4.2.3. Nota-se que com 15 estágios é possível se atingir conversões superiores à 97%. Sugere-se deste modo, que o aumento do número de estágios reativos faria com que a conversão se aproximasse de 100%.

**Tabela 4.7:** Sumário de resultados da simulação do exemplo 4.2.3.

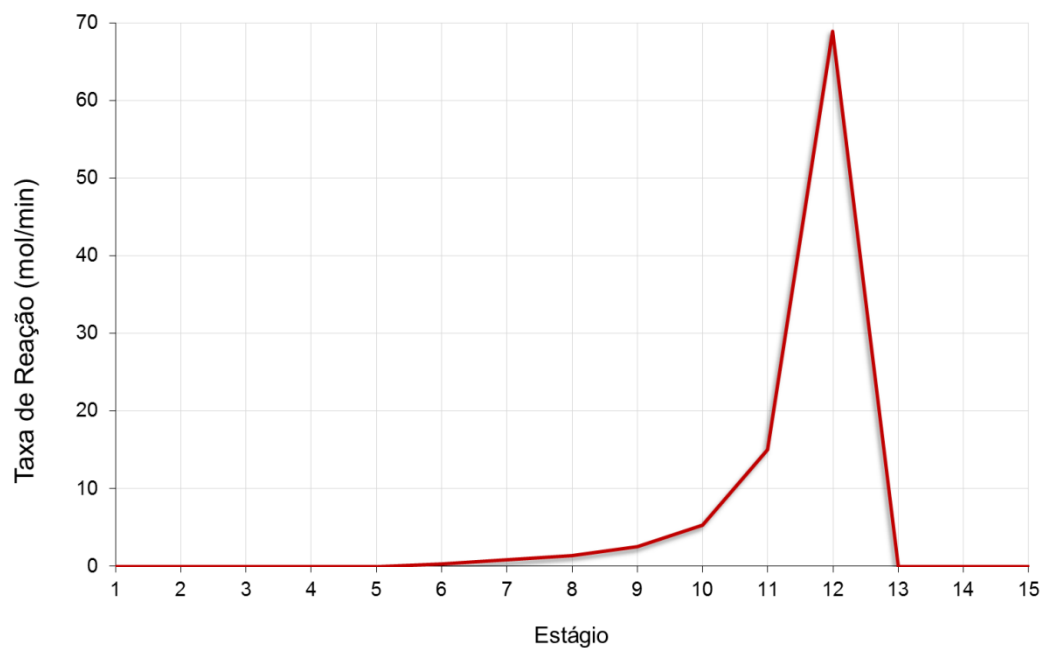
Biodiesel	(gmol/min)	93,980
Água	(gmol/min)	93,883
Conversão	%	97,103
Qreb	J/min	0,877E+07
Qcon	J/min	-0,528E+07
Temperatura	Estágio 1	475,93
	Estágio 8	415,91
	Estágio 15	366,22



**Figura 4.28:** Perfil da fração molar na fase líquida para o exemplo 4.2.3.



**Figura 4.29:** Perfil da temperatura ao longo da coluna para o exemplo 4.2.3.



**Figura 4.30:** Perfil da taxa de reação ao longo da coluna para o exemplo 4.2.3.

Dos resultados apresentados na Figura 4.27 pode-se observar que o perfil de composições é consistente. Na fase líquida, a concentração dos componentes menos voláteis, como o ácido oléico e o oleato de metila é maior no fundo da coluna. Da mesma figura, pode-se verificar que assim que o ácido oléico adentra a coluna, sua composição tem decréscimo acelerado, enquanto que a formação de produtos segue em sentido inverso.

Observa-se da Figura 4.29, que o perfil de temperatura foi similar em relação aos exemplos anteriores. A zona interna com maior temperatura está próxima da alimentação do ácido oléico, que é alimentado na temperatura de 418 K. O consumo de ácido oléico foi maior nas proximidades do estágio de alimentação do mesmo, conforme pode ser verificado na Figura 4.30.

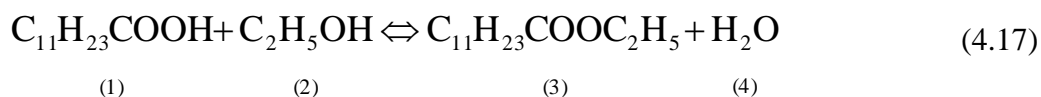
Ressalta-se que neste exemplo, partiu-se de uma coluna de destilação reativa com 15 estágios teóricos. A conversão obtida em torno de 97,1% e pode ser aumentada com a adição de estágios reativos adicionais ao setor reativo da coluna em questão.

#### ***4.2.4- Produção de Laurato de etila***

Nos exemplos anteriores, fez-se uso da operação convencional de uma coluna de destilação reativa. Os reagentes adentram o interior do equipamento em fase líquida. A carga térmica do refeedor é considerável em todos os exemplos. Neste procedimento, a temperatura a que o produto é submetido no refeedor é elevada. Esta temperatura pode ser suficientemente alta a ponto de comprometer a estabilidade do éster do produto final.

Para reduzir a carga térmica no refeedor e evitar fenômenos que depreciem o produto de fundo, neste exemplo será empregado uma estratégia para utilização mínima do refeedor. Como uma das estratégias, a alimentação do Etanol será na condição próxima à sua saturação.

Assim, neste exemplo é considerada a esterificação do ácido láurico (1) com etanol (2) produzindo laurato de etila (3) e água (4). Esta reação ocorre de acordo com a seguinte relação estequiométrica:



A reação química, nesta simulação, foi considerada como de primeira ordem em respeito aos reagentes, sendo neste caso avaliada como reversível. O modelo de taxa de reação usado é o pseudohomogêneo com dependência das concentrações molares dos reagentes. Os subscritos são como visto na equação 4.17:



$$r = W(k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_4) \quad (4.18)$$

Onde  $C_i$  é a concentração molar do componente  $i$ . Os dados cinéticos desta reação foram obtidos por Leão (2009) que utilizou como catalisador o óxido de nióbio. As constantes da equação da taxa de reação para o catalisador de acordo com a equação de Arrhenius são dadas pelas equações abaixo:

$$k_1 = 1,54637 \times 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-35027,62[\text{Jmol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.19)$$

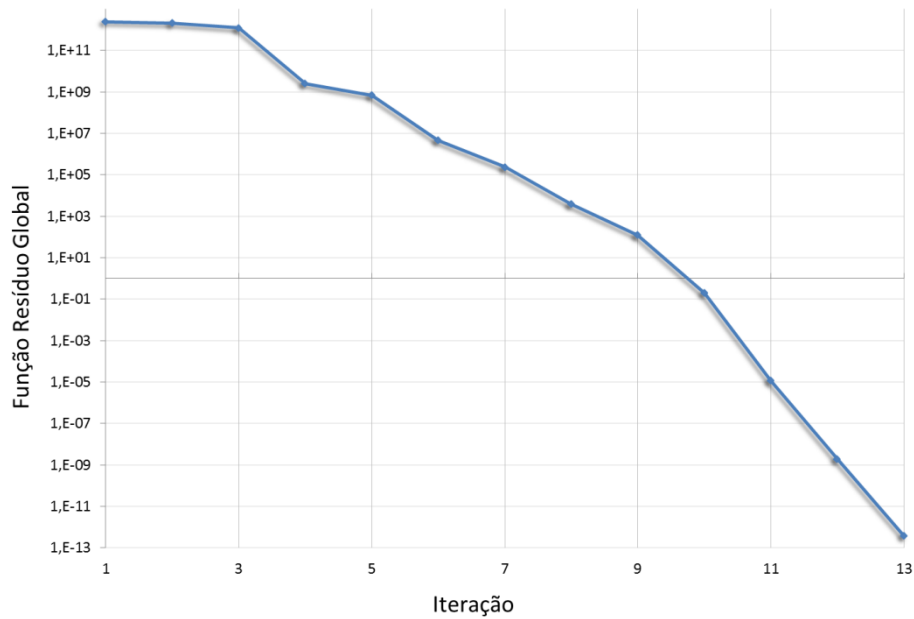
$$k_2 = 7,323 \cdot \exp\left(\frac{-35005,81[\text{Jmol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.20)$$

O comportamento não ideal da fase líquida é representado pelo modelo UNIFAC Dortmund. A coluna de destilação reativa possui 15 estágios teóricos (refervedor, 13 estágios adiabáticos e condensador). As especificações do exemplo 4.2.4 são apresentadas na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8:** Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.4.

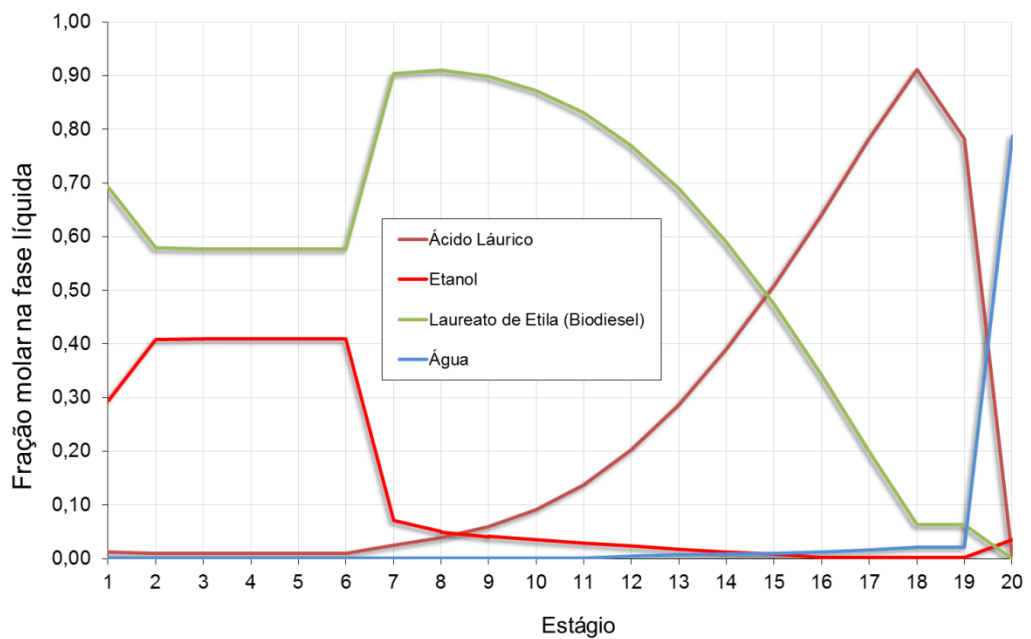
Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1,0132 bar
Número de estágios		20
Condensador	Total	Estágio 20
Refervedor	Parcial	Estágio 1
Razão de refluxo	Condensador	0,002
	Refervedor	0,196
Cinética de reação	Pseudo-homogênea	1º ordem
Zona reativa		Estágios 6 – 17
Catalisador	Óxido de Nióbio	54,500g
Alimentação	Razão molar	1:1,2 [mol(1):mol(2)]
1	109,80 (gmol/min) 1,0132 bar, 480,15 K Ácido Láurico (1)	Estágio 18
2	131,76 (gmol/min) 1,0132 bar, 351,15 K Etanol Anidro	Estágio 6

Na resolução deste exemplo, foram necessárias 13 iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Na Figura 4.31 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.

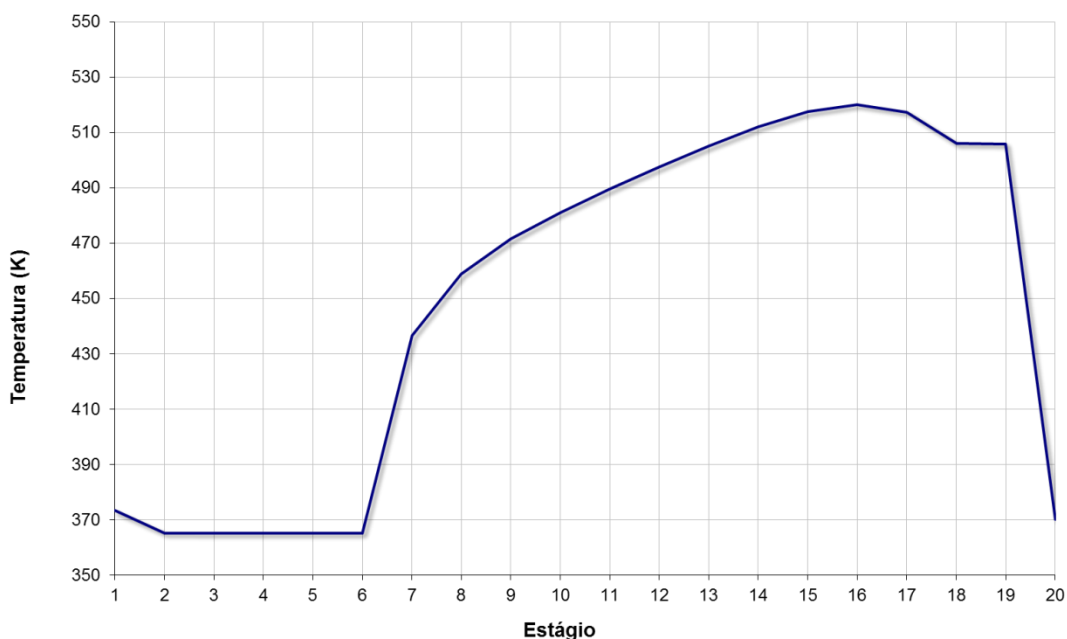


**Figura 4.31:** Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.4.

Na Figura 4.32, na seqüência, tem-se o perfil da fração molar na fase líquida para os componentes do exemplo 4.2.4. Na Figura 4.33 está o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa para este caso.



**Figura 4.32:** Fração molar na fase líquida dos componentes para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.



**Figura 4.33:** Perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

Pela Figura 4.32, verifica-se que a remoção do produto desejado no fundo é feita com considerável quantidade de etanol. Isto é devido ao uso de baixa carga térmica no refeedor, que é utilizado apenas para fornecer o calor necessário ao etanol para que este venha a evaporar. Neste caso, quase toda a água é removida do topo, como desejado.

A partir da Figura 4.33, observa-se que a temperatura na zona reativa possui valores máximos entre os estágios 6 e 17. Está em uma condição favorável para a ocorrência de reação química, pois a cinética de reação química, como pode ser visto na equação (4.19), é diretamente proporcional à temperatura.

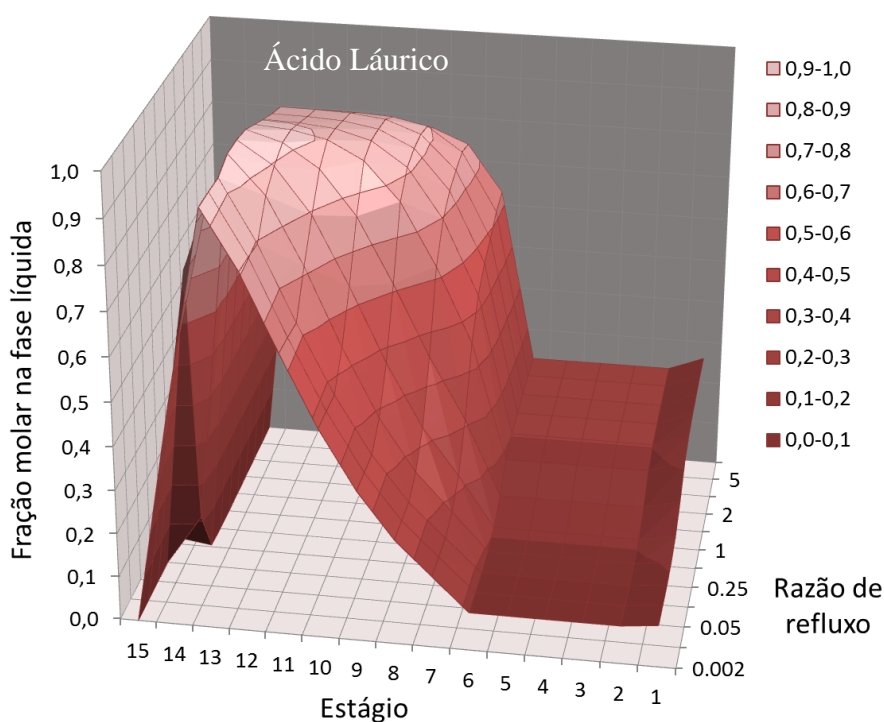
#### 4.2.4.1 – Análises de sensibilidade

A influência de algumas variáveis importantes no projeto da coluna foram avaliadas. As seguintes variáveis foram analisadas: razão de refluxo no condensador, número de estágios, massa de catalisador e a carga térmica no refeedor foram observados. Para a análise de sensibilidade da razão de refluxo foi atribuído um intervalo entre 0,002-10 para essa variável, fixado em 15 o número de estágios. No caso de o número de estágios, foi considerado o intervalo entre 15 e 23 estágios teóricos, fixada a razão de refluxo em 0,002.

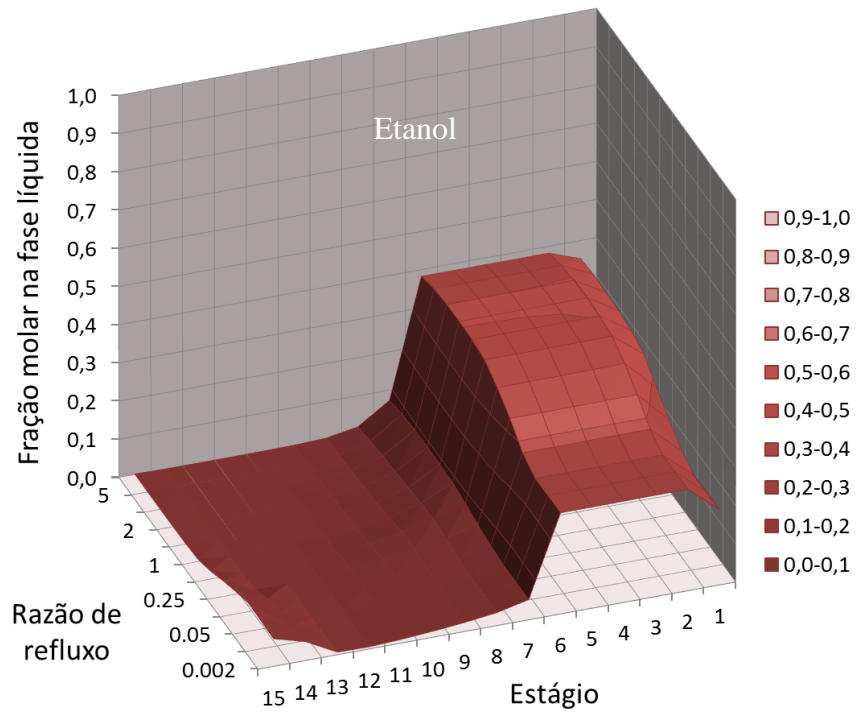
Para a carga térmica no refulvedor a faixa de energia fornecida a este equipamento foi de 1,35-10,5 MJ / min em 15 estágios teóricos e razão de refluxo de 0,002.

Nas Figuras 4.34 – 4.37, são apresentadas as superfícies dos perfis de fração molar na fase líquida para o exemplo 4.2.4, para os componentes ácido láurico, etanol, laurato de etila e água, respectivamente, enquanto que a Figura 4.38 registra a superfície de perfis de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa. Essas figuras levam em conta a influência da razão de refluxo na coluna de destilação reativa. Figuras semelhantes para as influências da massa de catalisador e carga térmica do refulvedor são apresentadas no Apêndice II deste trabalho.

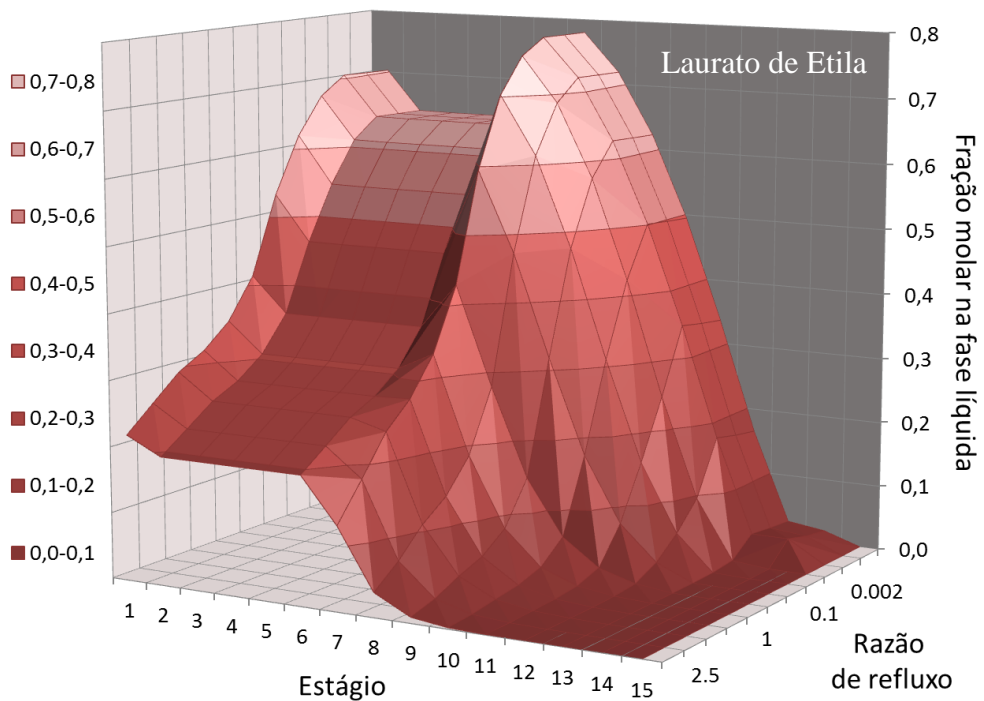
As Figuras 4.39 – 4.42 exibem os resultados dos testes de sensibilidade para a razão de refluxo, número de estágios, carga térmica no refulvedor e massa de catalisador na zona reativa para a conversão do processo em termos do consumo do ácido láurico. A Figura 4.43 exhibe a superfície de perfis de temperatura gerada pela variação da carga térmica no refulvedor.



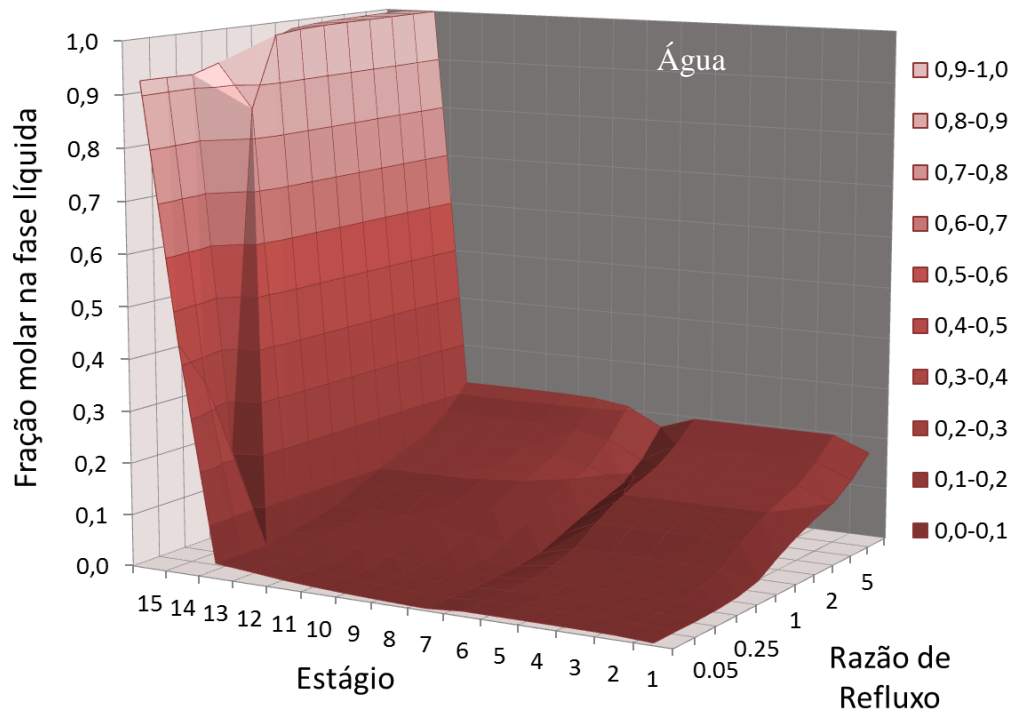
**Figura 4.34:** Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.



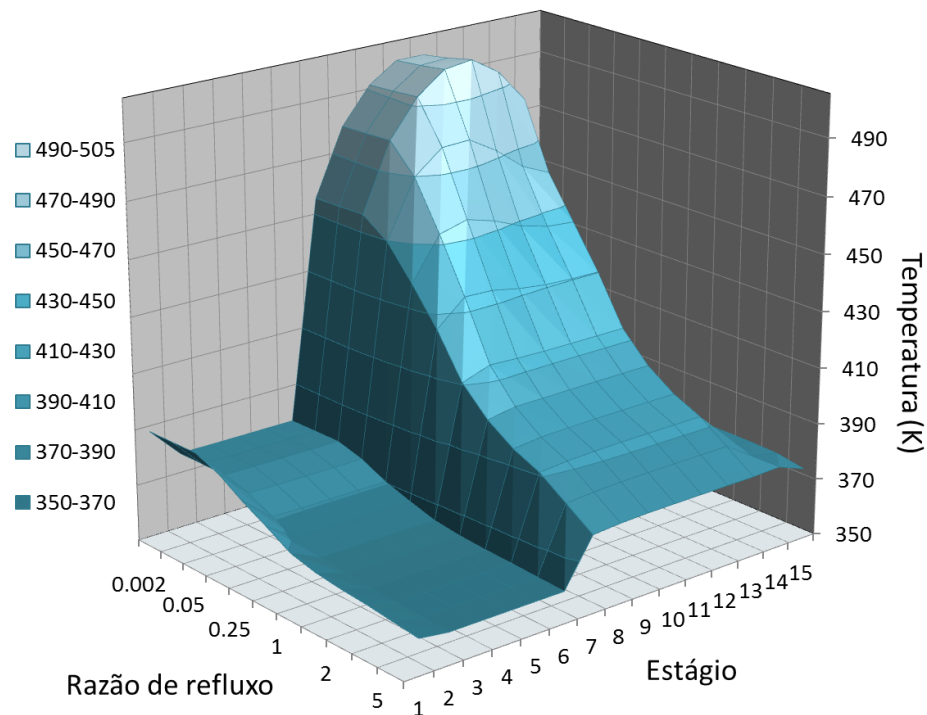
**Figura 4.35:** Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.



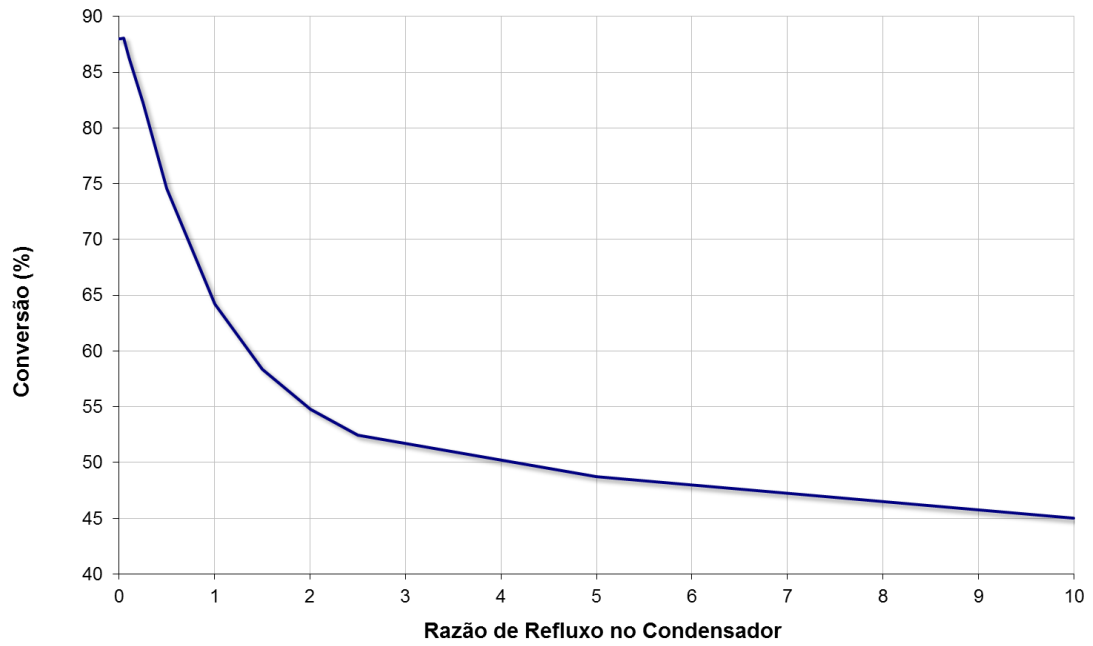
**Figura 4.36:** Superfície da fração molar na fase líquida de laurato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.



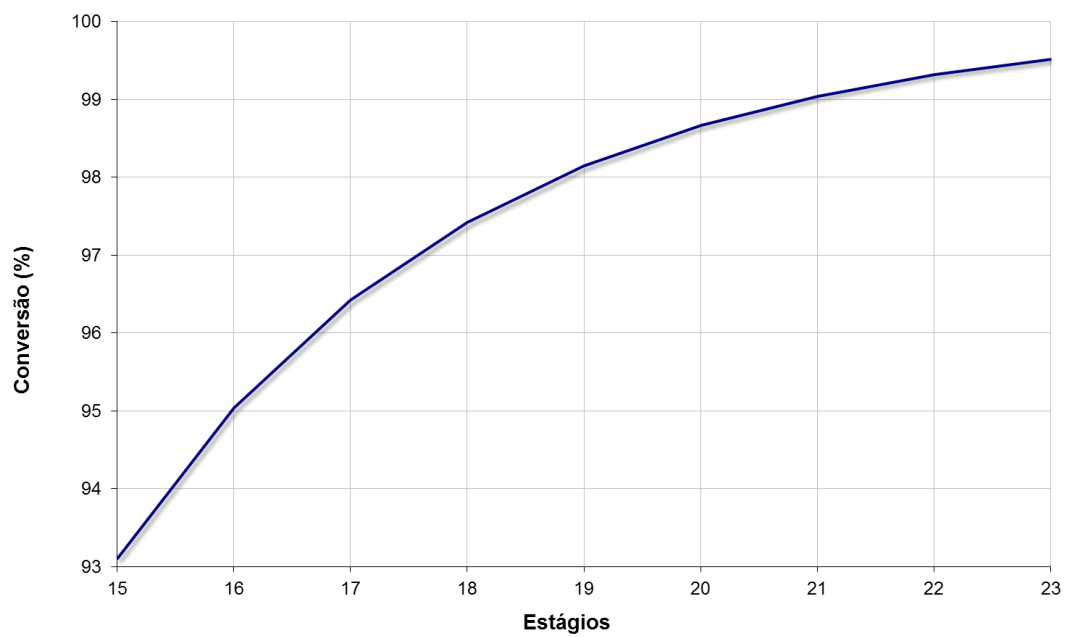
**Figura 4.37:** Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da razão de refluxo.



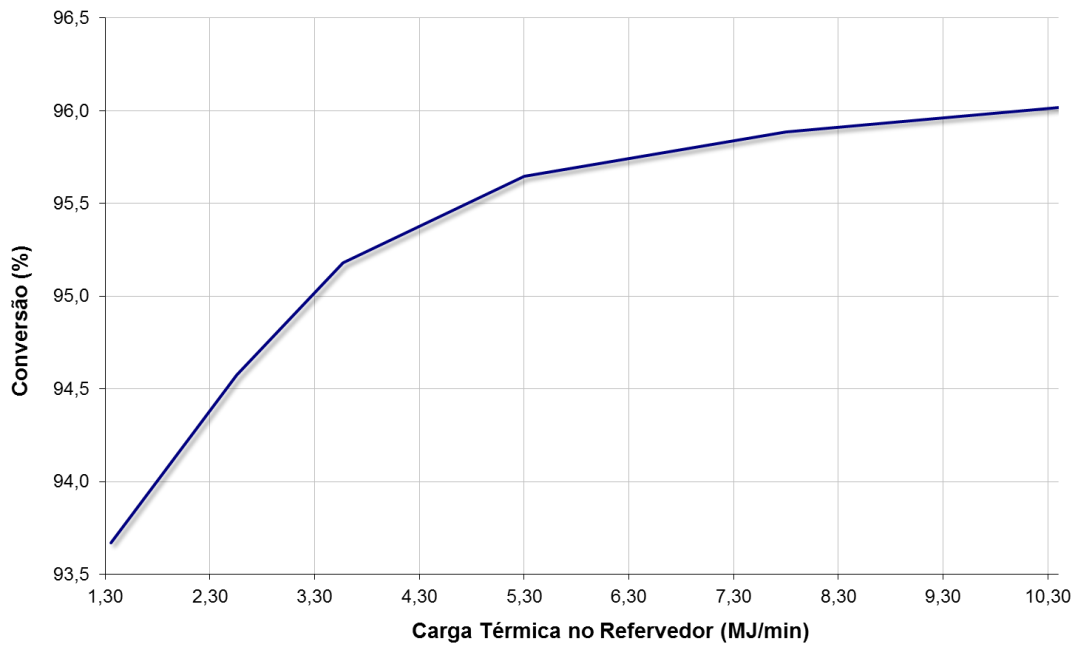
**Figura 4.38:** Superfície do perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Influência da razão de refluxo.



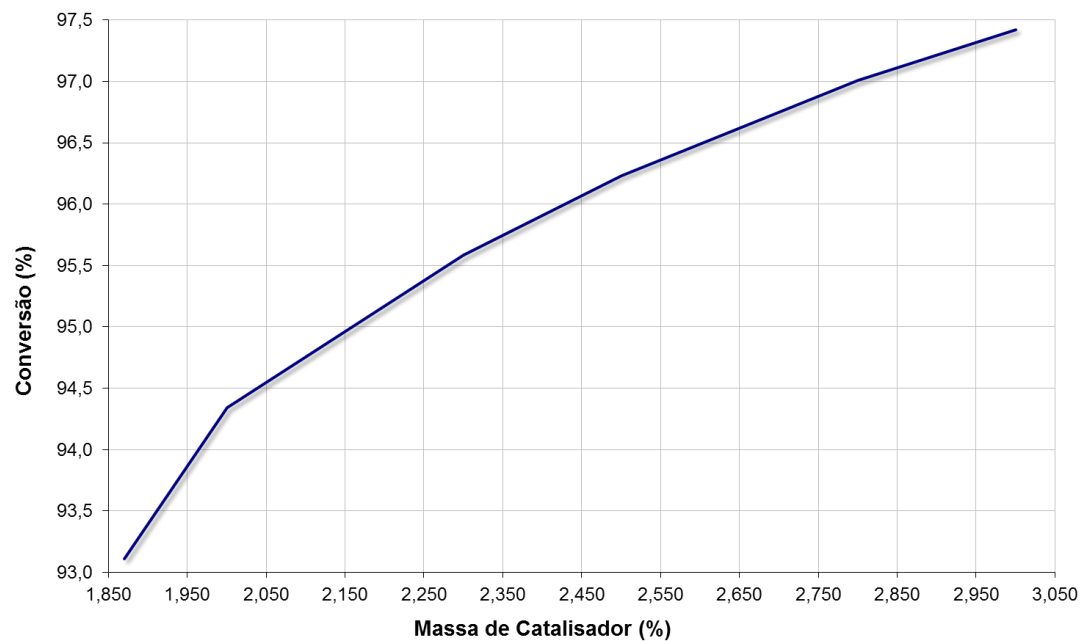
**Figura 4.39.** Conversão de ácido láurico pela razão de refluxo ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.



**Figura 4.40.** Conversão de ácido láurico em função do número de estágios na coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.

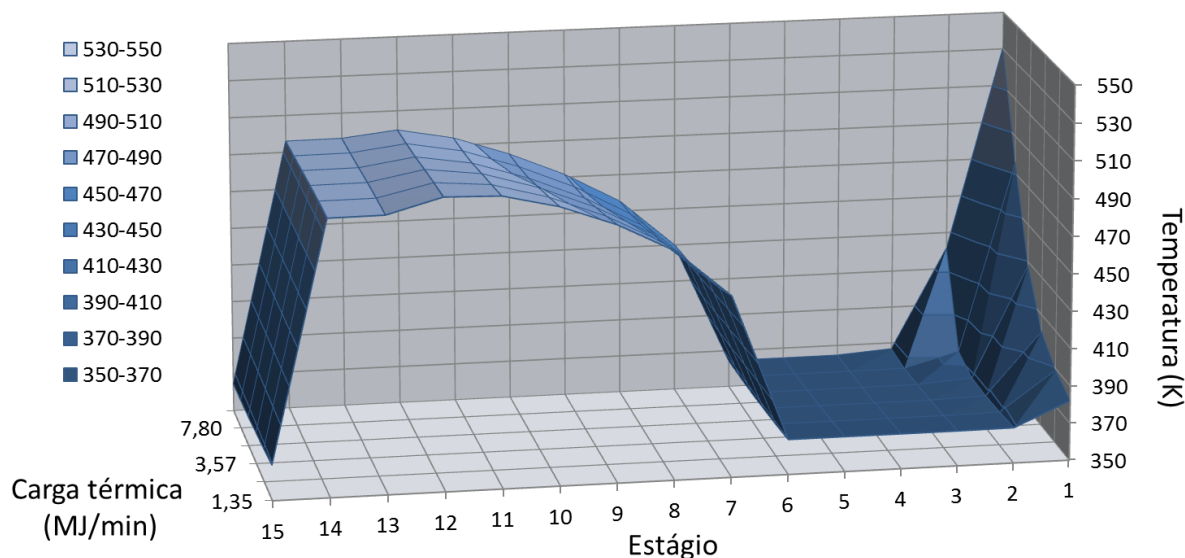


**Figura 4.41.** Conversão de ácido láurico em função da carga térmica adicionada no revedor para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.



**Figura 4.42.** Conversão de ácido láurico em função da massa de catalisador percentual adicionada ao setor reativo para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.





**Figura 4.43.** Superfície dos perfis de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4. Efeito da carga térmica.

A partir destes resultados apresentados nas Figuras 4.34 – 4.43, podem ser feitas algumas análises a respeito do efeito das variáveis na conversão da reação.

Com o aumento do valor da razão de refluxo no condensador, a tendência é que haja uma maior diferença de temperatura entre topo e fundo, o que é evidenciado na Figura 4.38. O aumento da razão de refluxo no condensador faz com que a água gerada pela reação química no setor reativo, que será removida no topo, retorne à coluna, alterando o equilíbrio em favor da reação indireta, eq. (4.19), sendo este fato desfavorável à reação de esterificação.

Pelas Figuras 4.34 – 4.37 nota-se que de modo geral, para menores valores de razão de refluxo, tanto melhor será a operação ao longo da coluna. Na Figura 4.36, observa-se que para valores mais baixos de razão de refluxo são obtidas maiores concentrações de laurato de etila na parte inferior da coluna, sendo este o produto desejado. Além disso, na Figura 4.37, temos que para maiores valores de razão de refluxo, há um aumento na composição de água ao longo da coluna. Observando a Figura 4.38, o pico de temperatura ocorre exatamente na faixa reativa. Com o crescimento da razão de refluxo, há diminuição da temperatura nesta faixa, desfavorecendo a ocorrência da reação química. Deste modo há redução, por consequência da conversão do processo.

Na análise do número de estágios, Figura 4.40, observa-se que quanto maior o número de estágios, maior a conversão de ácido láurico, como esperado. Com 20 estágios teóricos a

conversão de Ácido Láurico é de 98,7%, valor superior a 96,5% de pureza que é considerada mínima para a comercialização de ésteres de ácidos graxos (biodiesel), nos termos da legislação brasileira.

Conforme se incrementa massa de catalisador, por conseqüência ocorre aumento considerável da conversão (Figura 4.42). Este pode ser uma estratégia a ser empregada para otimizar a operação de colunas de destilação reativa.

Ao adicionar carga térmica 8 vezes maior foi alcançado um aumento de conversão de apenas 2,4%. Na Figura 4.41 vê-se que além do baixo retorno de conversão de ácido láurico pelo aumento da carga térmica no refeedor, há considerável incremento de temperatura neste equipamento, variando na faixa de 382 – 531 K aproximadamente. Segundo Imahara *et al.* (2008) e Shin *et al.* (2011) este aumento de temperatura pode causar a degradação do produto final. Logo, não parece recomendável tal procedimento de otimização. Uma alternativa de ganho térmico seria a introdução de um trocador de calor para um aquecimento prévio da corrente de álcool antes de sua alimentação na coluna de destilação reativa. Tal procedimento pode evitar a exposição do produto a temperaturas elevadas.

Após as análises de sensibilidade tomadas no exemplo 4.2.4.1, encontrou-se que as melhores condições operacionais para a coluna simulada para o exemplo foram a razão de refluxo mínima de 0,02, 2% de massa de catalisador no setor reativo e 20 estágios teóricos. Quanto à análise do consumo de energia no refeedor, além da melhor eficiência na aplicação da carga térmica nas alimentações e a conseqüente redução no consumo de energia ao longo da coluna, a baixa carga térmica neste equipamento pode ser empregada no sentido evitar a exposição do produto de fundo a elevadas temperaturas. Com estas condições operacionais conversões acima de 98% foram obtidas, as quais são superiores à pureza do biodiesel a ser comercializado sob as legislações atuais vigentes no país. Este modo de operação da coluna tenta simular a operação de uma coluna de absorção reativa. Neste equipamento não há o refeedor, o que torna os seus custos fixos e variáveis bem menores quando comparados com os necessários para a operação de uma coluna de destilação reativa.

#### 4.2.5 - Esterificação de Hidrolisado de Soja com Etanol

Em todos os exemplos anteriores, considerou-se a reação de esterificação entre um tipo de ácido graxo específico em forma isolada, ou seja, puro. No entanto, do ponto de vista prático, ácidos graxos puros não estão disponíveis na natureza e sua obtenção requer processos complexos de purificação, o que encarece o custo deste reagente. Assim, torna-se inviável seu emprego na forma pura.

Por outro lado, tais ácidos graxos são constituintes de triglicerídeos presentes em diversos tipos de oleaginosas, como o milho, canola, girassol, palma, soja, entre outras. Por conveniência, neste exemplo usou-se uma mistura de ácidos graxos majoritários representativos do óleo de soja, uma vez que esta oleaginosa apresenta grande disponibilidade no Brasil e é utilizada, preferencialmente, para a produção de biodiesel.

Entretanto, o óleo de soja precisa passar inicialmente por um processo de hidrólise, a partir do qual os triglicerídeos presentes na oleaginosa reagirão com água produzindo os ácidos graxos e glicerol. Tais ácidos graxos são conhecidos como hidrolisado de soja.

A esterificação do hidrolisado de soja (mistura dos ácidos graxos linoléico, oléico e palmítico) (1) com etanol (2), formando uma mistura de ésteres de Biodiesel (3) e água (4) ocorre de acordo com a seguinte relação estequiométrica:



Neste exemplo dá-se o nome de biodiesel ao conjunto de ésteres formados, simplesmente por similaridade à mistura atualmente produzida de biodiesel e não pela definição de pureza de comercialização do mesmo.

A cinética de reação considerada é do tipo pseudo-homogênea regida pelas concentrações dos reagentes e dos produtos:

$$r = W(k_1 C_1 C_2 - k_{-1} C_3 C_4) \quad (4.22)$$

Onde as  $C_i$  é a concentração do componente  $i$  e  $W$  a massa de catalisador em gramas. As constantes da equação da taxa para o catalisador de acordo com a equação de Arrhenius foram obtidas do trabalho de Leão (2007).

$$k_1 = 16,13 \cdot \exp\left(\frac{-24117 \text{ J/mol}}{R \cdot T}\right) (L / (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.23)$$

$$k_{-1} = 0,72 \cdot \exp\left(\frac{-24117 \text{ J/mol}}{R \cdot T}\right) (L / (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mol})), T(\text{K}) \quad (4.24)$$

Aqui, define-se o hidrolisado de soja como um pseudocomponente formado pela mistura dos seguintes ácidos graxos com as respectivas composições molares: 58,2% de ácido linoléico, 25,1% de ácido oléico e 16,7% de ácido palmítico. Algumas considerações relativas às propriedades físico-químicas deste pseudocomponente são necessárias.

O modelo UNIFAC Dortmund foi utilizado para a previsão do comportamento não ideal da fase líquida. Neste modelo de contribuição de grupos, tomou-se a média ponderada dos três ácidos graxos que constituem o pseudocomponente hidrolisado de soja. Já para o pseudocomponente biodiesel, considerou-se a média ponderada dos três ésteres formados pela reação de esterificação. As matrizes das médias ponderadas dos grupos são mostradas nas Tabelas 4.9 e 4.10.

**Tabela 4.9:** Matriz de grupos do modelo UNIFAC Dortmund para o hidrolisado de soja.

Componente	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	COOH
Ácido Oléico	1,00	14,00	2,00	1,00
Ácido Palmítico	1,00	14,00	0,00	1,00
Ácido Linoléico	1,00	12,00	4,00	1,00
Hidrolisado de Soja	1,00	12,84	2,83	1,00

**Tabela 4.10:** Matriz de grupos do modelo UNIFAC Dortmund para o biodiesel.

Componente	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub> COO
Oleato de Etila	2,00	13,00	2,00	1,00
Palmitato de Etila	2,00	13,00	0,00	1,00
Linoleato de Etila	2,00	11,00	4,00	1,00
Biodiesel	2,00	11,84	2,83	1,00

Cálculos dos volumes molares e capacidade calorífica do líquido do hidrolisado de soja também foram calculados pela média ponderada dos três ácidos graxos e são mostrados na Tabela 4.11. O valor da capacidade calorífica do líquido foi calculado para a temperatura de 450 K. Para o biodiesel, devido à carência de dados na literatura, o oleato de metila foi considerado.

**Tabela 4.11:** Volume molar e capacidade calorífica do líquido para o hidrolisado de soja.

Componente	Ácido Oléico (1)	Ácido Palmítico (2)	Ácido Linoléico (3)	Hidrolisado
$f_i$	0,582	0,251	0,167	de Soja
$C_{pL}$ (J/mol.K)	826,65	651,93	669,23	705,85
$V_{molar}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	319,68	301,06	311,87	312,03

O cálculo da pressão de vapor do pseudocomponente hidrolisado de soja foi feito também por média ponderada. No entanto, neste caso a pressão de vapor do pseudocomponente não foi avaliada pela média ponderada dos parâmetros A, B e C da equação de Antoine, mas sim da média ponderada das pressões de vapor em determinadas temperaturas, conforme a equação (4.25).

$$P_v = \sum_1^3 f_i \cdot P_i = f_1 \cdot P_1 + f_2 \cdot P_2 + f_3 \cdot P_3 \quad (4.25)$$

Onde  $f_i$  é a fração mássica do componente puro  $i$  no pseudocomponente e  $P_i$  é a pressão de vapor do componente  $i$  calculada a uma determinada temperatura. Tais cálculos foram feitos simultaneamente a diferentes temperaturas e os resultados estão disponíveis na Tabela 4.12.

**Tabela 4.12:** Avaliação da pressão de vapor para o hidrolisado de soja.

Componente	Ácido Oléico (1)	Ácido Palmítico (2)	Ácido Linoléico (3)	Hidrolisado
$f_i$	0,582	0,251	0,167	de Soja
T (K)	$P_1$ (bar)	$P_2$ (bar)	$P_3$ (bar)	$P_v$ (bar)
340	2,262E-07	2,258E-07	2,778E-07	2,591E-07
390	2,438E-05	4,060E-05	3,057E-05	2,956E-05
420	2,118E-04	3,864E-04	2,639E-04	2,650E-04
450	1,305E-03	2,408E-03	1,606E-03	1,681E-03
470	3,767E-03	6,812E-03	4,584E-03	4,938E-03
500	1,534E-02	2,624E-02	1,833E-02	2,061E-02

Para obtenção dos parâmetros de Antoine do hidrolisado de soja, uma função objetivo foi criada. Tal função leva em conta o erro entre os valores calculados na Tabela 4.12 e aqueles estimados pela equação de Antoine. Destes cálculos, encontraram-se os valores 15,182, 8203,369 e 69,690 para os parâmetros A, B e C da equação de Antoine, respectivamente. Para o biodiesel, por não ter-se dados na literatura dos ésteres de etila, o oleato de metila foi considerado como representativo.

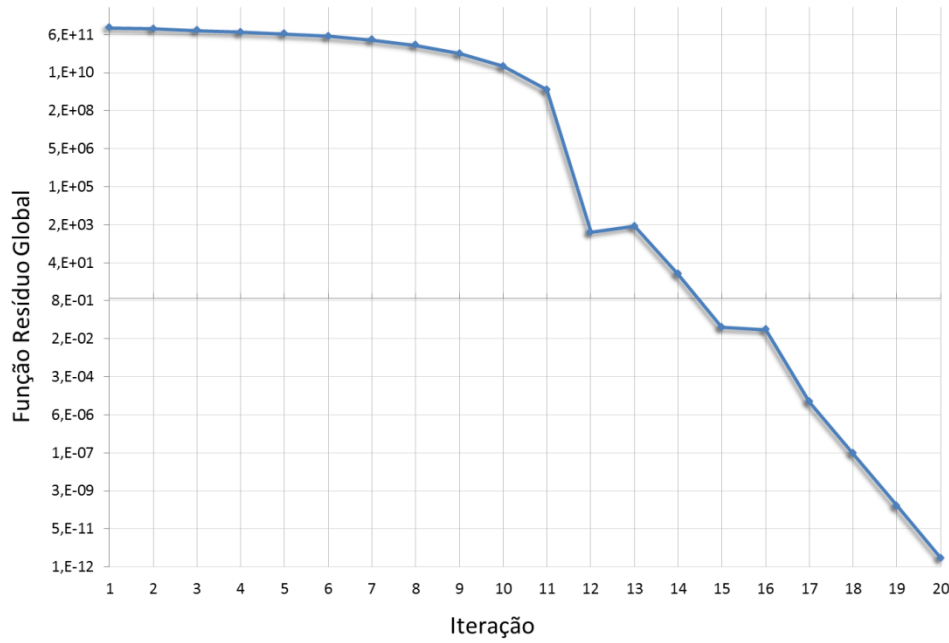
As especificações da coluna são apresentadas na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13:** Especificações para a coluna do caso proposto.

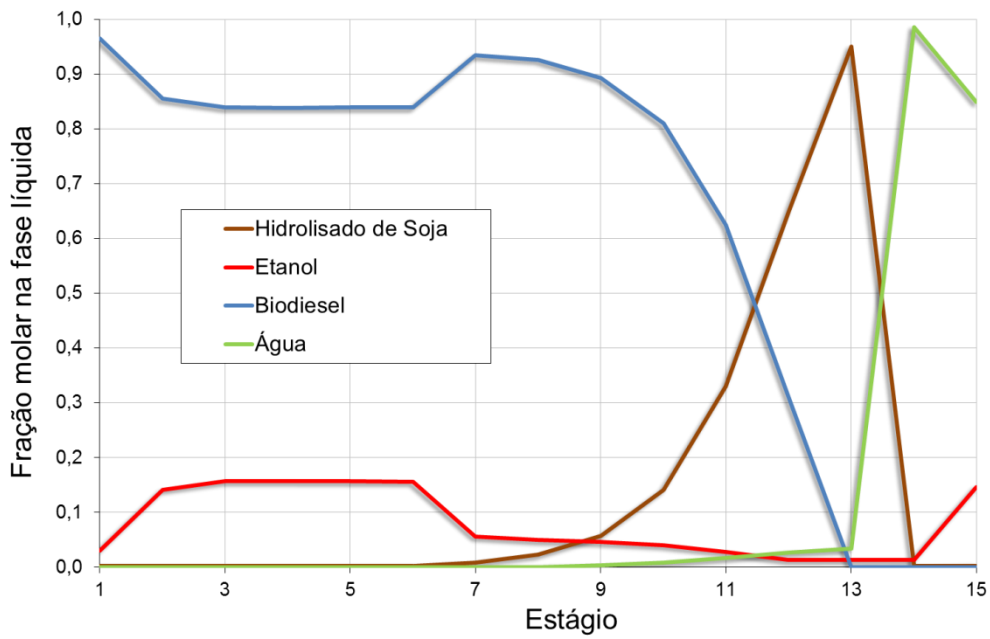
Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1,0132 bar
n° de Estágios		15
Condensador	Total	Estágio 15
Refrervedor	Parcial	Estágio 1
Razão de Refluxo	Condensador	0,001
	Refrervedor	0,14
Zona Reativa		6° até 12°
Catalisador	Óxido de Nióbio	Estágios 40g/estágio
Alimentação	1,0132 bar	
1 (Hidrolisado de Soja)	0,366(gmol/min) 480,15 K	Estágio 13
2 (Etanol)	0,437 (gmol/min) 351,15 K	Estágio 6

Na resolução deste exemplo, foram necessárias 20 iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Na Figura 4.44 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.

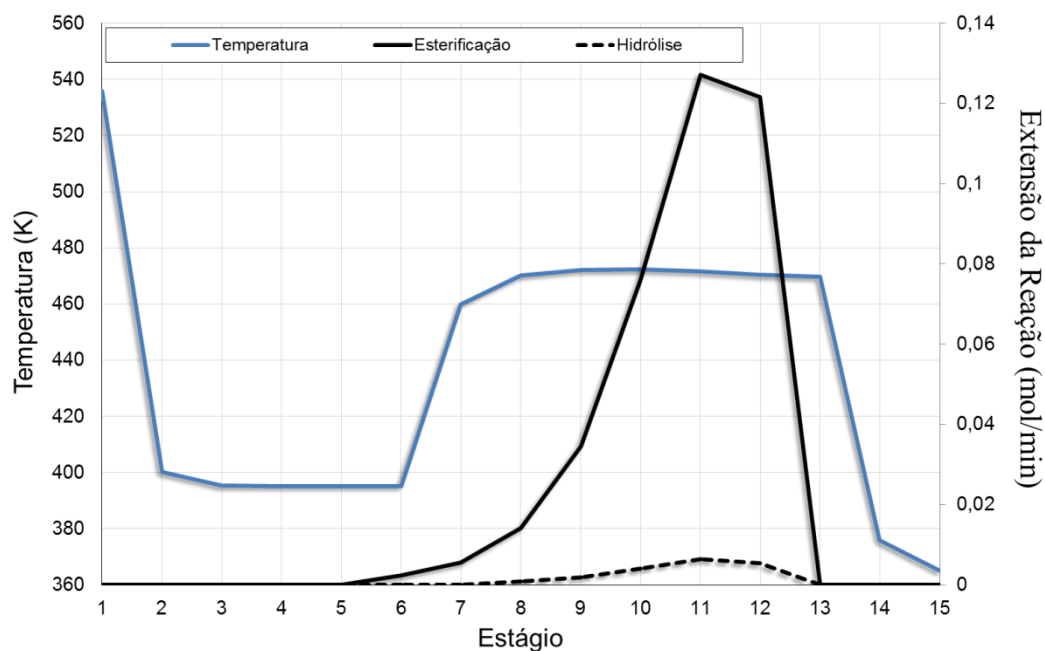
Na Figura 4.45, tem-se o perfil da fração molar na fase líquida para os componentes do exemplo 4.2.5. Na Figura 4.46 está o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa com a extensão de reação em eixo secundário para este caso.



**Figura 4.44:** Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.5.



**Figura 4.45:** Fração molar na fase líquida dos componentes para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.



**Figura 4.46:** Perfis de temperatura e de extensão da reação química para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.

Pela Figura 4.45, verifica-se que a remoção do produto desejado, biodiesel, no fundo é feita com considerável pureza (96,54 %). Isto é devido ao uso de alta carga térmica no refeedor. Se considerarmos a relação mássica, teremos um valor acima de 99 % em biodiesel. Neste caso, quase todo o etanol é removido no topo, como desejado.

No entanto pela Figura 4.46, observa-se que a temperatura no refeedor chega a 535,95 K (~ 263 °C). Esta temperatura elevada pode degradar o biodiesel formado e retirado no produto de fundo. Pela mesma figura, nota-se que nos estágios 11 e 12 ocorrem maiores valores da extensão da reação. Este fato pode ser explicado pela maior temperatura de alimentação do hidrolisado frente à alimentação de etanol. Assim, a reação química é favorecida nos estágios próximos à alimentação do hidrolisado. Está em uma condição favorável para a ocorrência da reação química, pois a cinética da mesma obedece à relação de Arrhenius, como pode ser visto na equação (4.23).

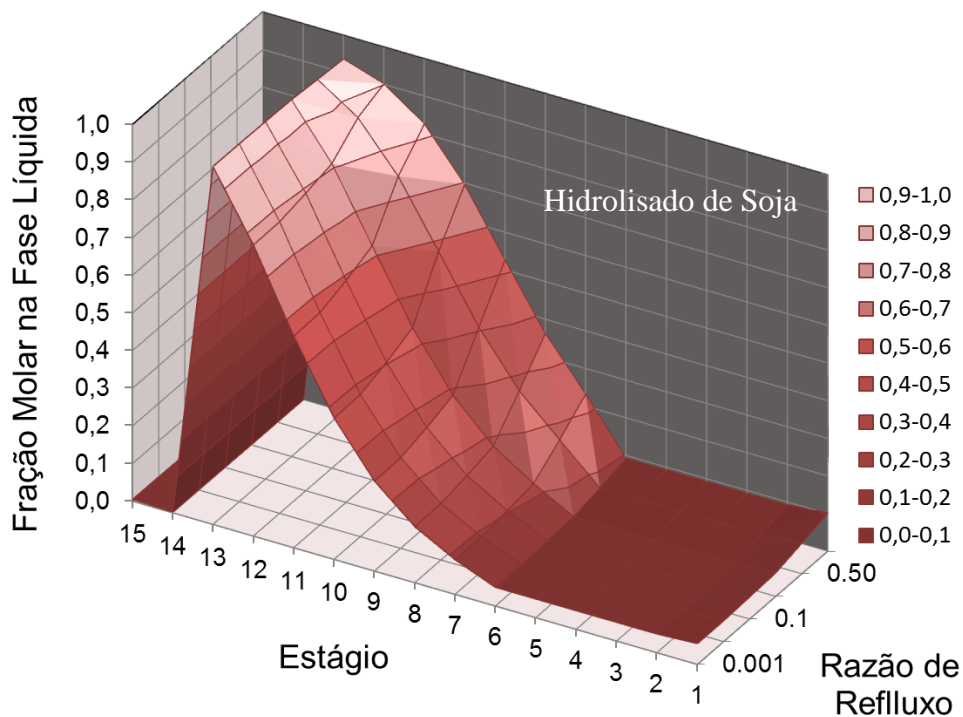
#### 4.2.5.1 – Análises de Sensibilidade

Com o objetivo de se obter os parâmetros ótimos de operação da coluna de destilação reativa deste exemplo, a influência de algumas variáveis importantes no projeto da coluna foi avaliada. As seguintes variáveis foram analisadas: razão de refluxo no condensador, carga

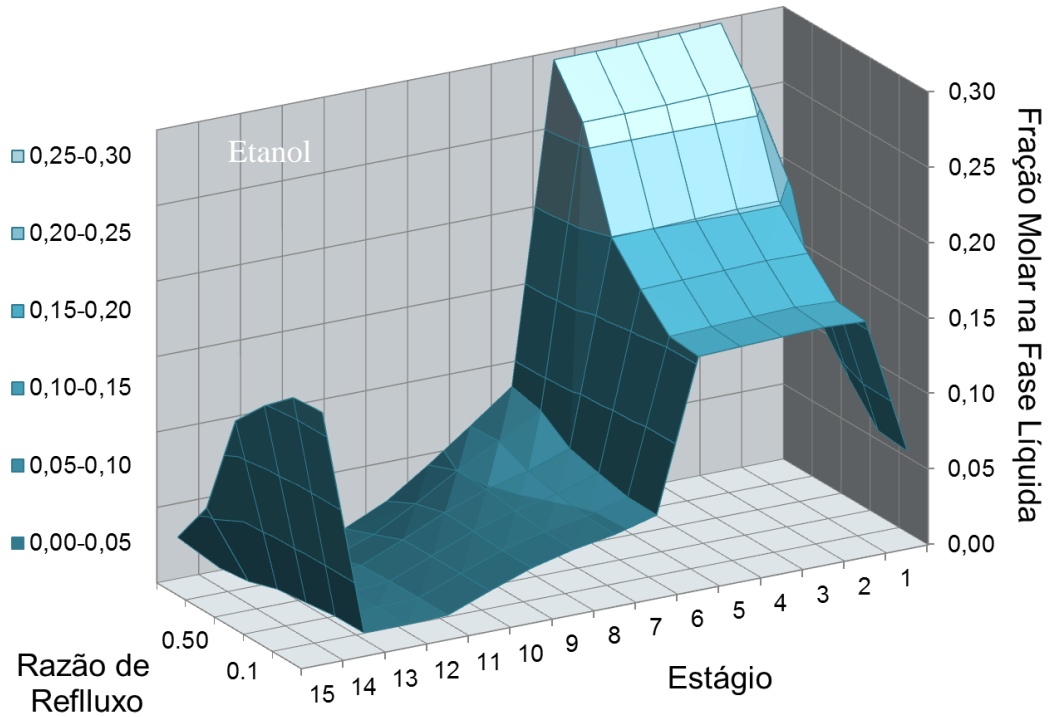


térmica no refulvedor, temperatura de alimentação do hidrolisado e massa de catalisador. Para a análise de sensibilidade da razão de refluxo foi atribuído um intervalo entre 0,001 - 0,7 para essa variável, fixado em 15 o número de estágios. O valor mínimo de 0,001 foi aplicado por questão de convergência do programa, uma vez que o valor zero torna-se inviável matematicamente. Para a carga térmica no refulvedor a faixa de energia fornecida a este equipamento foi de 0,01-57,2 kJ / min em 15 estágios teóricos e razão de refluxo de 0,001. As temperaturas de alimentação de hidrolisado estão na faixa 390 – 480 K e a massa de catalisador por estágio reativo foi de 20 – 40g.

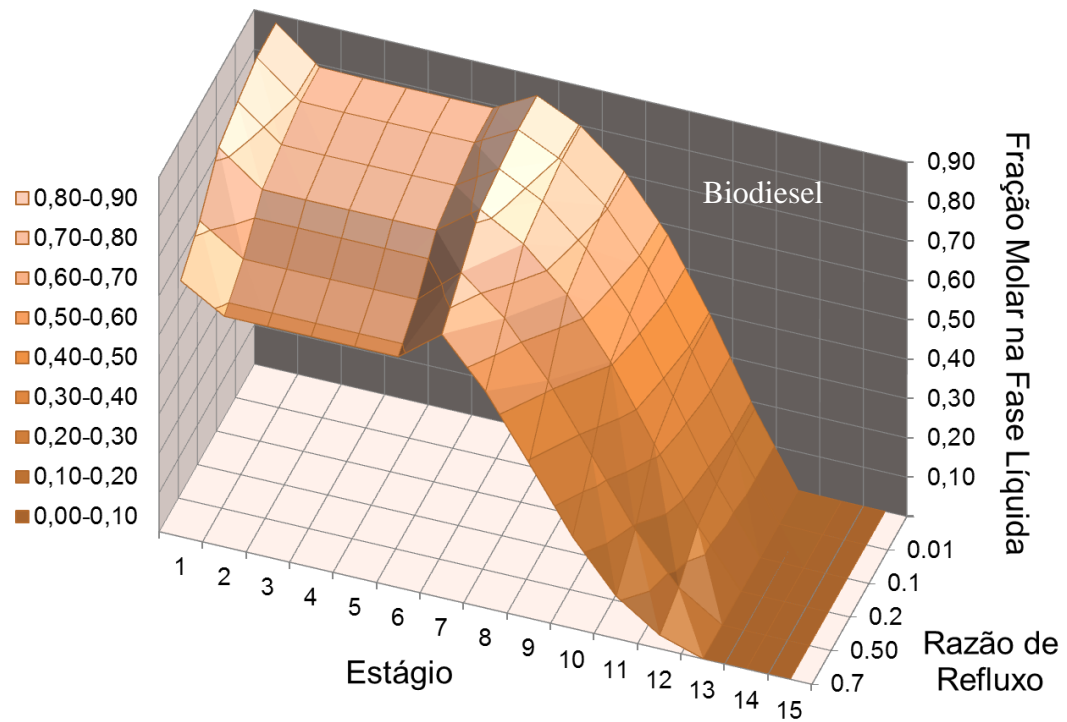
Nas Figuras 4.47 - 4.50 são apresentadas as superfícies dos perfis de fração molar na fase líquida para os quatro componentes ao longo da coluna de destilação reativa e em função da razão de refluxo no condensador e a Figura 4.51 exibe a superfície de perfis de temperatura gerada pela variação dos mesmos parâmetros.



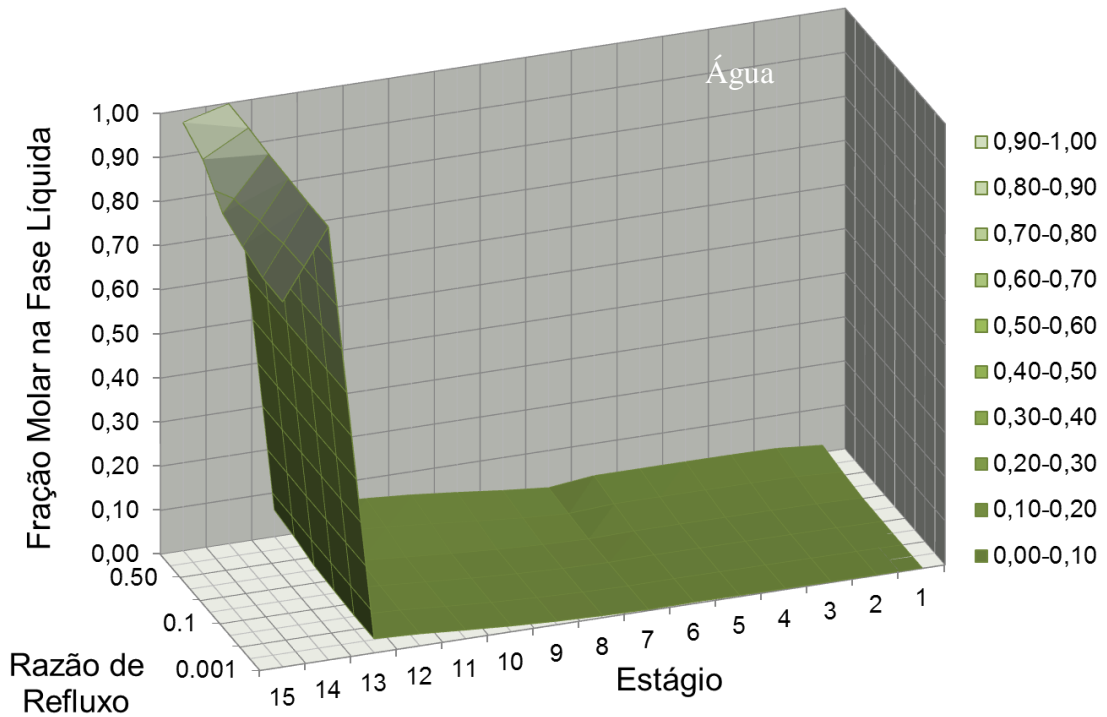
**Figura 4.47:** Superfície da fração molar na fase líquida de hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.



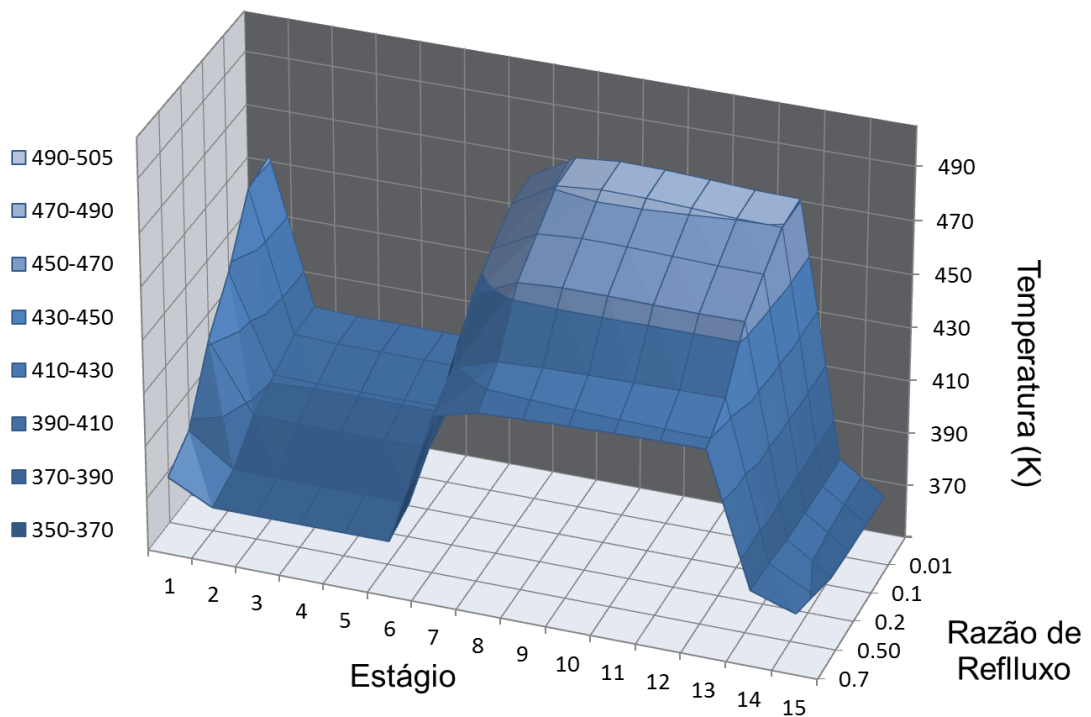
**Figura 4.48:** Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.



**Figura 4.49:** Superfície da fração molar na fase líquida de biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.



**Figura 4.50:** Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.



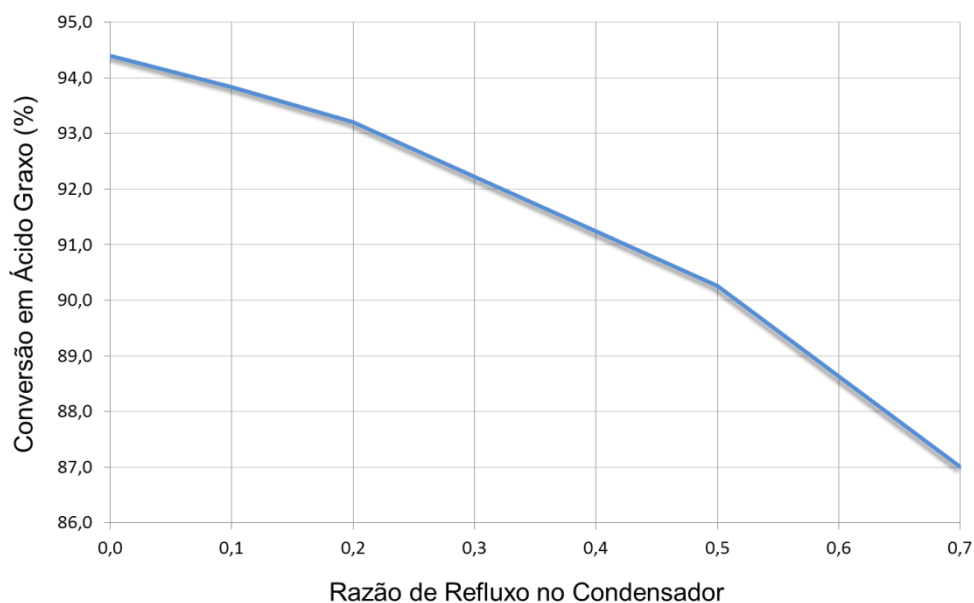
**Figura 4.51:** Superfície de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da razão de refluxo.

A partir das Figuras 4.47 – 4.48, o aumento do valor da razão de refluxo no condensador ocasiona diminuição da pureza do biodiesel no fundo da coluna e aumento da composição de água no produto de topo. Este fato se explica pela maior retenção de água, que é um produto da reação química, no interior da coluna, favorecendo a ocorrência da reação inversa, o que não é desejável.

Por outro lado, este maior conteúdo de umidade no interior da coluna faz com que as concentrações dos reagentes sejam menores conforme se aumenta a razão de refluxo no condensador (Figuras 4.47 e 4.48). Pela equação (4.22) percebe-se que este fato não favorece a reação química uma vez que a cinética de reação é em função das concentrações dos reagentes. Assim, que de modo geral, para menores valores de razão de refluxo, tanto melhor será a operação da coluna de destilação reativa.

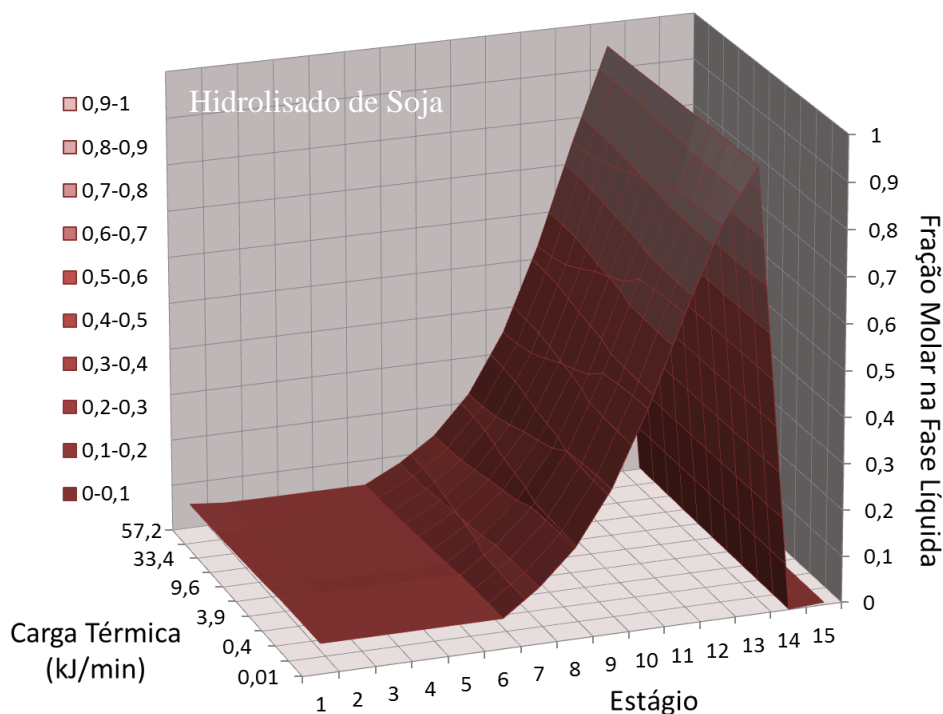
A Figura 4.51 mostra que para maiores valores de razão de refluxo no condensador o perfil de temperatura é inversamente proporcional. O produto retirado majoritariamente no produto de topo é a água que necessita ser condensada para então poder retornar à coluna. Este processo requer que a corrente de topo seja resfriada para então uma parte sair no produto de topo e outra parte retornar à coluna, proporção definida pela razão de refluxo. Este retorno de água condensada no interior da coluna ocasiona decréscimo do perfil de temperatura no equipamento uma vez que a carga térmica no refeedor é um parâmetro fixado.

Novamente, como a temperatura diminui, não há favorecimento da ocorrência da reação química, uma vez que a influência da temperatura na reação é regida pela equação de Arrhenius, equações (4.23) e (4.24). Esta relação inversamente proporcional entre a conversão e a razão de refluxo é melhor visualizada pela Figura 4.52:

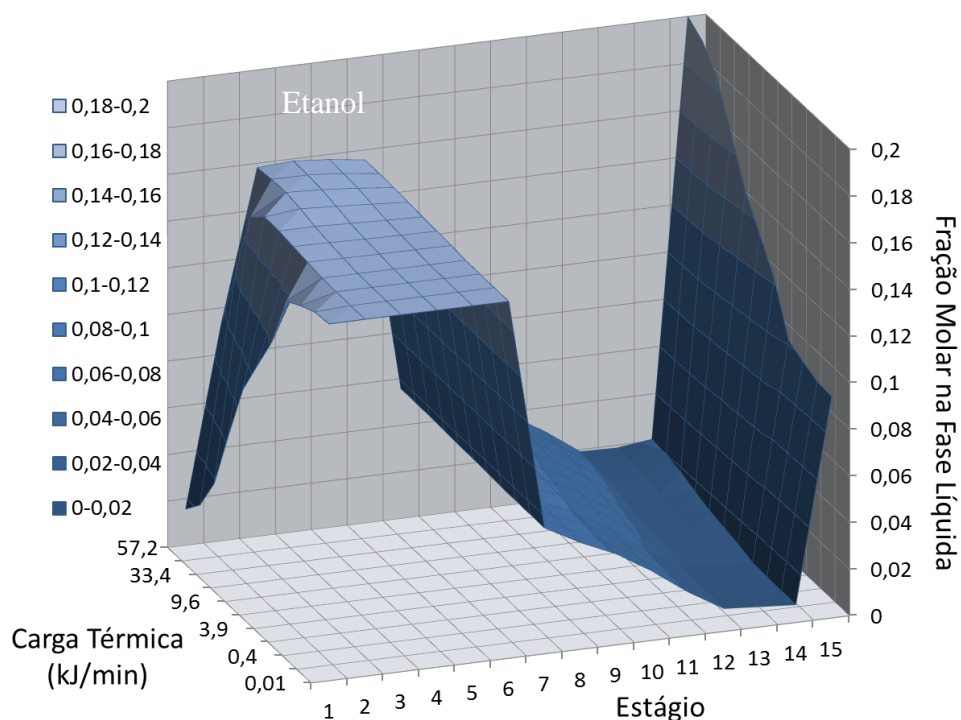


**Figura 4.52:** Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da razão de refluxo.

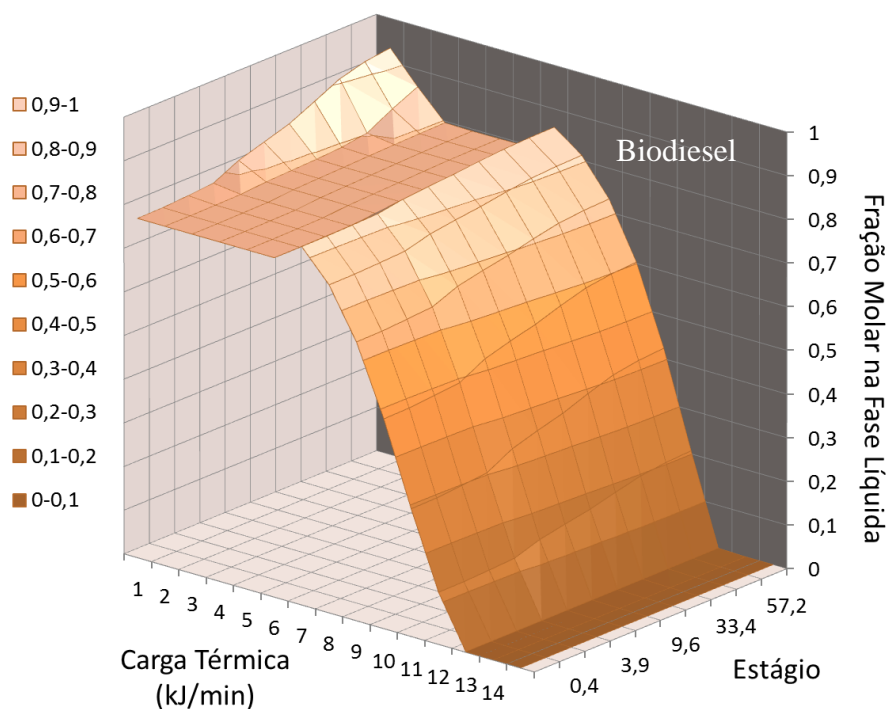
Na sequência, têm-se os resultados da análise de sensibilidade da carga térmica no refeedor. A faixa do domínio deste parâmetro foi 0,01 – 57,2 kJ/min. Nas Figuras 4.53 – 4.56 é possível verificar a influência da intensidade de incremento de energia na forma térmica no interior da coluna de destilação reativa pelo refeedor.



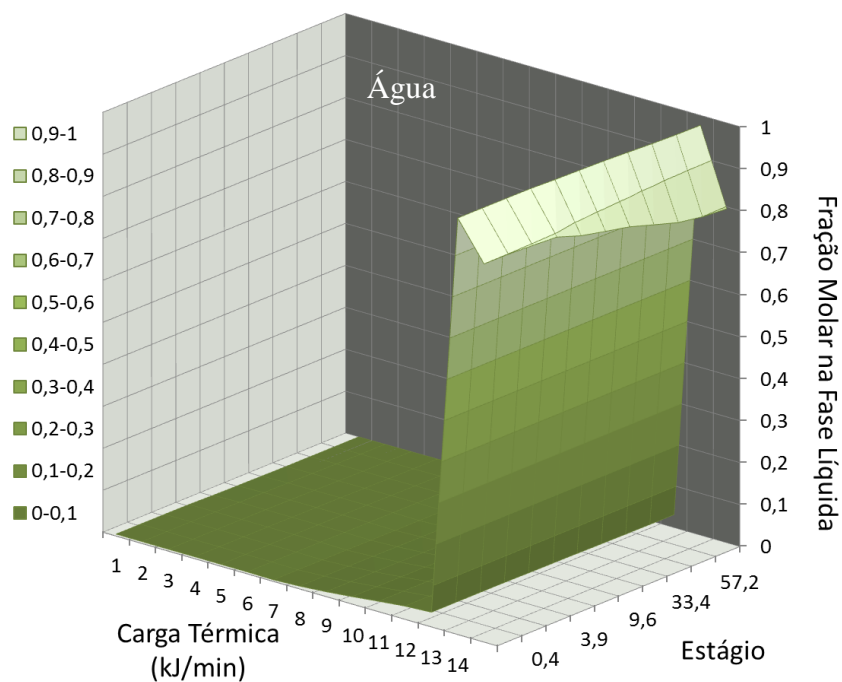
**Figura 4.53:** Superfície da fração molar na fase líquida para o hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.



**Figura 4.54:** Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

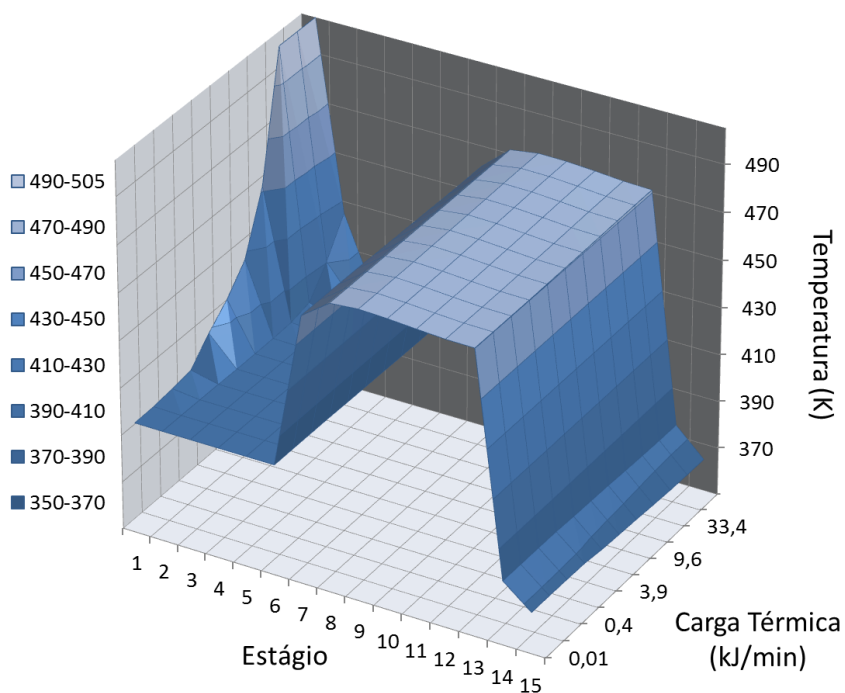


**Figura 4.55:** Superfície da fração molar na fase líquida para o biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.



**Figura 4.56:** Superfície da fração molar na fase líquida para a água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

A Figura 4.57 exhibe o perfil de temperatura ao longo da coluna simulada neste exemplo em função da carga térmica no refeedor na forma de superfície.



**Figura 4.57:** Superfície de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da carga térmica no refeedor.

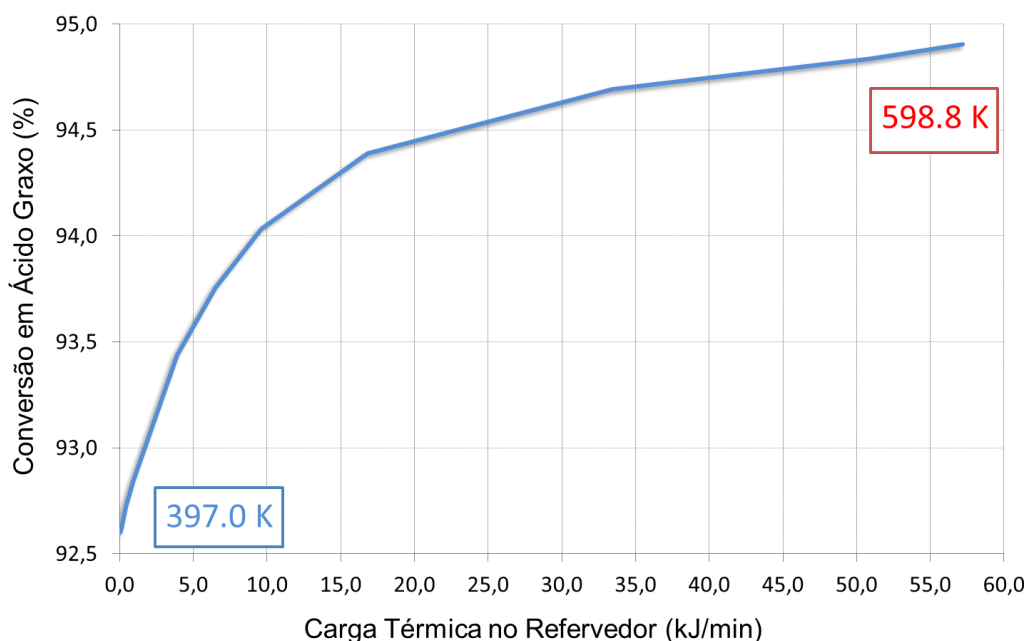
A partir das Figuras 4.53 – 4.54 é notável que a maior influência da variação da carga térmica no refeedor é mais sentida nos componentes mais voláteis, principalmente o etanol como visto na Figura 4.54, enquanto que a fração molar na fase líquida de água (Figura 4.56) mostra sensível modificação apenas próximo ao condensador. Quanto maior a carga térmica no refeedor tanto maior será a energia disponível para que o etanol, reagente alimentado na coluna em excesso, venha a mudar de fase. Isto se deve ao fato de que o etanol que não reage e que era retirado no produto de fundo, muda de fase sendo então retirado no produto de topo. Assim, de uma forma geral, esta análise de sensibilidade está diretamente relacionada ao comportamento do etanol a temperaturas superiores no refeedor.

Para os menos voláteis, o perfil de composição do hidrolisado de soja sofre pouca mudança, fato observado na Figura 4.53. Já o perfil de composição de biodiesel na coluna (Figura 4.55) apresenta maiores diferenças no produto de fundo, onde é totalmente retirado. Essa variação é na verdade indireta, uma vez que é o perfil de composição de etanol está sendo modificado de forma direta.

Neste caso surge uma questão muito importante, a relação entre a carga térmica no refeedor e a temperatura em que o produto de fundo fica exposto neste estágio. Na Figura 4.57 é mostrada a superfície gerada para esta análise de sensibilidade. Este procedimento de variação na carga térmica no refeedor significa, a grosso modo, que o limite inferior representa que o refeedor está desligado, enquanto que o limite superior o mesmo encontra-se em funcionamento máximo. Pela Figura 4.57 nota-se uma variação de temperatura notável. No limite inferior, 0,01 kJ/min de carga térmica adicionada no refeedor, a temperatura em que o produto de fundo fica exposto é de aproximadamente 397 K, enquanto que o limite superior, 57,2 kJ/min de carga térmica adicionada no refeedor, a temperatura chega em torno de 599 K. Como dito no exemplo 4.2.4.1, tal procedimento pode favorecer a degradação térmica do biodiesel retirado no fundo da coluna além de encarecer o custo de operação da coluna de destilação reativa, uma vez que elevada energia térmica é requerida.

Se do ponto de vista econômico e da qualidade do biodiesel a utilização de carga térmica elevada não é interessante, resta saber se o é do ponto de vista da cinética de reação química. A Figura 4.58 exibe a relação entre a conversão de hidrolisado de soja pela variação da carga térmica no refeedor.

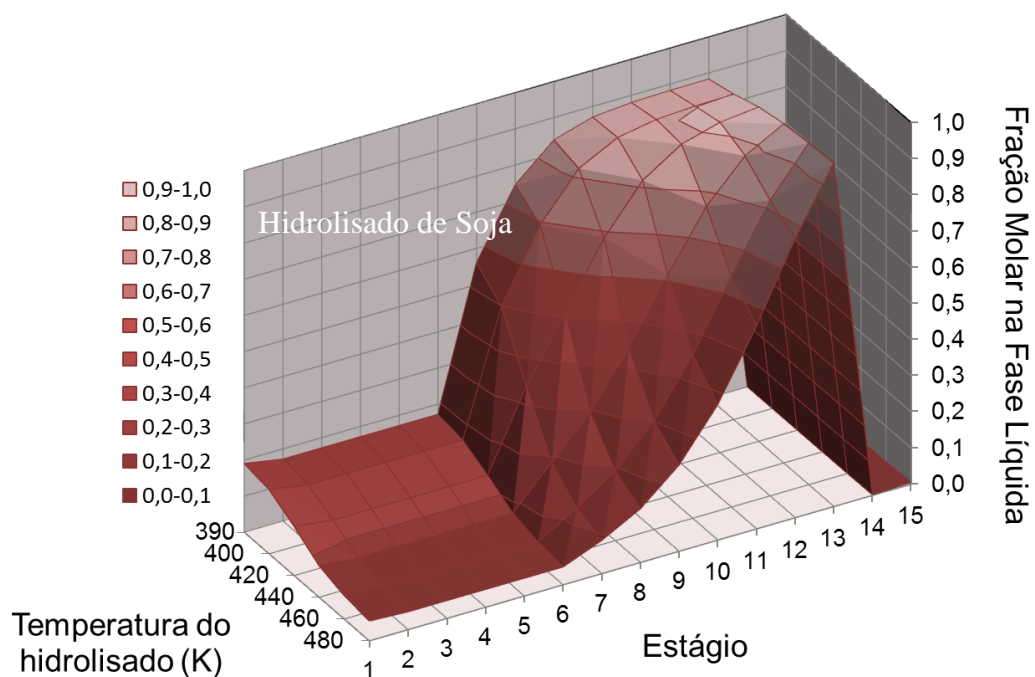




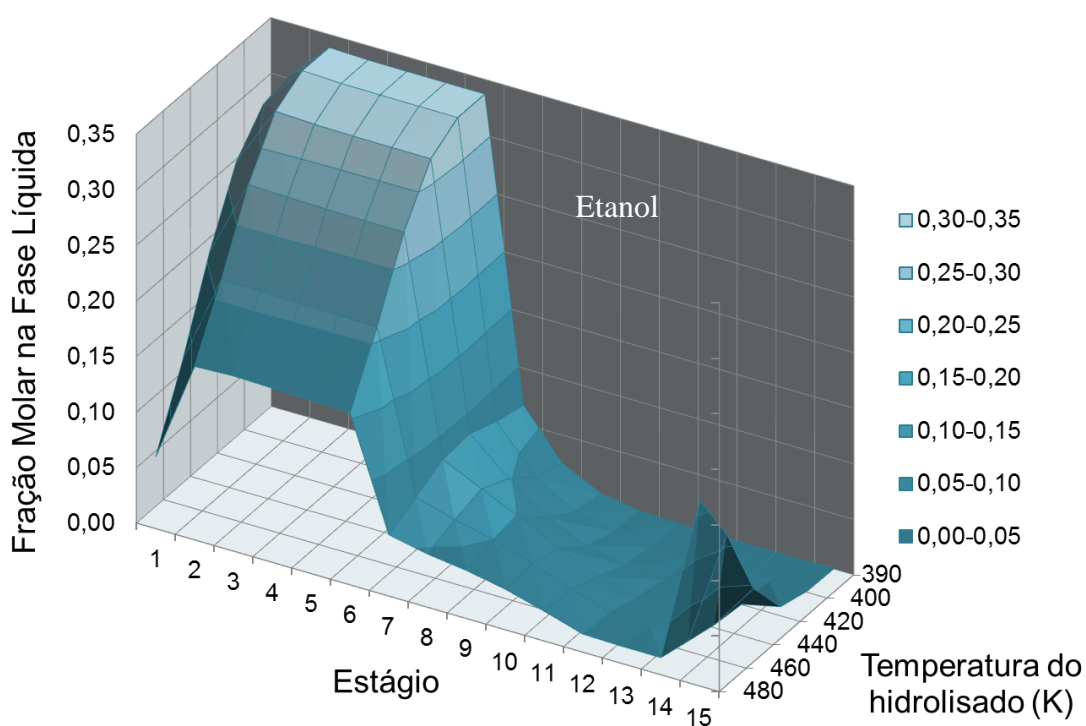
**Figura 4.58:** Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da razão de refluxo no refeedor para o exemplo 4.2.5.1.

Pela figura vê-se que o aumento da carga térmica no refeedor gerou um acréscimo de apenas 2,3% aproximadamente. Logo, do ponto de vista de conversão também não é recomendável este procedimento de ganho de rendimento pelo acréscimo de carga térmica.

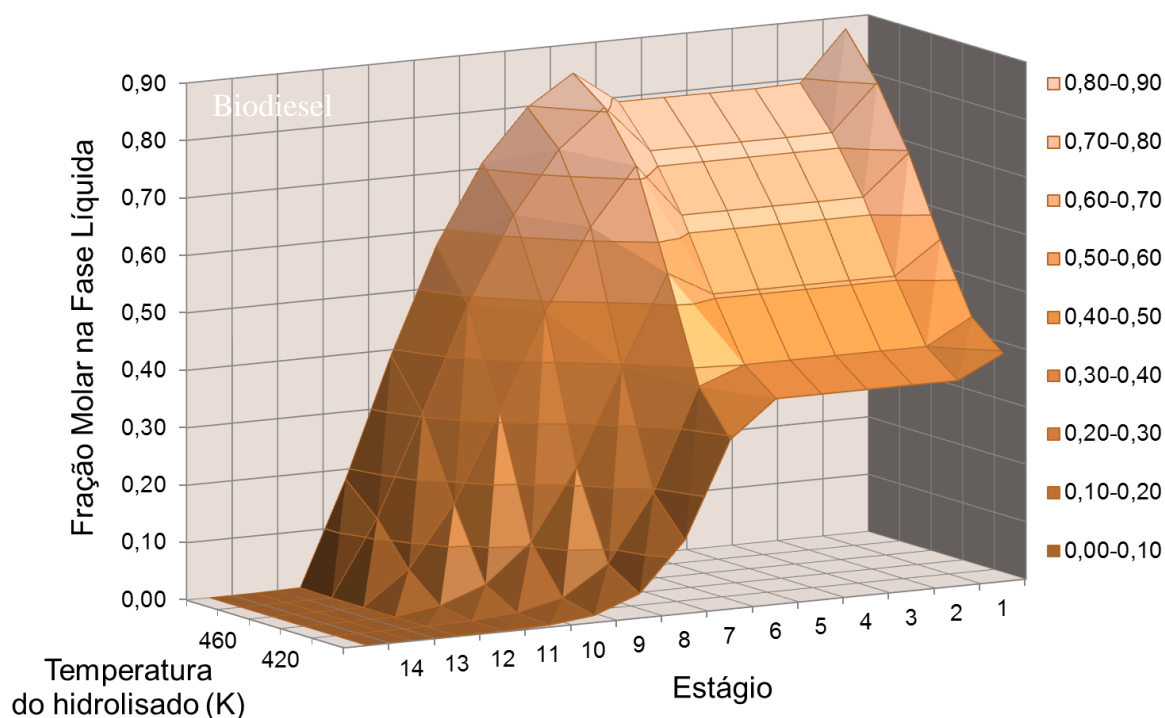
Outro fator chave para a operação de uma coluna de destilação reativa é a temperatura dos reagentes ao adentrar o equipamento. Nesta análise será considerada apenas a temperatura de alimentação do ácido graxo (hidrolisado de soja) como parâmetro. Esta variável foi atribuída no intervalo 390 – 480 K. A corrente de alimentação de etanol permaneceu constante (351,15 K), próxima de sua temperatura de ebulição à pressão ambiente (351,44 K) As Figuras 4.59 – 4.62 mostram os perfis de composição na fase líquida para esta análise de sensibilidade.



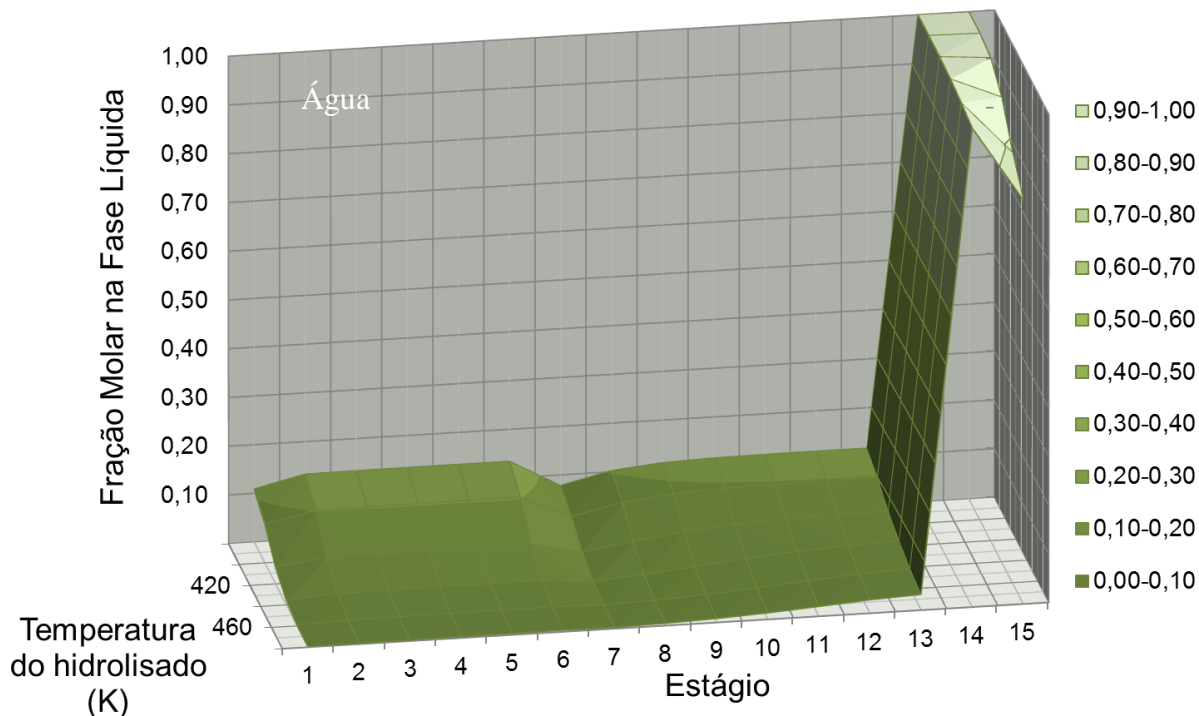
**Figura 4.59:** Superfície da fração molar na fase líquida para hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.



**Figura 4.60:** Superfície da fração molar na fase líquida para o etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.



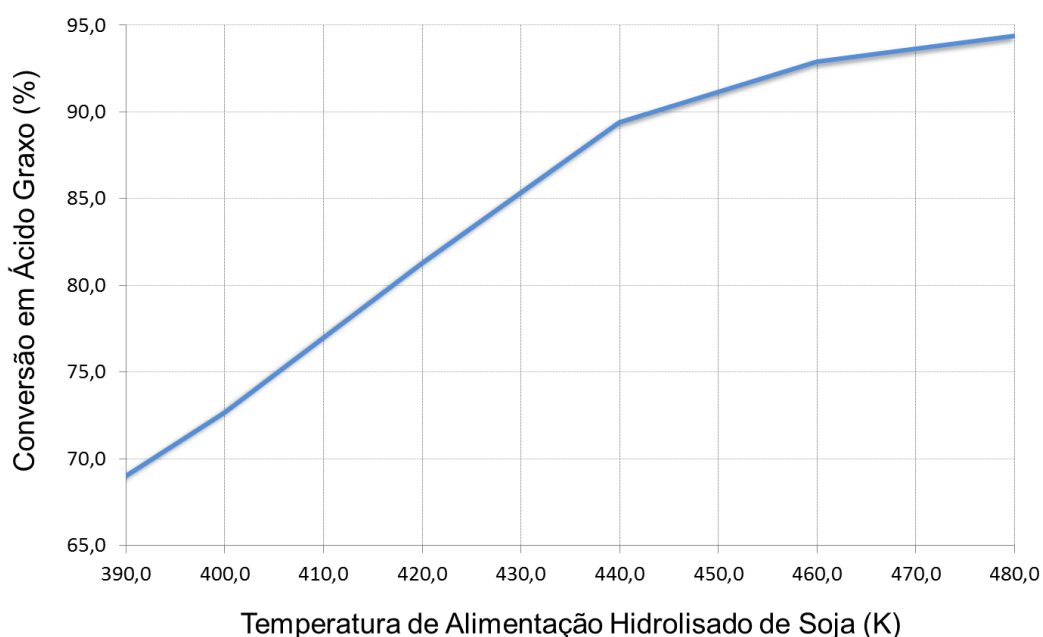
**Figura 4.61:** Superfície da fração molar na fase líquida para o biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.



**Figura 4.62:** Superfície da fração molar na fase líquida para a água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.

A partir das figuras podemos tecer algumas conclusões. Na Figura 4.59 percebe-se que conforme se aumenta a temperatura de alimentação do hidrolisado de soja na corrente de alimentação superior da coluna o perfil de composição na fase líquida do hidrolisado de soja apresenta aspecto mais íngreme em sua forma. Na temperatura de 390 K, por outro lado, o perfil decresce mais suavemente. Isto se deve ao fato de que com temperaturas menores há menor favorecimento da reação química, que é regida pela equação de Arrhenius, ou seja, há menor conversão de hidrolisado de soja, o que fica mais evidente ao analisar a corrente do produto de fundo, que apresenta maior quantidade de hidrolisado de soja, que não reagiu, para menores temperaturas de alimentação do hidrolisado.

A Figura 4.63 mostra tal comportamento, pelo gráfico de conversão de hidrolisado de soja em função da temperatura de alimentação de hidrolisado. Pela figura é notável o aumento da conversão no interior da coluna de destilação reativa pelo acréscimo de carga térmica na alimentação do reagente. Assim, a partir dos resultados obtidos da análise de sensibilidade da carga térmica no refeedor pode-se inferir, portanto, que é consideravelmente mais vantajosa a estratégia pelo aumento da carga térmica na coluna nas correntes de alimentação dos reagentes em detrimento à adição de energia no refeedor, como forma de otimização.



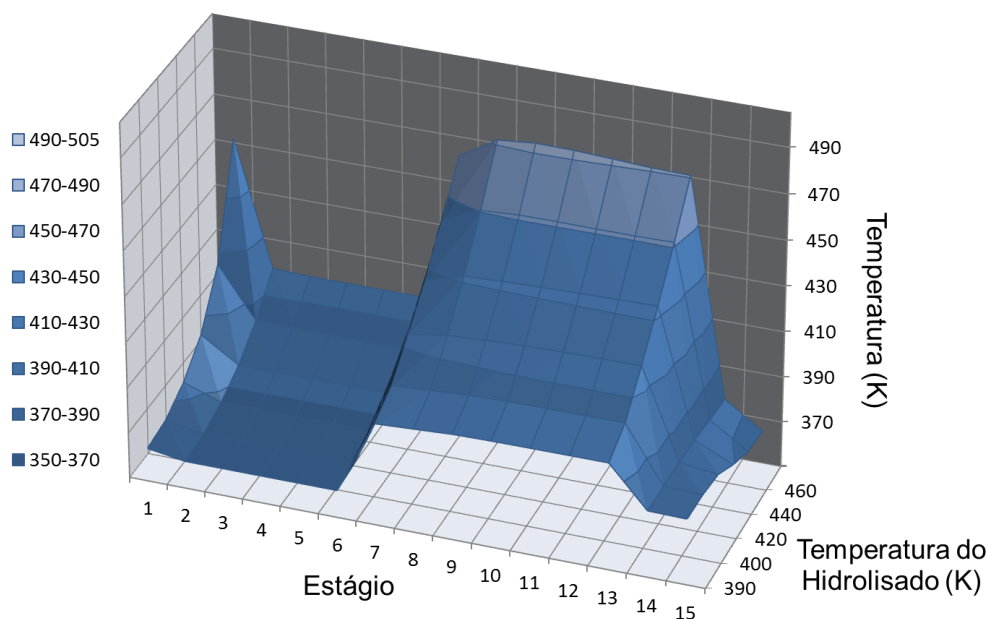
**Figura 4.63:** Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da temperatura de alimentação de hidrolisado de soja para o exemplo 4.2.5.1.

Já o perfil de composição de etanol, Figura 4.63, possui um aspecto invertido. Quando se aumenta a temperatura do hidrolisado de soja alimentado ocorre diminuição na fração

molar na fase líquida de etanol no refeedor, uma vez que há maior energia disponível no interior da coluna para que o etanol venha a mudar de fase, migrando este para o topo da coluna. Por outro lado, para menores temperaturas de alimentação do hidrolisado de soja tem-se a retirada majoritária de etanol na coluna na corrente de fundo.

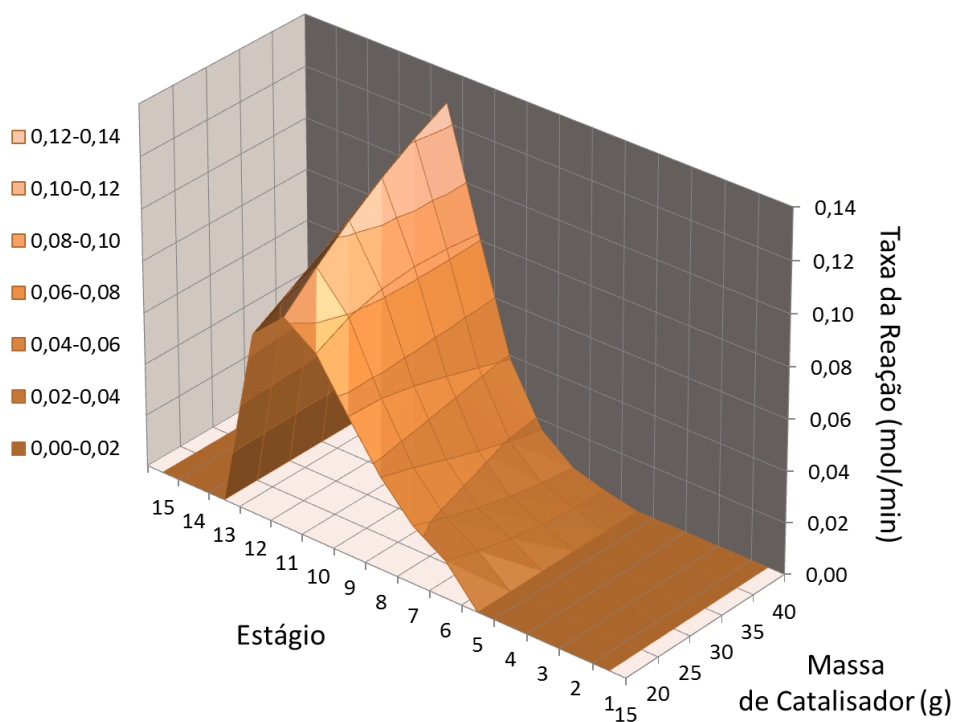
Para os produtos, pela Figura 4.61 vê-se que a maior temperatura de alimentação ocasiona maior pureza do biodiesel retirado no fundo enquanto que pela Figura 4.62 tem-se o inverso, pois a água tende a migrar, assim como o etanol, para a fase vapor. Portanto para maiores valores de temperatura de alimentação do hidrolisado de soja maior será a pureza do biodiesel produzido.

Por fim, a superfície de temperatura no interior da coluna de destilação reativa gerada nesta análise de sensibilidade é mostrada na Figura 4.64. O perfil de temperatura é diretamente proporcional à temperatura do reagente alimentado.

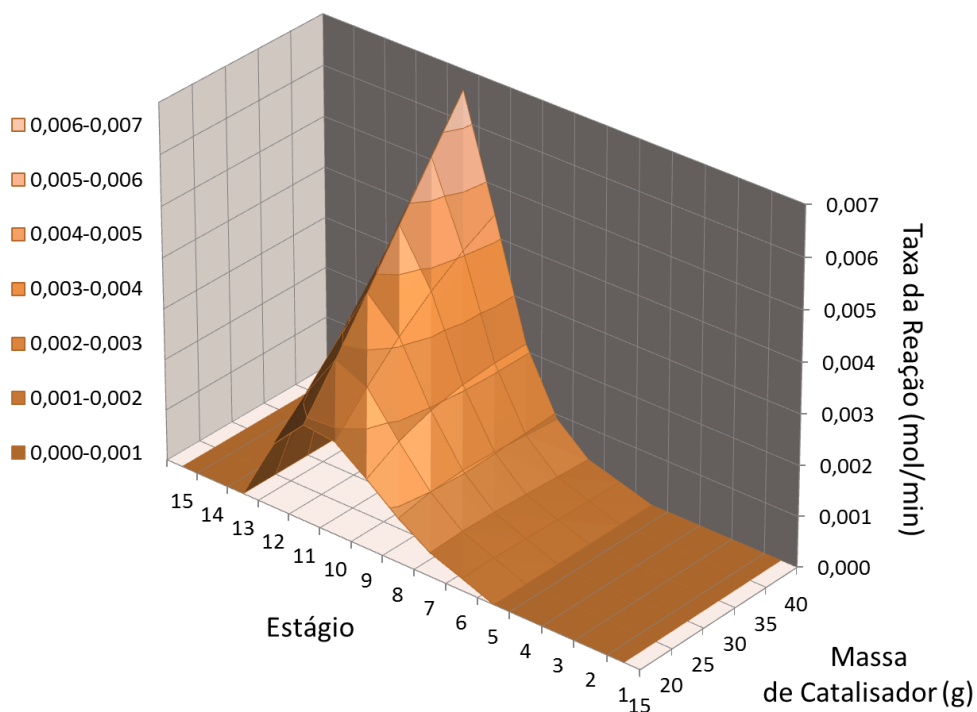


**Figura 4.64:** Superfície de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da temperatura de alimentação do hidrolisado de soja.

Por fim, a influência da massa de catalisador no interior da coluna de destilação reativa foi avaliada. Neste caso o intervalo 15 – 45 g de catalisador por estágio foi considerado. As superfícies da taxa da reação química direta e indireta são mostradas nas Figuras 4.65 – 4.66, respectivamente.



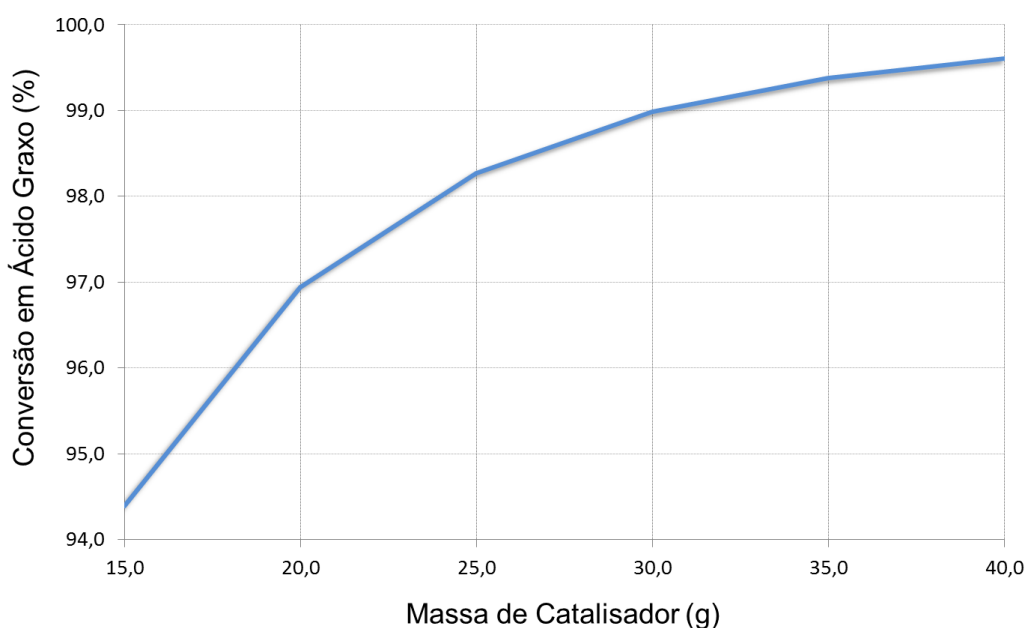
**Figura 4.65:** Superfície de extensão da reação química direta ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa do catalisador.



**Figura 4.66:** Superfície de extensão da reação química inversa ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa do catalisador.

Das figuras, percebe-se que com o aumento da massa de catalisador em cada estágio ocorre aceleração linear da extensão da reação química de ambas as reações direta e indireta, como esperado. O ponto máximo das curvas encontram-se no estágio 12. Tal fato se deve pela elevada carga térmica da corrente de alimentação do hidrolisado de soja, situada no estágio 13 e em fluxo descendente se distribuindo ao longo da coluna. Por isto, a reação química fica deslocada no sentido da alimentação do hidrolisado frente à alimentação de etanol, que é alimentado com temperatura muito inferior.

No entanto, nota-se que a curva da reação inversa (Figura 4.66) apresenta uma curva mais íngreme que a curva de extensão da reação química da reação direta (Figura 4.65). Assim, conforme se aumenta a massa de catalisador por estágio na coluna, há maior favorecimento da reação inversa frente à direta. Este fato é melhor visualizado pela Figura 4.67, que mostra o perfil de conversão de hidrolisado de soja pela variação da massa de catalisador por estágio reativo.



**Figura 4.67:** Conversão de ácido graxo (hidrolisado de soja) em função da massa de catalisador por estágio reativo para o exemplo 4.2.5.1.

Nota-se que a verificação das Figuras 4.65 e 4.66 é corroborada pelos dados de conversão. A curva de conversão de hidrolisado de soja apresenta uma inclinação decrescente com tendência de equilíbrio em torno de 40g de catalisador por estágio reativo. A partir deste ponto, grande variação na massa de catalisador gera incremento muito pequeno na conversão. Figuras semelhantes de superfícies para a composição dos componentes ao longo da coluna pela variação da massa de catalisador são apresentadas no Apêndice II deste trabalho.

Portanto, as análises de sensibilidade tomadas no exemplo 4.2.5.1 mostraram que as condições operacionais otimizadas para a coluna simulada foram: Razão de refluxo mínima de 0,001, refeedor desligado (absorção reativa), temperatura de 480 K na corrente de alimentação de hidrolisado de soja (estágio 13), 40g de massa de catalisador por estágio reativo (280g em todo o setor reativo). Uma verificação importante é a respeito da análise do consumo de energia no refeedor. A opção pelo refeedor desligado além da melhor eficiência na aplicação da carga térmica nas alimentações e a conseqüente redução no consumo de energia ao longo da coluna, faz com neste equipamento evita-se a exposição do produto de fundo a elevadas temperaturas. Com estas condições operacionais conversões acima de 99% foram obtidas, as quais são superiores à pureza do biodiesel a ser comercializado sob as legislações atuais vigentes no país.



## 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, apresentou-se simulações computacionais inéditas das etapas de hidrólise de matéria graxa em um reator PBR e de esterificação de ácidos graxos em coluna de destilação reativa. Tais etapas quando combinadas em sequencia podem ser empregadas para a produção de biodiesel por hidroesterificação.

Na simulação de ambas etapas foi considerado estado estacionário. No caso de hidrólise, o reator tubular de leito fixo foi considerado ideal. Nesta abordagem, admite-se que a concentração de reagentes varia continuamente na direção axial para todo o tamanho do reator. Quanto à etapa de esterificação, em colunas de destilação reativa, considerou-se um modelo que utiliza explicitamente as taxas de reação em cada estágio da coluna. Tanto na simulação de hidrólise como de esterificação utilizou-se dados cinéticos de um catalisador de óxido de nióbio.

Um conjunto de análises de sensibilidade de variáveis de projeto e operação foram executadas nas simulações das duas etapas. Essas análises sempre buscavam um aumento da conversão do processo em termos do consumo da matéria graxa. Nestas simulações conversões superiores a 99% foram obtidas.

As análises de sensibilidade avaliadas neste trabalho mostraram que a metodologia empregada aqui é consistente e flexível, podendo ser útil no desenvolvimento e otimização de processos que utilizem a técnica da hidroesterificação para produção de biodiesel. As principais conclusões oriundas destas análises são apresentadas abaixo:

- A cinética de reação é uma das variáveis mais importantes para uma correta simulação do processo de hidroesterificação. Aqui, o modelo cinético pseudo-homogêneo foi utilizado em todas as simulações a contento. Entretanto, várias referências apontam que os modelos cinéticos que incluem o efeito limitante da adsorção podem gerar resultados mais precisos.
- Os resultados das simulações da etapa de hidrólise mostraram que o reator tubular com leito fixo (PBR) apresenta características ideais para o processo atualmente empregado neste tipo de reação, como o fato deste equipamento permitir elevadas temperaturas e pressões com tempos espaciais reduzidos.

- O catalisador óxido de nióbio empregado neste trabalho mostrou que é possível a obtenção de conversões elevadas em matéria graxa com quantidades relativamente baixas, em ambas as etapas do processo de hidroesterificação.
- O cálculo da coluna de destilação reativa simulando o modo de operação de uma coluna de absorção reativa mostrou que tal modo de operação reduz a temperatura do produto de fundo, podendo assim não comprometer a qualidade do mesmo. A carga térmica do refeedor é diminuída. Tal modificação pode minimizar, provavelmente, os custos fixos e de operação do processo.
- Com relação aos aspectos termodinâmicos do equilíbrio de fases, a modelagem da fase líquida utilizando o modelo de contribuição por grupos UNIFAC Dortmund apresentou bons resultados para as misturas simuladas neste trabalho. Tal fato implica em maiores possibilidades e flexibilidade na modelagem termodinâmica de sistemas envolvendo ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, pois ainda são escassos estudos experimentais do equilíbrio de fases envolvendo tais espécies químicas.
- A coluna de destilação reativa, de acordo com as simulações apresentadas, mostrou ser um processo alternativo e profícuo para a produção de biodiesel em grande escala, podendo reduzir custos de produção, tempo e possibilitando a utilização de uma gama maior de matérias primas, álcoois e catalisadores. Se considerada a etapa prévia de hidrólise, este procedimento permite a utilização de uma matéria prima com baixa qualidade, o que torna ainda mais vantajoso este processo.

Como propostas para trabalhos futuros são sugeridas as seguintes possibilidades:

- Ainda na parte computacional, uma sugestão a ser feita, seria a inserção de modelos de cinética heterogênea no código computacional utilizado neste trabalho.
- Para o reator tubular simulado, sugere-se a inserção da metodologia empregada na etapa de hidrólise no mesmo código computacional usado na etapa de esterificação em colunas de destilação reativa, com interface amigável.
- Necessidade de estudo da viabilidade econômica do processo de hidroesterificação. Aqui só apresentou-se resultados da viabilidade técnica das etapas de hidrólise e esterificação.

- Apresentação de um fluxograma completo do processo de hidroesterificação, detalhamento de equipamentos, balanço de energia e balanço material do processo como um todo.
- A elaboração de estratégias de estimativas iniciais e inserção das mesmas no método numérico do código computacional da coluna de destilação reativa.
- Inserção de código computacional que contemple a simulação dinâmica da operação de uma coluna de destilação reativa.
- Estudo da perda de atividade do catalizador óxido de nióbio e obtenção de dados cinéticos com óxido de nióbio na forma de grânulos ou imobilizados em suportes.

Ainda há muitas possibilidades a serem estudadas com respeito à produção de biodiesel pela estratégia de hidroesterificação empregando colunas de destilação reativa. Tal fato foi corroborado através da verificação da existência de pouco material bibliográfico sobre o referido tema na parte experimental. Dessa maneira, estudos experimentais em escala de bancada e piloto ainda são essenciais para o desenvolvimento apropriado de processos de produção de biodiesel que utilizem colunas de destilação reativa seja por esterificação ou mesmo pelo processo combinado multi-etapas de hidroesterificação, no entanto os resultados das simulações computacionais desta tese mostram que tal processo é viável tecnicamente.

As simulações obtidas aqui podem servir como base para o projeto de processos de produção de biodiesel por colunas de destilação reativa ou mesmo processos multi-etapas com reação prévia de hidrólise em reator tubular seguida da reação de esterificação em colunas de destilação reativa.

## 6 – REFERÊNCIAS

- Alfradique, M. F. & Castier, M. Automatic generation of procedures for the simulation of reactive distillation using computer algebra. *Comp. and Chem. Engineering*, v. 29, p. 1875-1884, 2005.
- Almeida-Rivera, C. P. Designing Reactive Distillation Processes with Improved Efficiency. *Tese de doutorado da Universidade Técnica de Delft*. Delft, Holanda, 2005.
- Agreda, V. & Partin, L. *Reactive distillation process for the production of methyl acetate*. US4435595, 1984.
- Aranda, D. A. ; Gonçalves, J. A.; Peres, J. S.; Ramos, A. L.; de Melo, C. A. R.; Antunes, O. A. C. ; Furtado, N. C. ; Taft, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 22, p. 709-716, 2009.
- Aranda, D. A.. “Esterificação: menor custo e maior competitividade na produção do biodiesel”. *Revista Biodiesel*, v. 15, 2007.
- Aranda, D. A. & Antunes, O. Processo Catalítico para Esterificação de Ácidos Graxos na Borra Ácida de Palma Utilizando Catalisadores Sólidos Ácidos - PI 0301103-8, 2005.
- Aranda, D. A. & Antunes, O. A. Catalytic process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts. WO 096962 A1, 2004.
- Aspen Technology, Aspen Plus: User guide Volume 1 & 2, 2010.
- Barroso-Munoz, F. O.; Hernandez, S.; Segovia-Hernandez, J. G.; Hernandez- Escoto, H.; Aguilera-Alvarado, A. F. Thermally coupled distillation systems: study of an energy-efficient reactive case. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, v. 21, n. 2, p. 115, 2007.
- Bessling, B.; Schembercker, G.; Simmrock, K. H. Design of processes with reactive distillation line diagrams. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 3032–3042, 1997.
- Bildea, C. S. & Kiss, A. A. Dynamics and control of a biodiesel process by reactive absorption. *Chemical Engineering Research & Design*, v. 89, p. 187-196, 2011.
- Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, v. 106, p. 190-192, 2005.

- Cardoso, A. L. Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Viçosa*. Viçosa, MG, 2008.
- Castier, M. Automatic implementation of thermodynamic models using computer algebra. *Computers & Chemical Engineering*, v.23, p.1229-1245, 1999.
- Chen, F.; Huss, R.S.; Malone, M.F.; Doherty, M.F. *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, p. 2457-2472, 2000.
- Chen, X.; Xu, Z.; Okuhara, T. Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts. *Applied Catalysis a-General*, v. 180, p. 261-269, 1999.
- Chen, Y. H.; Huang, Y. H.; Lin, R. H.; Shang, N. C. A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 668-673, 2010.
- Chin, S.Y; Mohamed, A.R; Ahmad, A.L; Bhatia, S. Esterification of palmitic acid with Iso-propanol in a catalytic distillation column: Modeling and Simulation Studies. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 4, A32, p.1-17, 2006.
- Corma, A.; Rodriguez, M.; Sanchez, N.; Aracil, J. Process for the selective production of monoesters of diols and triols using zeolitic catalysts, WO9413617, 1994.
- Cossio-Vargas, E.; Hernandez, S.; Segovia-Hernandez, J. G.; Cano-Rodriguez, M. I. Simulation study of the production of biodiesel using feedstock mixtures of fatty acids in complex reactive distillation columns. *Energy*, v. 36, p. 6289-6297, 2011.
- Crown Iron. Disponível em <http://www.crowniron.com/technologies/biodiesel.cfm>. Acessado em outubro de 2010.
- Dario, M. Recuperação de glicerina oriunda do processo de produção de biodiesel – Um processo químúrgico, *Monografia de graduação em química bacharelado. Universidade Federal de Mato Grosso*. Mato Grosso - Brasil. 2006.
- da Silva N. D.; Santander, C. M.; Batistella, C. M.; Maciel, R.; Maciel, M. R. W. Biodiesel Production from Integration Between Reaction and Separation System: Reactive Distillation Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 161, p. 245-254, 2010.
- Dale, B. 'Greening' the chemical industry: research and development priorities for biobased industrial products. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 78, p. 1093-1103, 2003.

Dedini. Disponível em <http://www.dedini.com.br/pt/biodiesel.html>. Acessado em outubro de 2010.

de Jong, M. C.; Zondervan, E. Dimian, A. C.; de Haan, A. B. Entrainer selection for the synthesis of fatty acid esters by Entrainer-based Reactive Distillation. *Chemical Engineering Research & Design*, v. 88, p. 34-44, 2010.

Demirbas, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, *Energy Conversion & Management*, v. 47, p. 2271-2282, 2006.

Demirbas, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p 125-130, 2008.

Dimian, A. C.; Omota, F.; Bliet, A. Entrainer-enhanced reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, p. 411-420, 2004.

Dimian, A. C. & Bildea, C. S. *Chemical process design - Computer-aided case studies*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

Dimian, A. C.; Bildea, C. S.; Omota, F.; Kiss, A. A. Innovative process for fatty acid esters by dual reactive distillation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 33, p. 743-750, 2009.

DIPPR, Information and Data Evaluation Manager, Public Version 1.2.0, 2000.

D.O.U. (Diário Oficial da União) de 14.01.2005. Lei nº 11.097/2005. Disponível em <http://www.planalto.gov.br>. Acessado em outubro de 2010

D.O.U. (Diário Oficial da União) de 09.12.2004. Resolução ANP nº 42 de 24/11/2004 Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acessado em outubro de 2010

Dussan, K. J.; Cardona, C. A.; Giraldo, O. H. Gutierrez LF and Perez VH, Analysis of a reactive extraction process for biodiesel production using a lipase immobilized on magnetic nanostructures. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 9542-9549, 2010.

EBB-EU (Parlamento e Conselho Europeu, Lei Directiva 2003/30/CE, 8 de maio de 2003, disponível no portal <http://www.ebb-eu.org>, Acessado em fevereiro de 2007.

Encarnação, A. P. G. Geração de biodiesel pelos processos de Transesterificação e hidroesterificação, Uma avaliação econômica. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

- Espinosa, S.; Fornari, T.; Bottini, S. B.; Brignole, E. A. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 23, p. 91-102, 2002.
- Francisco, E. C.; Neves, D. B.; Jacob-Lopes, E.; Franco, T. T. Microalgae as feedstock for biodiesel production: Carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, p. 395-403, 2010.
- Fogler, H. S. *Elements of chemical reaction engineering*. 3<sup>th</sup> Edition, Prentice-Hall Book Company, New Jersey, 2002.
- Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng*, v. 92, p. 405-416, 2001.
- Gmehling, J.; Li, J., Schiller, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties *Ind. and Eng. Chemical. Research*, v. 32, p. 178-193, 1993.
- Gomes, M. M. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos Ácidos Graxos Obtidos por Hidrólise de Óleo Residual de Indústria Pesqueira. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- Gomez-Castro, F. I.; Rico-ramirez, V.; Segovia-Hernandez, J. G.; Hernandez S. Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing*, v. 49, p. 262–269, 2010.
- Gomez-Castro, F. I.; Rico-Ramirez, V.; Segovia-Hernandez, J. G.; Hernandez-Castro, S. Esterification of fatty acids in a thermally coupled reactive distillation column by the two-step supercritical methanol method. *Chemical Engineering Research & Design*, v. 89, p. 480-490, 2011.
- Gonçalves, J. A. Esterificação de Compostos Modelos Sobre Ácido Nióbico para Produção de Biodiesel. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- G.T.I (Grupo de trabalho Interministerial), A Viabilidade de Utilização de óleo Vegetal-Biodiesel como fonte Alternativa de Energia, Relatório Final - Anexo III. Brasília, 2003
- Gu, H. Q.; Jiang, Y. J.; Zhou, L. Y.; Gao, J. Reactive extraction and in situ self-catalyzed methanolysis of germinated oilseed for biodiesel production. *Energy & Environmental Science*, v. 4, p. 1337-1344, 2011.

- Hala, E.; Boublik, T.; Fried, V. Vapour pressure of pure substances. Amsterdam: *Elsevier Physical Sciences Data*, v. 17, p. 972. 1984.
- Hanna, M. A.; Isom, L.; Campbell, J. Biodiesel: Current perspectives and future. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 64, p. 854-857, 2005.
- Harmsen, G. J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification - A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, p. 774-780, 2007.
- Harmsen, J. Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 49, p. 70-73, 2010.
- Hansen, H. K.; Rasmussen P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.; Gmehling, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, p. 2352-2355, 1991.
- Harvey, A. P.; Mackley, M. R.; Seliger, T. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 78, p. 338-341, 2003.
- He, B. B.; Singh, A. P. & Thompson, J. C. Experimental optimization of a continuous-flow reactive distillation reactor for biodiesel production. *Transactions of the Asae*, v. 48, p. 2237-2243, 2005.
- He, B. B.; Singh, A. P. & Thompson, J. C. A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production. *Transactions of the Asabe*, v. 49, p. 107-112, 2006.
- He, H.; Wang, T.; Zhu, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, v. 86, p. 442-447, 2007.
- Heidekum, A.; Harmer, M. A.; Hoelderich, W. F. Addition of carboxylic acids to cyclic olefins catalyzed by strong acidic ion-exchange resins. *Journal of Catalysis*, v. 181, p. 217-222, 1999.
- Henley, E. J.; Seader, J. D. *Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering*. John Wiley & Sons, New York, p. 742, 1981.
- Hernandez, S.; Sandoval-Vergara, R.; Barroso-Munoz, F. O.; Murrieta-Duenas, R.; Hernandez-Escoto, H.; Segovia-Hernandez, J. G.; Rico-Ramirez, V. Reactive dividing wall



distillation columns: Simulation and implementation in a pilot plant. *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, p. 250-258, 2009.

Hernandez, S.; Segovia-Hernandez, J. G.; Juarez-Trujillo, L.; Estrada-Pacheco, E. J.; Maya-Yescas, R. Design Study of the Control of a Reactive Thermally Coupled Distillation Sequence for the Esterification of Fatty Organic Acids. *Chemical Engineering Communications*, v. 198, p. 1-18, 2010.

Hill, C. G. J. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

Hribernik, A.; Kegl, B. Influence of Biodiesel fuel on the combustion and Emission Formation in a Direct Injection (DI) Diesel engine, *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1760-1767, 2007.

Imahara, H.; Minami, E.; Shunsaku, H.; Saka S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, v. 87, p. 1-6, 2008.

Innocentini, M.D.M., Biodiesel: energia Renovável (2007). Disponível em <http://146.164.33.61/termo/cogeracao/SemanaBiodiesel.pdf>. Acessado em novembro de 2009.

Janulis, P. Reduction of energy consumption in biodiesel fuel life cycle. *Renewable Energy*, v. 29, p. 861-871, 2004.

Kaita, J.; Mimura, T.; Fukuda, N.; Hatori, Y. Catalysts for transesterification. US Patent 6407269, 2002.

Kasim, F. H. & Harvey, A. P. Influence of various parameters on reactive extraction of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1373-1378, 2011.

Kaul, S.; Porwal, J.; Garg, M. O. Parametric Study of *Jatropha* Seeds for Biodiesel Production by Reactive Extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 87, p. 903-908, 2010.

Kiss, A. A. Novel process for biodiesel by reactive absorption. *Separation and Purification Technology*, v. 69, p. 280-287, 2009.

Kiss, A. A. Separative reactors for integrated production of bioethanol and biodiesel. *Computers & Chemical Engineering*, v. 34, p. 812-820, 2010.

- Kiss, A. A. Heat-integrated reactive distillation process for synthesis of fatty esters. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1288-1296, 2011.
- Kiss, A. A. & Bildea, C. S. A control perspective on process intensification in dividing-wall columns. *Chemical Engineering and Processing*, v. 50, p. 281-292, 2011.
- Kiss, A. A. & Bildea, C. S. Integrated reactive absorption process for synthesis of fatty esters. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 490-498, 2011.
- Kiss, A. A.; Dimian, A. A.; Rothenberg, G. Solid acid catalysts for biodiesel production - Towards sustainable energy. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 348, p. 75-81, 2006.
- Kiss, A. A.; Dimian, A. A.; Rothenberg, G. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 598-604, 2008.
- Kiss, A. A.; Omota, F.; Dimian, A. A.; Rothenberg, G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Topics in Catalysis*, v. 40, p. 141-150, 2006.
- Kiss, A. A.; Pragt, J.; Van Strien, C. Reactive dividing-wall columns - how to get more with less resources?. *Chemical Engineering Communications*, v. 196, p. 1366-1374, 2009.
- Kuramochi, H.; Maeda, K.; Kato, S.; Osako, M.; Nakamura, K.; Sakai, S. Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel. *Fuel*, v. 88, p. 1472-1477, 2009.
- Kusdiana, D. & Saka S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production - Hydrolysis and methyl esterification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 113, 781-791, 2004.
- Leão, L. L., Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- Lai, C. C.; Zullaikah, S.; Vali, S. R.; Ju, Y. H. Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 80, p. 331-337, 2005.
- Leão, L. S., Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o óxido nióbio. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- Lee, J. & Saka, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7191-7200, 2010.

- Leung, D. Y. C.; Luo, Y.; Chan, T. L. Optimization of Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fuelled with Biodiesel, *Energy & Fuels*, v. 20, p. 1015-1023, 2006.
- Lima, L. L. Produção de Biodiesel a Partir de Hidroesterificação dos Óleos de Mamona e Soja. *Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- Lim S, Hoong SS, Teong LK and Bhatia S, Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method. *Bioresource Technology* 101: 7169-7172 (2010).
- Liu, B. & Zhao, Z. Biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous microbial biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 82, p. 775-780, 2007.
- Lotero, E.; Liu, Y. J.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.; Goodwin, J. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.
- Luyben, W. L. & Yu, C. C. *Reactive distillation design and control*. Wiley-AIChE, 2008.
- Machado, G. D.; Aranda, D. A. G.; Castier, M.; Cabral, V. F.; Cardozo-Filho, L. Computer Simulation of Fatty Acid Esterification in Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 10176-10184, 2011.
- Ma, F. & Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- Madras, G.; Kolluru, C.; Kumar, R. Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, v. 83, p. 2029-2033, 2004.
- Malone, M. F & Doherty, M. F. Reactive Distillation. *Ind. and Eng. Chem. Research.*, v. 39, p. 3953–3957, 2000.
- Malone, M. F.; Huss, R. S.; Doherty, M. F. Green chemical engineering aspects of reactive distillation. *Environmental Science & Technology*, v. 37, p. 5325-5329, 2003.
- Maki-Arvela, P.; Snare, M.; Eranen, K.; Myllyoja, J.; Murzin, D. Y. Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst. *Fuel*, v. 87, p. 3543-3549, 2008.
- Mbaraka, I. K.; Radu, D. R.; Lin, V. S. Y.; Shanks, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis*, v. 219, p. 329-336 2003.

MME – EPE (Empresa de Pesquisa Energética / Ministério de Minas e Energia). Disponível em <http://www.epe.gov.br>. Acessado em dezembro de 2011.

Minami, E. & Saka, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*, v. 85, p. 2479-2483, 2006.

Morad, N. A.; Panau, F.; Yew, T. W. Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 77, p. 1001-1005, 2000.

Ndiaye, P. M.; Franceschi, E.; Oliveira, D.; Dariva, C.; Tavares, F. W.; Oliveira, J. V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 37, p. 29-37, 2006.

NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, 2008

Noeres, C.; Kenig, E. Y.; Gorak, A. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, p. 157-178, 2003.

Noshadi, I.; Amin, N. A. S.; Parnas, R. S. Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM). *Fuel*, v. 94, p. 156-164, 2011.

Omota, F.; Dimian, A. C.; Blik, A. Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: equilibrium-based design. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 3159-3174, 2003.

Omota, F.; Dimian, A. C.; Blik, A. Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2 - kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 3175-3185, 2003.

Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, New York, 2004.

Portal ANP (Agência Nacional de Petróleo). Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acessado em novembro de 2011.

Portal Biodieselbr. Disponível em <http://www.biodieselbr.com>. Acessado em outubro de 2009.

Portal Inpi (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) Disponível em <http://www.inpi.gov.br>. Acessado outubro em 2009.

Portal Volkswagen. Disponível em <http://www.vwtrucksandbuses.com>. Acessado em outubro de 2009.

Qiu, Z. Y.; Zhao, L. N.; Weather, L. Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing*, v. 49, p. 323-330, 2010.

Quintella, C. M.; Teixeira L. G.; Korn M. G. A.; Neto P. C.; Torres E. A.; Castro M. P.; Jesus C. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Quím. Nova* [online], v. 32, n.3, p. 793-808, 2009.

Refaat, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 8, p. 203-221, 2011.

Schoenmakers, H. G. & Bessling, B. Reactive and catalytic distillation from an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, p. 145-155, 2003.

Seader, J. D. The B.C. (Before Computers) and A.D. of equilibrium-stage operations. *Chemical Engineering Education*, v.19, p. 88–103, 1985.

Shin, H.; Lim, S.; Bae, S.; Oh, S. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 92, p. 332-338, 2011.

Shuit, S. H.; Lee, K. T.; Kamaruddin, A. H.; Yusup, S. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. *Fuel*, v. 89, p. 527-530, 2010.

Siang, L. C.; Manan, Z. A.; Sarmidi, M. R. Simulation modeling of the phase behaviour of palm oil with supercritical carbon dioxide, in *Proceeding of International Conference On Chemical and Bioprocess Engineering*, University Malaysia Sabah, Kota Kinabatu, p. 427-434, 2003.

Silva, C. Produção Contínua de Biodiesel por transesterificação não catalítica de óleo de soja. *Tese de doutorado da Universidade Estadual de Maringá*. Maringá, PR, Brasil, 2009.

Simasatitkul, L.; Siricharnsakunchai, P.; Patcharavorachot, Y.; Assabumrungrat, S.; Arpornwichanop, A. Reactive distillation for biodiesel production from soybean oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, p. 649-655, 2011.

Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 5<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 2000.

- Snare, M.; Maki-Arvela, P.; Simakova, I. L.; Myllyoja, J.; Murzin, D. Y. Overview of Catalytic Methods for Production of Next Generation Biodiesel from Natural Oils and Fats. *Russian Journal of Physical Chemistry*, v. 3, p. 1035-1043, 2009.
- Stankiewicz, A. & Moulijn, J. Process intensification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.41, n. 8, p. 1920–1924, 2002.
- Stankiewicz, A. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, p. 137-144, 2003.
- Steinigeweg, S. & Gmehling, J. Esterification of a fatty acid by reactive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 3612-3619, 2003.
- Su, E. Z.; Xu, W. Q.; Gao, K. L.; Zheng, Y.; Wei, D. Z. Lipase-catalyzed in situ reactive extraction of oilseeds with short-chained alkyl acetates for fatty acid esters production. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, v. 48, p. 28-32, 2007.
- Su, E. Z.; You, P. Y.; Wei, D. Z. In situ lipase-catalyzed reactive extraction of oilseeds with short-chained dialkyl carbonates for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5813-5817, 2009.
- Sundmacher, K. & Kienle, A. *Reactive distillation: Status and future directions*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- Sundmacher, K.; Kienle, A.; Seidel-Morgenstern, A. *Integrated chemical processes: Synthesis, operation, analysis, and control*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- Szybist, J. P.; Kirby, S. R.; Boehman, A. L. NO<sub>x</sub> Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel, *Energy & Fuels*, v. 19, p. 1484-1492, 2005.
- Suwannakarn, K.; Lotero, E.; Ngaosuwan, K.; Goodwin, J. G. Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 2810-2818, 2009.
- Tapanes, N. C. O. Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Pinhão Manso (*jatropha curcas lin*): Estudo Teórico e Experimental. *Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

Taylor, R.; Krishna, R. Review: modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, v.55, p.5183-5229, 2000.

USDA. Disponível em <http://www.usda.com.br>. Acessado em maio de 2010.

Valliyappan, T.; Bakhshi, N. N.; Dalai, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas, *Bioresource Technology*, v.99, p.4476-4483, 2008.

Van Gerpen, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

Verhoef, M. J.; Kooyman, P. J.; Peters, J. A.; Van Bekkum, H. A. A study on the stability of MCM-41-supported heteropoly acids under liquid- and gas-phase esterification conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 365-371, 1999.

Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297-305, 2004.

Vlad, E.; Bildea; C. S.; Plesu, V.; Marton, G.; Bozga; G. Design of Biodiesel Production Process from Rapeseed Oil. *Revista De Chimie*, v. 61, p. 595-603, 2010.

Yadav, G. D. & Nair, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 33, p. 1-48, 1999.

Yan, S. L.; DiMaggio, C.; Mohan, S.; Kim, M.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Topics in Catalysis*, v. 53, p. 721-736, 2010.

Wang, W. G.; Lyons, D. W.; Clark, N. N.; Gautam, M. Emissions from Nine Heavy Trucks fueled by Diesel and biodiesel Blend without Engine Modification, *Environ. Sci. Technol*, v. 34, n. 6, p. 933-939, 2000.

Zhang, Y.; Boehman, A. L. Impact of Biodiesel on NO<sub>x</sub> Emissions in a Common Rail Direct Injection Diesel Engine, *Energy & Fuels*, v. 21, p. 2003-2012, 2007.

Zong, L.; Ramanathan, S.; Chen, C. C. Fragment-Based Approach for Estimating Thermophysical Properties of Fats and Vegetable Oils for Modeling Biodiesel Production Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 876-886, 2010.

## APÊNDICE I – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS SISTEMAS SIMULADOS NESTE TRABALHO

**Tabela A.I.1:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido (J/(gmol K)) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (cm<sup>3</sup>/gmol)(CHIN *et al.*, 2006) para os componentes do exemplo 4.2.1.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			C <sub>p,i</sub> <sup>L</sup>	V <sub>j</sub> <sup>II</sup>
	A	B	C		
Isopropanol (1)	12,07	3640,20	-53,54	201,02	76,83
Ácido Palmítico (2)	12,34	7049,18	-55,08	345,72	301,05
Isopropil Palmitato (3)	08,28	3757,82	-193,10	389,83	350,15
Água (4)	11,68	3816,44	-46,13	44,36	18,07

**Tabela A.I.2:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária (B<sub>ij</sub> – cal/gmol) para o modelo UNIQUAC empregados na simulação do exemplo 4.2.1 (CHIN *et al.*, 2006).

Componente (i)	R	Q	
Isopropanol (1)	2,779	2,508	
Ácido Palmítico (2)	11,344	9,288	
Isopropil Palmitato (3)	13,593	11,212	
Água (4)	0,920	1,400	
B <sub>ij</sub>			
B <sub>11</sub> = 0,000	B <sub>12</sub> = 186,877	B <sub>13</sub> = 299,386	B <sub>14</sub> = - 118,650
B <sub>21</sub> = - 596,576	B <sub>22</sub> = 0,000	B <sub>23</sub> = 273,573	B <sub>24</sub> = -1557,040
B <sub>31</sub> = -1202,630	B <sub>32</sub> = - 328,612	B <sub>33</sub> = 0,000	B <sub>34</sub> = -2962,160
B <sub>41</sub> = - 761,120	B <sub>42</sub> = - 831,374	B <sub>43</sub> = -830,427	B <sub>44</sub> = 0,000



**Tabela A.I.3:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido (J/(gmol K)) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ) para os componentes do exemplo 4.2.2.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			$C_{p,i}^L$	$V_j^{\text{II}}$
	A	B	C		
Ácido Decanóico (1)	9,486	3669,186	-156,557	355,6	194,29
Metanol (2)	11,989	3643,968	-33,424	82,57	40,58
Metil Decanoato (3)	9,535	3663,290	-115,835	381,62	214,46
Água (4)	11,967	3985,641	-39,724	75,29	18,07

**Tabela A.I.4:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos ( $a_{mn}$  (K),  $b_{mn}$ ,  $c_{mn}$  ( $K^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.2.

Subgrupos	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	MeOH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> COO	COOH
Q	0,633	0,708	0,994	2,456	1,423	0,922
R	1,061	0,633	0,859	1,733	1,270	0,800
Grupos	$a_{mn}$ (K)					
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	2409,400	1391,300	98,656	-680,900
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	2409,400	1391,300	98,656	-680,900
MeOH	82,590	82,590	0,000	108,200	299,230	68,970
H <sub>2</sub> O	-17,253	-17,253	-774,500	0,000	-675,500	274,370
CH <sub>2</sub> COO	632,220	632,220	294,700	322,300	0,000	296,880
COOH	1020,800	1020,800	2540,000	1632,900	323,180	0,000
$b_{mn}$						
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	-3,010	-3,615	1,929	4,019
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	-3,010	-3,615	1,929	4,019
MeOH	-0,485	-0,485	0,000	-0,922	-1,270	-0,420
H <sub>2</sub> O	0,839	0,839	3,872	0,000	3,609	-0,586
CH <sub>2</sub> COO	-3,391	-3,391	0,374	-1,305	0,000	-1,182
COOH	-6,075	-6,075	-3,524	-2,872	0,363	0,000
$c_{mn}$ ( $K^{-1}$ )						
CH <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	-0,0031	-0,00697
CH <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	-0,0031	-0,00697
MeOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub> O	0,0009	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH <sub>2</sub> COO	0,0039	0,0039	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
COOH	0,0102	0,0102	0,0000	0,0035	0,0000	0,0000

Obs: Os grupos são representados pelos subscritos m e n.

**Tabela A.I.5:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido (J/(gmol K)) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) (cm<sup>3</sup>/gmol) para os componentes do exemplo 4.2.3.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			$C_{p,i}^L$	$V_j^{II}$
	A	B	C		
Ácido Oléico (1)	11,627	5885,556	-127,258	785,23	319,68
Metanol (2)	11,880	3614,819	-34,846	124,8	40,58
Metil Oleato(3)	12,034	6271,486	-91,822	725,82	340,71
Água (4)	8,1977	1482,552	-198,043	78,11	18,07

**Tabela A.I.6:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos grupos ( $a_{mn}$  (K),  $b_{mn}$ ,  $c_{mn}$  ( $K^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.3.

Subgrupos	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	MeOH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> COO	COOH
Q	0,633	0,708	0,355	0,994	2,456	1,423	0,922
R	1,061	0,633	0,633	0,859	1,733	1,270	0,800
Grupos	$a_{mn}$ (K)						
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	2409,400	1391,300	98,656	1182,200
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	2409,400	1391,300	98,656	1182,200
CH	0,000	0,000	0,000	2409,400	1391,300	98,656	1182,200
MeOH	82,593	82,593	82,593	0,000	108,200	299,230	-733,070
H <sub>2</sub> O	-17,253	-17,253	-17,253	-774,500	0,000	-675,500	-1795,200
CH <sub>2</sub> COO	632,220	632,220	632,220	294,760	322,300	0,000	62,031
COOH	2017,700	2017,700	2017,700	107,500	624,970	59,594	0,000
$b_{mn}$							
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	-3,009	-3,616	1,929	-3,265
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	-3,009	-3,616	1,929	-3,265
CH	0,000	0,000	0,000	-3,009	-3,616	1,929	-3,265
MeOH	-0,486	-0,486	-0,486	0,000	-0,922	-1,270	2,335
H <sub>2</sub> O	0,839	0,839	0,839	3,872	0,000	3,609	12,708
CH <sub>2</sub> COO	-3,391	-3,391	-3,391	0,375	-1,305	0,000	1,057
COOH	-9,093	-9,093	-9,093	-3,434	-4,688	-0,712	0,000
$c_{mn}$ ( $K^{-1}$ )							
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	-0,003	0,009
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	-0,003	0,009
CH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	-0,003	0,009
MeOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H <sub>2</sub> O	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-0,015
CH <sub>2</sub> COO	0,004	0,004	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
COOH	0,010	0,010	0,010	0,000	0,005	0,000	0,000

Obs: Os grupos são representados pelos subscritos m e n.

**Tabela A.I.7:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido (J/(gmol K)) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ) para os componentes do exemplo 4.2.4.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			$C_{p,i}^L$	$V_j^{\text{II}}$
	A	B	C		
Ácido Láurico (1)	12,794	5782,831	-106,676	479,62	229,83
Etanol (2)	11,343	3299,107	-61,819	164,5	58,62
Etil Laurato(3)	11,094	5305,066	-61,592	538,78	264,58
Água (4)	8,1977	1482,552	-198,043	78,11	18,07

**Tabela A.I.8:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos ( $A_{ij}$  (K),  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  ( $K^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.4.

Subgrupos	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	COOH	CH <sub>2</sub> COO
Q	1,061	0,708	0,893	2,456	0,922	1,423
R	0,633	0,633	1,230	1,733	0,800	1,270
Grupos	$a_{mn}$ (K)					
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	2777,000	1391,300	1182,200	98,656
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	2777,000	1391,300	1182,200	98,656
OH	1606,000	1606,000	0,000	-801,900	-1295,000	973,800
H <sub>2</sub> O	-17,253	-17,253	1460,000	0,000	-1795,200	-675,500
COOH	2017,700	2017,700	1525,800	624,970	0,000	62,031
CH <sub>2</sub> COO	632,220	632,220	310,400	322,300	59,594	0,000
$b_{mn}$						
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	-4,674	-3,615	-3,265	1,929
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	-4,674	-3,615	-3,265	1,929
OH	-4,746	-4,746	0,000	3,824	4,363	-5,633
H <sub>2</sub> O	0,839	0,839	-8,673	0,000	12,708	3,609
COOH	-9,093	-9,093	-4,916	-4,688	0,000	1,057
CH <sub>2</sub> COO	-3,391	-3,391	1,538	-1,305	-0,712	0,000
$c_{mn}$ ( $K^{-1}$ )						
CH <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	0,0016	0,0011	0,0092	-0,0031
CH <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0016	0,0011	0,0092	-0,0031
OH	0,0009	0,0009	0,0000	-0,0075	0,0000	0,0077
H <sub>2</sub> O	0,0009	0,0009	0,0164	0,0000	-0,0155	0,0000
COOH	0,0102	0,0102	0,0000	0,0052	0,0000	0,0000
CH <sub>2</sub> COO	0,0039	0,0039	-0,0049	0,0000	0,0000	0,0000

Obs: Os grupos são representados pelos subscritos m e n.

**Tabela A.I.9:** Parâmetros utilizados na equação de Antoine (HÁLA *et al.*, 1984)(NIST database, 2008), capacidade calorífica de líquido (J/(mol K)) (DIPPR database, 2000) e como constantes de volume molar líquido de solução ideal (DIPPR database, 2000) (cm<sup>3</sup>/mol) para os componentes do exemplo 4.2.5.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			$C_{p,i}^L$	$V_j^{II}$
	A	B	C		
Hidrolisado de Soja* (1)	15,182	8203,370	-69,690	705,85	312,03
Etanol (2)	11,343	3299,107	-61,819	124,80	40,58
Biodiesel (3)(b)	14,075	7545,690	-66,137	741,60	340,71
Água (4)	8,1977	1482,552	-198,043	78,11	18,07

*Componentes do Hidrolisado de Soja	Parâmetros de Antoine			$C_{p,i}^L$	$V_j^{II}$
	A	B	C		
Ácido Linoléico (58,2%)	13,993	7546,012	-80,594	669,23	311,87
Ácido Oléico (25,1%)	14,438	7962,685	-72,254	826,65	319,68
Ácido Palmítico (16,7%)	11,606	5628,236	-130,845	651,93	301,06
Média ponderada (a)	15,182	8203,370	-69,690	705,85	312,03

*Obs: (a) Médias ponderadas das pressões de vapor calculadas no intervalo 340 – 500K.*

*(b) Biodiesel representado pelo oleato de metila.*

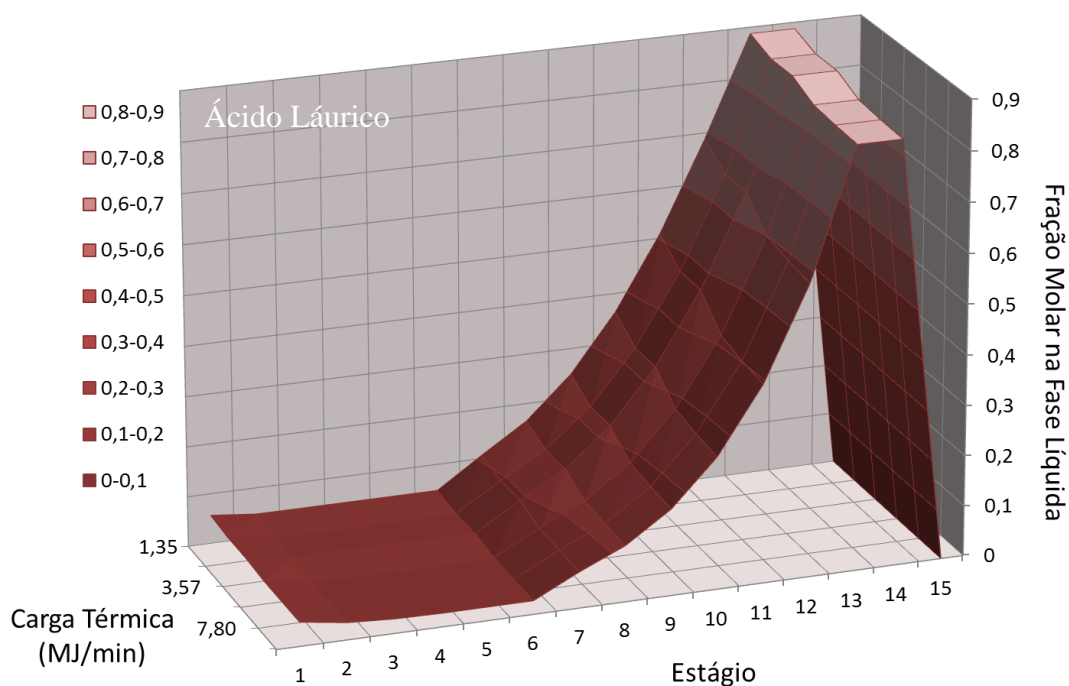
**Tabela A.I.10:** Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária entre grupos ( $A_{ij}$  (K),  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  ( $K^{-1}$ )) para o modelo UNIFAC Dortmund (GMEHLING *et al.*, 1993) empregados na simulação do exemplo 4.2.5.

Subgrupos	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	COOH	CH <sub>2</sub> COO
Q	1,061	0,708	0,893	2,456	0,922	1,423
R	0,633	0,633	1,230	1,733	0,800	1,270
Grupos	$a_{mn}$ (K)					
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	2777,000	1391,300	1182,200	98,656
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	2777,000	1391,300	1182,200	98,656
OH	1606,000	1606,000	0,000	-801,900	-1295,000	973,800
H <sub>2</sub> O	-17,253	-17,253	1460,000	0,000	-1795,200	-675,500
COOH	2017,700	2017,700	1525,800	624,970	0,000	62,031
CH <sub>2</sub> COO	632,220	632,220	310,400	322,300	59,594	0,000
	$b_{mn}$					
CH <sub>3</sub>	0,000	0,000	-4,674	-3,615	-3,265	1,929
CH <sub>2</sub>	0,000	0,000	-4,674	-3,615	-3,265	1,929
OH	-4,746	-4,746	0,000	3,824	4,363	-5,633
H <sub>2</sub> O	0,839	0,839	-8,673	0,000	12,708	3,609
COOH	-9,093	-9,093	-4,916	-4,688	0,000	1,057
CH <sub>2</sub> COO	-3,391	-3,391	1,538	-1,305	-0,712	0,000
	$c_{mn}$ ( $K^{-1}$ )					
CH <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	0,0016	0,0011	0,0092	-0,0031
CH <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0016	0,0011	0,0092	-0,0031
OH	0,0009	0,0009	0,0000	-0,0075	0,0000	0,0077
H <sub>2</sub> O	0,0009	0,0009	0,0164	0,0000	-0,0155	0,0000
COOH	0,0102	0,0102	0,0000	0,0052	0,0000	0,0000
CH <sub>2</sub> COO	0,0039	0,0039	-0,0049	0,0000	0,0000	0,0000

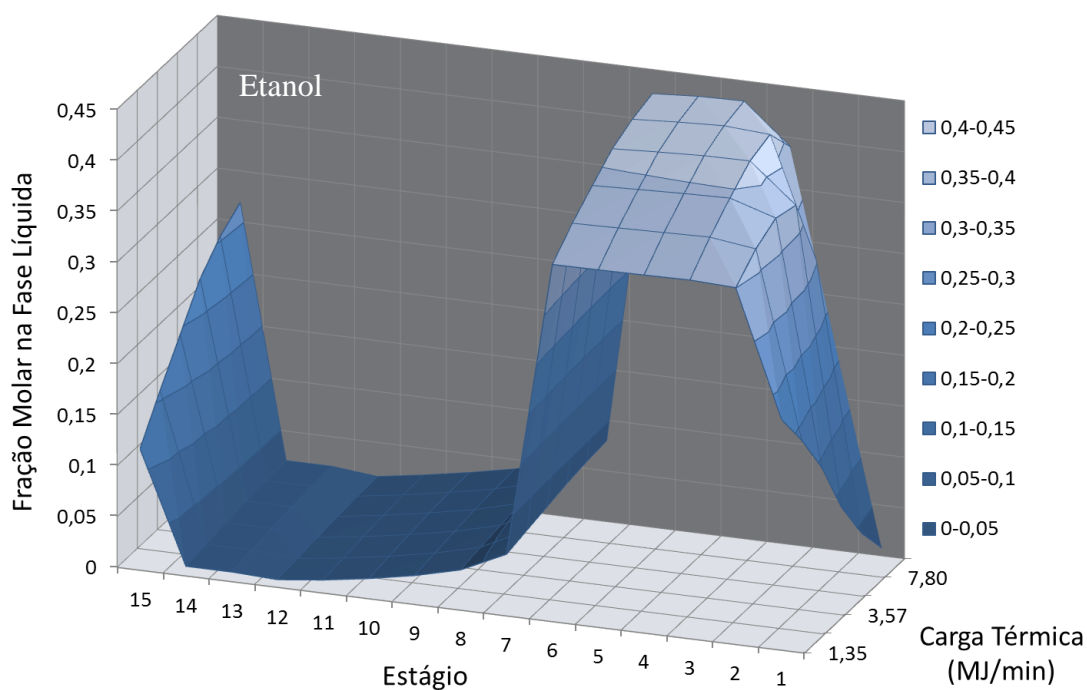
Obs: Os grupos são representados pelos subscritos m e n.



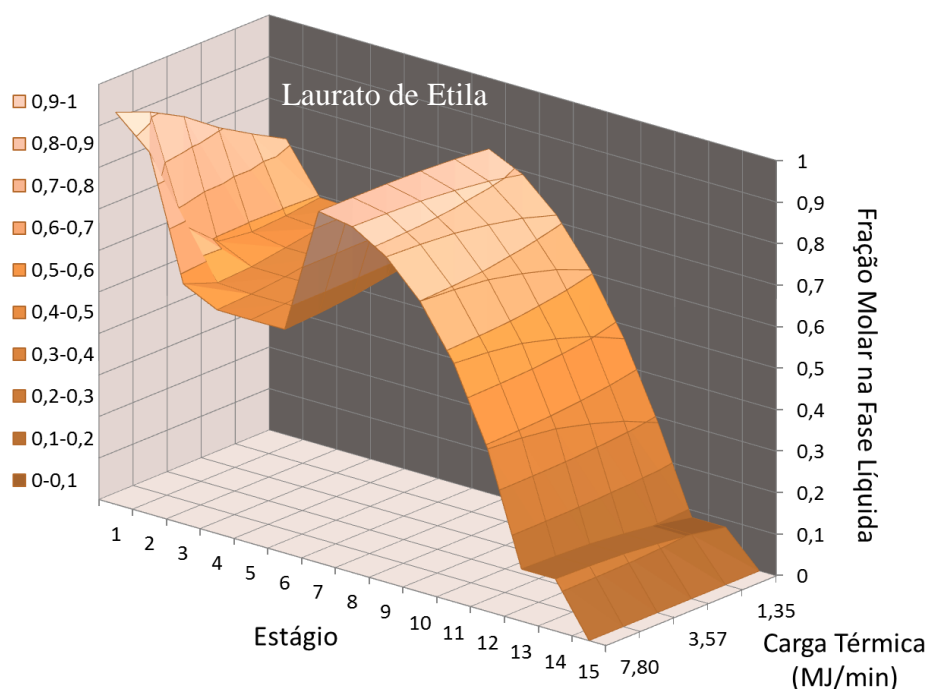
**APÊNDICE II – DEMAIS SUPERFÍCIES GERADAS PELA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS EXEMPLOS 4.2.4 E 4.2.5.**



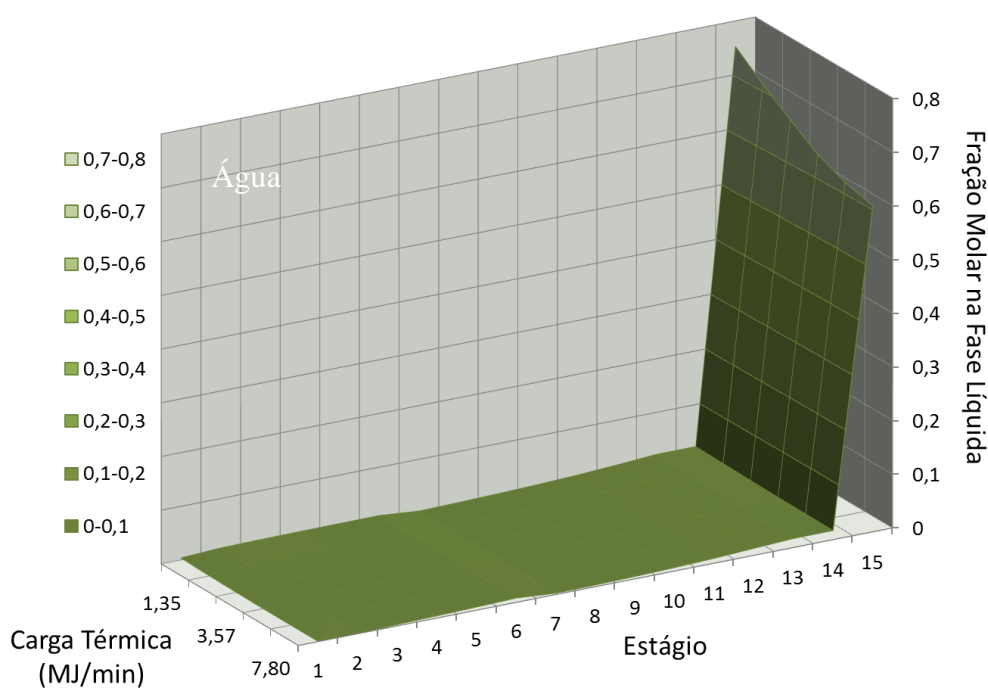
**Figura A.II.1:** Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeedor.



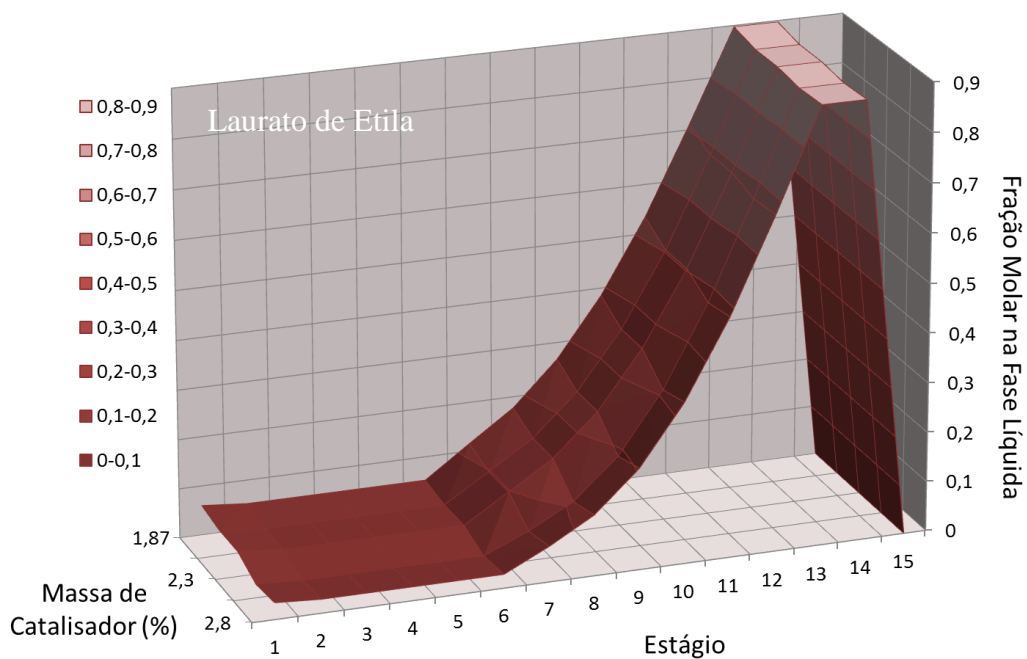
**Figura A.II.2:** Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeedor.



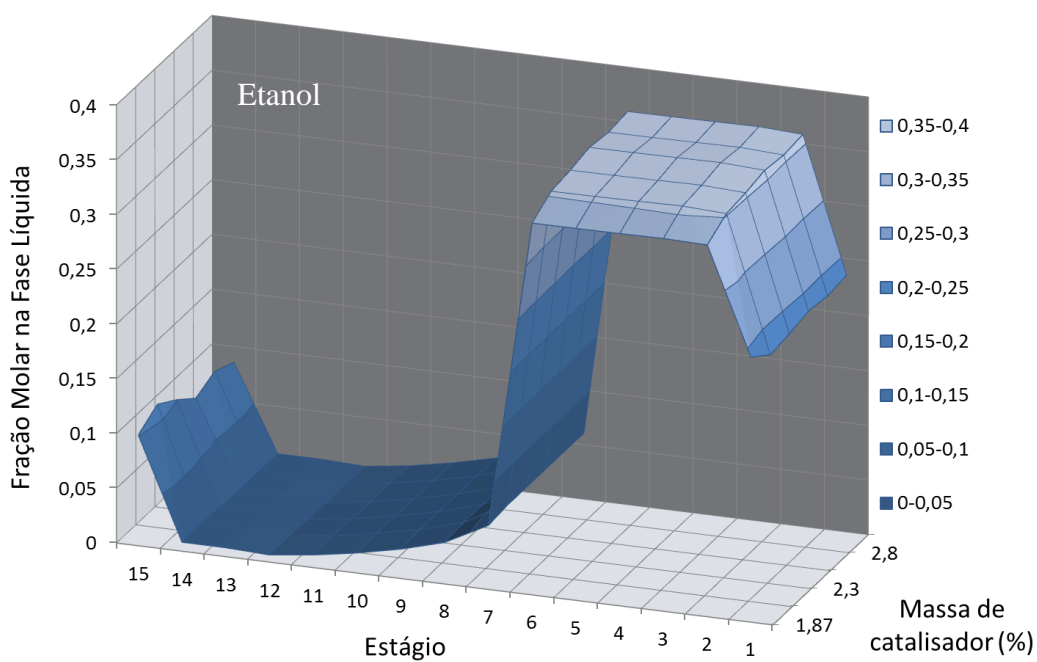
**Figura A.II.3:** Superfície da fração molar na fase líquida de Laurato de Etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeedor.



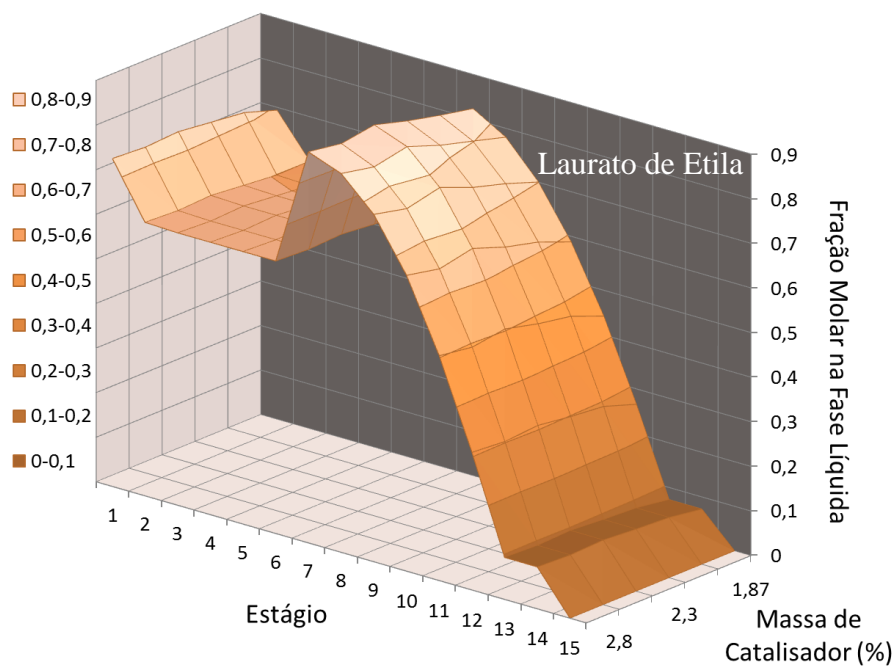
**Figura A.II.4:** Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da Carga térmica no refeedor.



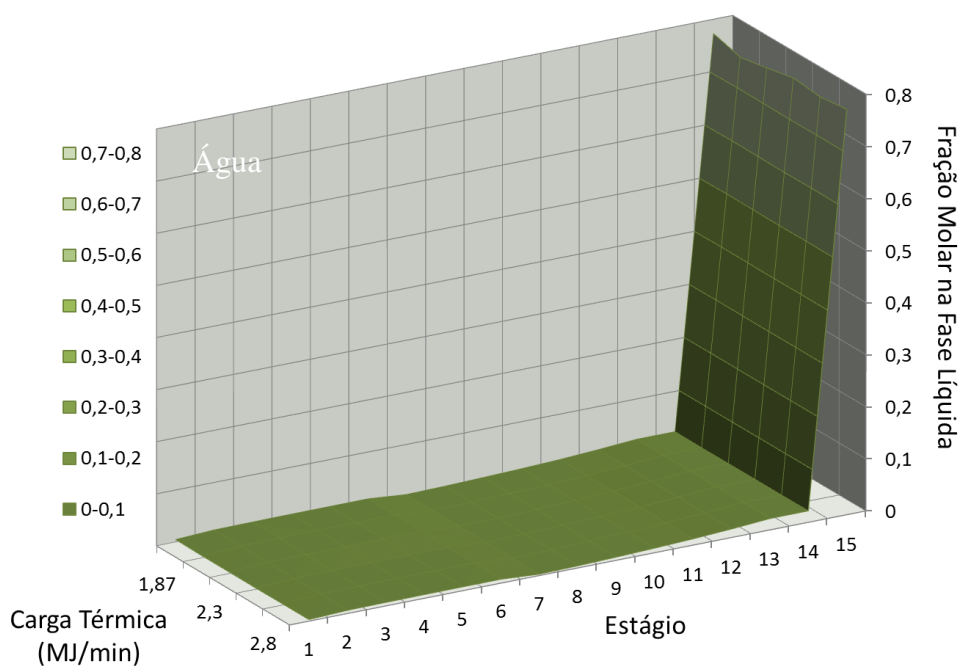
**Figura A.II.5:** Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.



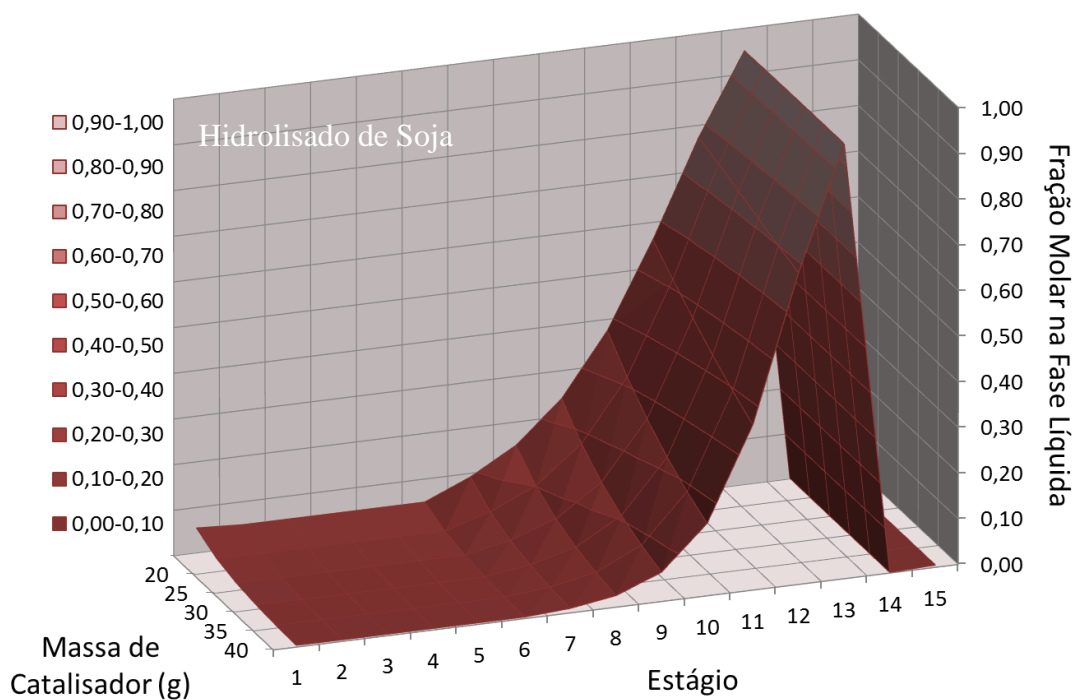
**Figura A.II.6:** Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.



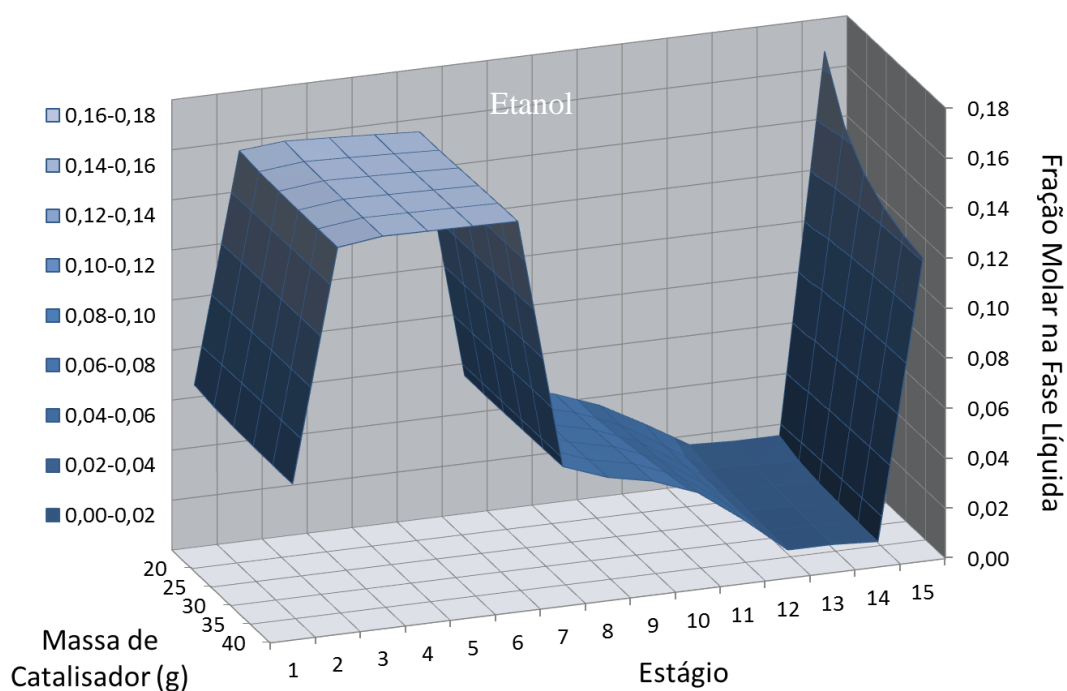
**Figura A.II.7:** Superfície da fração molar na fase líquida de laurato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.



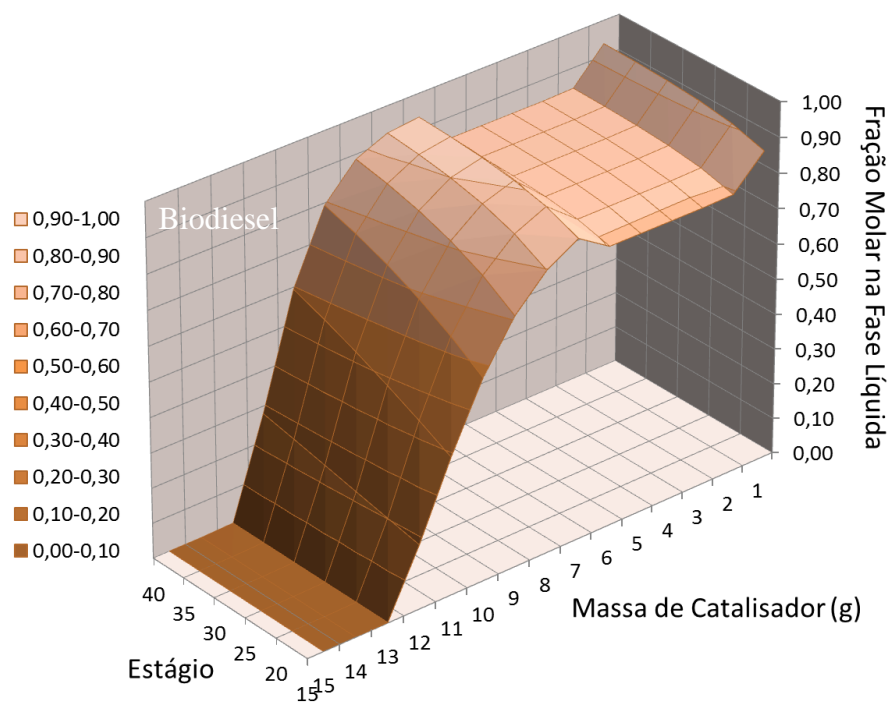
**Figura A.II.8:** Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.4.1. Efeito da massa de catalisador.



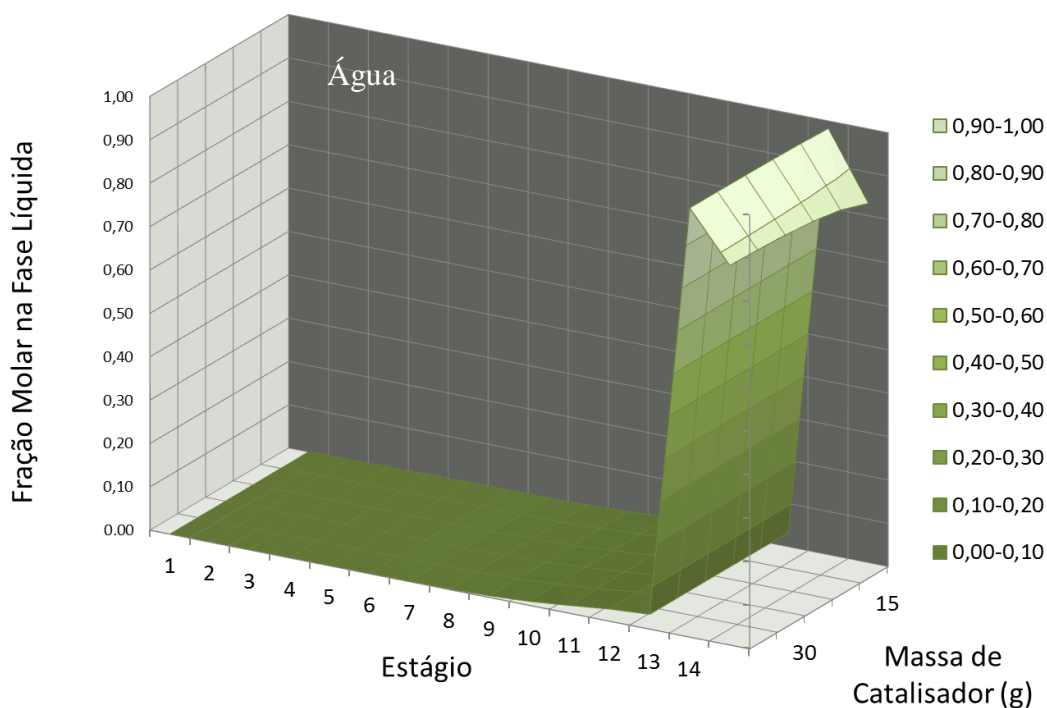
**Figura A.II.9:** Superfície da fração molar na fase líquida de hidrolisado de soja (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.



**Figura A.II.10:** Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.



**Figura A.II.11:** Superfície da fração molar na fase líquida de biodiesel (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.



**Figura A.II.12:** Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.5.1. Efeito da massa de catalisador.

### APÊNDICE III – ESTIMATIVAS INICIAIS COM MAIOR PESO NA CONVERGÊNCIA DO CÁLCULO NUMÉRICO DOS EXEMPLOS 4.2.4 E 4.2.5

**Tabela A.III.1:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo ascendente ( $n_{i,j}^I$ ) de cada componente  $i$  por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.4.

	Componente $i$				Estágio $j$
	Ácido Láurico	Etanol	Laurato de Etila	Água	
Fluxo ascendente - vapor (mol/min)	7,81E-12	1,58E-07	4,62E-09	1,86E-07	15
	1,43E-05	2,51E-02	1,17E-05	0,32278	14
	2,28E-02	2,73E-02	8,65E-04	0,34237	13
	3,12E-02	2,78E-02	1,11E-02	0,33455	12
	3,24E-02	6,26E-02	3,89E-02	0,29735	11
	2,29E-02	1,19E-01	6,82E-02	0,24014	10
	1,17E-02	1,87E-01	7,54E-02	0,1726	9
	4,40E-01	2,53E-01	5,88E-02	1,08E-01	8
	9,39E-04	3,07E-01	2,81E-02	5,67E-02	7
	3,39E-06	3,48E-01	7,95E-04	2,13E-02	6
	4,23E-07	4,35E-02	9,92E-05	2,63E-03	5
	4,23E-07	4,35E-02	9,93E-05	2,59E-03	4
	4,24E-07	4,37E-02	9,94E-05	2,51E-03	3
	4,31E-07	4,39E-02	1,01E-04	2,34E-03	2
	1,10E-06	4,37E-02	1,87E-04	2,00E-03	1

**Tabela A.III.2:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo descendente ( $n_{i,j}^{II}$ ) de cada componente  $i$  por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.4.

	Componente $i$				Estágio $j$
	Ácido Láurico	Etanol	Laurato de Etila	Água	
Fluxo descendente - líquido (mol/min)	3,06E-08	5,01E-05	2,54E-08	6,44E-04	15
	2,27E-02	2,28E-03	8,53E-04	2,02E-02	14
	3,97E-01	2,83E-03	1,12E-02	1,25E-02	13
	3,63E-01	2,46E-03	7,41E-02	1,05E-02	12
	2,99E-01	4,57E-03	1,58E-01	7,91E-03	11
	2,23E-01	7,36E-03	2,31E-01	5,72E-03	10
	1,53E-01	1,05E-02	2,76E-01	4,00E-03	9
	9,89E-02	1,41E-02	2,96E-01	2,67E-03	8
	6,34E-02	2,06E-02	3,03E-01	1,80E-03	7
	4,39E-02	1,34E-01	3,22E-01	4,95E-03	6
	4,39E-02	1,34E-01	3,22E-01	4,90E-03	5
	4,39E-02	1,34E-01	3,22E-01	4,82E-03	4
	4,39E-02	1,34E-01	3,22E-01	4,65E-03	3
	4,39E-02	1,34E-01	3,23E-01	4,31E-03	2
	4,39E-02	9,02E-02	3,22E-01	2,31E-03	1

**Tabela A.III.3:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para os parâmetros extensão da reação  $k$  ( $\xi_{k,j}$ ) e relação líquido vapor ( $E_j$ ) por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.4.

Extensão da reação (mol/min)		$E_j$	Estágio $j$
Direta	Indireta		
0	0	0,001	15
0	0	7,546	14
0	0	0,928	13
0,0367	0,0015	0,899	12
0,0571	0,0025	0,918	11
0,0679	0,0026	0,967	10
0,0646	0,0021	1,008	9
0,0518	0,0014	1,031	8
0,0352	0,0007	1,009	7
0,0199	0,0003	0,733	6
0	0	0,915	5
0	0	0,915	4
0	0	0,916	3
0	0	0,919	2
0	0	0,100	1

Obs: O valor 0 (zero), representa que não ocorre reação química no estágio  $j$ .

**Tabela A.III.4:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo ascendente ( $n_{i,j}^I$ ) de cada componente  $i$  por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.5.

	Componente (i)				Estágio $j$
	Hidrolisado	Etanol	Biodiesel	Água	
Fluxo ascendente - vapor (mol/min)	4,41E-11	2,31E-07	5,40E-12	1,97E-07	15
	2,10E-03	6,14E-02	5,46E-06	3,65E-01	14
	2,23E-03	6,23E-02	5,46E-06	4,39E-01	13
	1,24E-03	6,64E-02	1,02E-03	3,78E-01	12
	5,40E-04	1,81E-01	2,72E-03	2,60E-01	11
	2,09E-04	3,08E-01	3,81E-03	1,36E-01	10
	7,83E-05	3,85E-01	4,22E-03	5,96E-02	9
	2,73E-05	4,21E-01	4,02E-03	2,46E-02	8
	6,45E-06	4,36E-01	2,56E-03	1,03E-02	7
	3,81E-08	4,43E-01	5,95E-05	4,66E-03	6
	4,64E-09	5,43E-02	7,26E-06	4,02E-04	5
	4,65E-09	5,45E-02	7,27E-06	2,82E-04	4
	4,67E-09	5,46E-02	7,31E-06	1,94E-04	3
	6,00E-09	5,47E-02	9,16E-06	1,30E-04	2
	3,38E-06	4,99E-02	2,88E-03	7,70E-05	1



**Tabela A.III.5:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para o parâmetro fluxo descendente ( $n_{i,j}^{\text{II}}$ ) de cada componente  $i$  por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.5.

	Componente $i$				Estágio $j$
	Hidrolisado	Etanol	Biodiesel	Água	
Fluxo descendente - líquido (mol/min)	4,91E-03	1,43E-01	1,51E-05	8,52E-01	15
	1,71E-03	1,26E-02	6,53E-08	9,86E-01	14
	9,50E-01	1,33E-02	2,89E-03	3,34E-02	13
	6,52E-01	1,30E-02	3,07E-01	2,71E-02	12
	3,33E-01	2,80E-02	6,22E-01	1,69E-02	11
	1,43E-01	4,00E-02	8,08E-01	8,36E-03	10
	5,76E-02	4,61E-02	8,93E-01	3,62E-03	9
	2,26E-02	4,95E-02	9,26E-01	1,52E-03	8
	8,93E-03	5,60E-02	9,34E-01	7,04E-04	7
	3,11E-03	1,56E-01	8,40E-01	9,52E-04	6
	3,11E-03	1,57E-01	8,39E-01	6,73E-04	5
	3,11E-03	1,57E-01	8,39E-01	4,71E-04	4
	3,11E-03	1,57E-01	8,39E-01	3,24E-04	3
	3,14E-03	1,47E-01	8,50E-01	2,01E-04	2
	3,57E-03	3,54E-02	9,61E-01	2,79E-05	1

**Tabela A.III.6:** Estimativas iniciais do cálculo numérico para os parâmetros extensão da reação  $k$  ( $\xi_{k,j}$ ) e relação líquido vapor ( $E_j$ ) por estágio  $j$  para o exemplo 4.2.5.

Extensão da reação (mol/min)		$E_j$	Estágio $j$
Direta	Indireta		
0	0	0,0001	15
0	0	5,6884	14
0	0	1,3112	13
0,1201	0,0053	1,1665	12
0,1273	0,0064	1,1542	11
0,0768	0,0040	1,1560	10
0,0350	0,0019	1,1596	9
0,0143	0,0008	1,1634	8
0,0056	0,0003	1,1616	7
0,0024	0,0002	1,0366	6
0	0	0,1265	5
0	0	0,1267	4
0	0	0,1268	3
0	0	0,1273	2
0	0	0,1400	1

Obs: O valor 0 (zero), representa que não ocorre reação química no estágio  $j$ .