

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



**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO EM COLUNA DE
DESTILAÇÃO REATIVA: MODELAGEM MATEMÁTICA**

Guilherme Duenhas Machado

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

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

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR, Brasil

Novembro, 2009

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

M149p Machado, Guilherme Duenhas
Produção de biodiesel por esterificação em coluna de destilação reativa : modelagem matemática / Iniciais autor. -- Maringá, 2009.
92 f. : figs., tabs.

Orientadores : Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral e Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

1. Biodiesel - Produção - Esterificação. 2. Destilação reativa - Biodiesel. 3. Coluna de destilação reativa. 4. Modelagem matemática - Simulação computacional. I. Cabral, Vladimir Ferreira, orient. II. Cardozo Filho, Lúcio, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título

CDD 21.ed. 665.3

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Guilherme Duenhas Machado perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 30 de novembro de 2009.

COMISSÃO JULGADORA



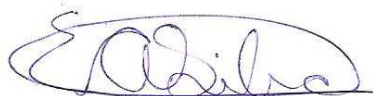
Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral
Orientador



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Orientador



Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda
Membro



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Membro

Dedicatória

À DEUS, por sempre ser meu amigo certo nas horas incertas, pelo fiel amparo, sabedoria, proteção; e principalmente, pelo infinito amor a mim demonstrado em Jesus Cristo.

Agradecimentos

À Deus, por tudo.

Aos professores Vladimir Ferreira Cabral e Lúcio Cardozo Filho, pela grata receptividade, dedicação constante e pela excelente orientação no desenvolvimento desta dissertação.

À Célia, minha mãe, pela certeza do apoio incondicional em todas as lutas, meu refúgio; e pelo caráter e princípios transmitidos com destreza e amor.

À Daniela, pelo amor, paciência e compreensão durante a elaboração deste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Ao professor Donato A. G. Aranda, pelo auxílio essencial e pela oportunidade futura.

Aos amigos do grupo do Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases do DEQ/UEM pela companhia e proveitosas discussões.

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

Muito Obrigado!

“Temei a Deus, e dai-Lhe glória; porque é vinda a hora do Seu juízo. E adorai Aquele que fez o céu, e a terra, e o mar, e as fontes das águas.”

Apocalipse 14:7

RESUMO

MACHADO, Guilherme Duenhas. **Produção de Biodiesel por Esterificação em Coluna de Destilação Reativa: Modelagem Matemática**; Orientadores: Vladimir Ferreira Cabral e Lúcio Cardozo Filho. Maringá: UEM/Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos)

O desenvolvimento de fontes renováveis de energia tornou-se uma necessidade de suma importância ao planeta, devido às conseqüências do aquecimento global intensificadas nos últimos anos e a inevitável carência futura dos combustíveis fósseis. Por esta razão, a produção de biodiesel (ésteres de ácidos graxos) tem alcançado destaque significativo na última década. O método convencional de produção deste biocombustível é por transesterificação de óleos vegetais em catálise homogênea por processo batelada descontínuo, realizado em duas etapas distintas, a reação química e a separação dos produtos. Vários estudos têm sido feitos com o intuito de fornecer métodos alternativos para viabilizar a produção destes ésteres de ácidos graxos. Recentemente, a produção de biodiesel por reação de esterificação de ácidos graxos tem obtido certo destaque devido a uma série de vantagens que esta técnica apresenta, embora ainda sejam necessárias etapas distintas de reação e separação. Neste contexto, a destilação reativa, método no qual a reação química e a separação dos produtos ocorrem de forma contínua no mesmo equipamento, surge como uma alternativa para viabilização da produção de biodiesel por reação de esterificação. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo simular computacionalmente a produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) em colunas de destilação reativa em regime permanente. O modelo de simulação utilizado admite que não há equilíbrio químico nos estágios, mas sim a ocorrência de estado estacionário e, dessa maneira, as taxas de reação são consideradas explicitamente no modelo de cada estágio. Considera-se comportamento ideal na fase vapor e a não idealidade na fase líquida é representada pelos modelos de energia livre de Gibbs de excesso UNIQUAC e UNIFAC Dortmund. Na parte inicial do trabalho, a formulação matemática utilizada é validada através da comparação entre os resultados calculados e os diversos casos da literatura. Na continuidade do trabalho, casos inéditos da produção de biodiesel por reação de esterificação em colunas de destilação reativa são simulados. Nestes casos, análises de sensibilidade de variáveis de projeto e de operação tais como razão de

refluxo, número de estágios, carga térmica no refeedor, massa de catalisador e ordem de reação são executadas. As análises de sensibilidade são realizadas com o intuito de determinar a influência de parâmetros na otimização da operação da coluna. Observou-se que a carga térmica no refeedor pode ser reduzida pelo incremento de carga energética nas correntes de alimentação dos reagentes. Tal modificação diminui a temperatura do fundo da coluna evitando assim a degradação dos produtos no refeedor. Conversões próximas de até 99 % foram encontradas. Os resultados das simulações obtidos aqui podem servir como base para o projeto de processos de produção de biodiesel por colunas de destilação reativa.

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

ABSTRACT

MACHADO, Guilherme Duenhas. **Biodiesel Production by Esterification in a Reactive Distillation Column: Mathematical Modeling**; Supervisors: Vladimir Ferreira Cabral and Lúcio Cardozo Filho. Maringá: UEM/Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos)

The Development of renewable energy sources has become a necessity of extreme importance to the planet due the rise of consequences of global warming in recent years and the inevitable shortage of fossil fuels. For this reason, the production of biodiesel (fatty acid esters) has achieved prominence in the last decade. The conventional method for biodiesel production is the transesterification of vegetal oils using homogeneous catalysis in batch processes. In this case, the production is performed in two stages: the chemical reaction and the separation of products. Several studies have been done in order to provide alternative methods to enable the production of fatty acid esters. Recently, the production of biodiesel by esterification of fatty acids has gained some prominence. This process of production presents several advantages, but it is still require two distinct stages of reaction and separation. In this context, the reactive distillation method rises as a viable alternative for the production of biodiesel by esterification. In such operation, the chemical reaction and separation of products occur continuously in the same equipment. Therefore, the objective of this work is to simulate the production of fatty acid esters (biodiesel) in steady state reactive distillation columns. The simulation model used here doesn't suppose chemical equilibrium in the stages, but the occurrence of steady state. In this way, the reaction rates are considered explicitly in the model of each stage. It is considered ideal behavior in the vapor and non-ideality in the liquid phase is represented by the models of Gibbs free energy of excess UNIQUAC and UNIFAC Dortmund. Initially, the mathematical formulation used is validated by comparing the results calculated in this work with the available cases in the literature. Next, new cases of biodiesel production by esterification in reactive distillation columns are simulated. In these cases, sensitivity analysis of design and operating variables such as reflux ratio, number of stages, heat input in the reboiler, mass of catalyst and reaction order are performed. The sensitivity analyses are carried out in order to determine the influence of several parameters in the optimization of the column operation. The heat input in the reboiler can be reduced by the increase of energy charge in the feed of reagents. This modification reduces the temperature

of the bottom of the column and avoids the degradation of products. Conversions close to 99% were found. The simulation results obtained here can be useful for the proper design of processes that use reactive distillation columns for the production of biodiesel.

Keywords: Biodiesel, reactive distillation column, simulation, esterification.

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;
<u>A</u>	Submatriz de derivadas parciais das funções no estágio j-1;
<u>B</u>	Submatriz de derivadas parciais das funções no estágio j;
<u>C</u>	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;
<u>F</u>	Vetor de equações global para resolução do sistema;
<u>F_j</u>	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;
\ln	Logaritmo Neperiano (base 2,7183);
m_{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;
$P_{i,j}^{sat}$	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;
β	Tamanho do passo do método de Newton-Raphson;
Δh_i^{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;
$\nu_{i,k}$	Coefficiente estequiométrico do componente i na reação k;
$\gamma_{i,j}^{\text{II}}$	Coefficiente de atividade na fase líquida do componente i no estágio j;
$\xi_{k,j}$	Taxa de reação da reação k no estágio j;
∂	Derivada parcial;

Subscritos / Superescritos:

0	Estado de referência;
1	Estágio 1 (refervedor);
–	Vetor;
=	Matriz;
ag	Alusivo ao Ácido graxo;
al	Referência ao Álcool;
b	Iteração;
cat	Referente ao catalisador;
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;

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Geração de gases do efeito estufa por setores no mundo. (a) quantitativo de 1970 – 2004, (b) qualitativo por setores da economia (IPCC, 2008).

Figura 2.2: Matriz energética geral do Brasil (Adaptado de MME – EPE, 2008).

Figura 2.3: Cronograma oficial do Programa Brasileiro de Biodiesel (Adaptado de PORTAL WOLKSWAGEN, 2009).

Figura 2.4: Variação das emissões de gases pela inserção de biodiesel ao diesel de petróleo para diferentes blends. (Adaptado de INNOCENTINI, 2007).

Figura 2.5: Evolução anual da produção mensal de biodiesel no Brasil (Adaptado de ANP,

Figura 2.6: (a) Publicação de artigos e, (b) registro de patentes relacionados ao biodiesel no Brasil e no mundo (Adaptado de QUINTELLA *et al.*, 2009).

Figura 2.7: Fluxograma geral de produção de biodiesel por transesterificação com catálise homogênea alcalina (Adaptado de FUKUDA *et al.*, 2001).

Figura 2.8: Mecanismo básico da reação de esterificação (ex: Produção de Metil Laureato).

Figura 2.9: Representação esquemática do processo convencional de síntese do metil acetato.

Figura 2.10: Representação esquemática do processo integrado de produção de metil acetato por coluna de destilação reativa.

Figura 3.1: Configuração geral de cada estágio j na coluna de destilação reativa.

Figura 4.1: Esquema geral da coluna de destilação reativa do exemplo 4.1.

Figura 4.2: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.1.

Figura 4.3: Perfil de fração molar de isopropanol (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

Figura 4.4: Perfil de fração molar de ácido palmítico (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

Figura 4.5: Perfil de fração molar de palmitato de isopropila - Biodiesel (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

Figura 4.6: Perfil de fração molar de H₂O (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

Figura 4.7: Perfil de Temperatura ao longo da coluna para a coluna simulada no exemplo 4.1.

Figura 4.8: Taxa de Reação ao Longo da Coluna para a coluna simulada no exemplo 4.1.

Figura 4.9: Esquema geral da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.

Figura 4.10: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.21.

Figura 4.11: Perfil da fração molar de ácido decanóico (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

Figura 4.12: Perfil da fração molar de metanol (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

Figura 4.13: Perfil da fração molar de decanoato de metila (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

Figura 4.14: Perfil da fração molar de água (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

Figura 4.15: Perfil de temperatura ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.

Figura 4.16: Taxa de reação ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.

Figura 4.17: Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2. Influência da razão molar de alimentação metanol / ácido decanóico.

Figura 4.18: Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2. Influência da razão molar de refluxo no condensador.

Figura 4.19: Esquema geral da coluna de destilação reativa do exemplo 4.3.

Figura 4.20: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.3.

Figura 4.21: Perfil da fração molar na fase líquida para o exemplo 4.3.

Figura 4.22: Perfil da temperatura ao longo da coluna para o exemplo 4.3.

Figura 4.23: Perfil da taxa de reação ao longo da coluna para o exemplo 4.3.

Figura 4.24: Perfis da fração molar na fase líquida de ácido oléico (1) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

Figura 4.25: Perfis da fração molar na fase líquida de metanol (2) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

Figura 4.26: Perfis da fração molar na fase líquida de oleato de metila – Biodiesel (3) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

Figura 4.27: Perfis da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

Figura 4.28: Perfis de temperatura ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

Figura 4.29: Esquema geral do processo de esterificação da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Figura 4.30: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.4.

Figura 4.31: Fração molar na fase líquida dos componentes para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Figura 4.32: Perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Figura 4.33: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.34: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.35: Superfície da fração molar na fase líquida de laureato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.36: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

Figura 4.37: Superfície do perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Influência da razão de refluxo.

Figura 4.38. Conversão em ácido láurico em função da razão de refluxo ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Figura 4.39. Conversão em ácido láurico em função do número de estágios na coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Figura 4.40. Conversão em ácido láurico em função da carga térmica adicionada no refeedor para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Figura 4.41. Conversão em ácido láurico pela massa de catalisador percentual adicionada ao setor reativo para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Figura 4.42. Superfície dos perfis de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da carga térmica.

Figura A.II.1: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. 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 4.4. Efeito da Carga térmica no refeededor.

Figura A.II.3: Superfície da fração molar na fase líquida de laureato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. 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 4.4. 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 4.4. 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 4.4. Efeito da massa de catalisador.

Figura A.II.7: Superfície da fração molar na fase líquida de laureato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. 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 4.4. Efeito da massa de catalisador.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição de ácidos graxos constituintes de alguns óleos vegetais (DEMIRBAS, 2005).

Tabela 3.1: Características de refeedores e condensadores.

Tabela 4.1: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.1.

Tabela 4.2: Comparação com os resultados obtidos no exemplo 4.1 (Chin, *et al.*, 2006).

Tabela 4.3: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.

Tabela 4.4: Comparação com os resultados simulados no exemplo 4.2 com Steinigeweg & Gmehling (2003).

Tabela 4.5: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.3.

Tabela 4.6: Sumário de resultados da simulação do exemplo 4.3.

Tabela 4.7: Variação da ordem de reação para o exemplo 4.3.1.

Tabela 4.8: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.4.

Tabela A.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 (cm³/gmol)(CHIN *et al.*, 2006) para os componentes do exemplo 4.1.

Tabela A.2: Parâmetros de volume (R), área (Q) de interação binária (B_{ij} – cal/gmol) para o modelo UNIQUAC empregados na simulação do exemplo 4.1 (CHIN *et al.*, 2006).

Tabela A.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) (cm^3/gmol) para os componentes do exemplo 4.2.

Tabela A.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.

Tabela A.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) (cm^3/gmol) para os componentes do exemplo 4.3.

Tabela A.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 4.3.

Tabela A.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) (cm^3/gmol) para os componentes do exemplo 4.4.

Tabela A.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 4.4.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Aspectos Ambientais	4
2.2 – A Matriz Energética brasileira e o Biodiesel	6
2.3 – O Biodiesel	9
2.3.1 – Matérias-primas	11
2.3.2 – Métodos de produção	13
2.3.3 – A Esterificação	14
2.4 – A Destilação reativa	16
2.5. Comentários	20
3 – METODOLOGIA	21
3.1 – Hipóteses	21
3.2 – Modelagem matemática	22
3.3 – Método numérico para resolução do sistema não-linear	25
3.4 – Modelagem termodinâmica	27
3.5 – Implementação Computacional	31
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1- Produção de Palmitato de isopropila	32
4.2- Produção de Decanoato de metila	40
4.2.1 – Análise de sensibilidade	48
4.3- Produção de Oleato de metila	50
4.3.1 – Análise de Sensibilidade	56
4.4- Produção de Laureato de etila	59
4.4.1 – Análises de sensibilidade	64
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	72
6 – REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE I – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS SISTEMAS SIMULADOS NESTE TRABALHO	82
APÊNDICE II – DEMAIS SUPERFÍCIES GERADAS PELA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO EXEMPLO 4.4.	89

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 CO₂. 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 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: maior tempo de reação, menores conversões, 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 (2007), 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 (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 de trabalhos deste tipo

mostram 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 européia 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.

Contudo, este processo de esterificação ocorre em etapas distintas de reação e separação. 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.

Dessa maneira, o presente trabalho tem como principal objetivo simular computacionalmente a produção de ésteres de ácidos graxos em colunas de destilação reativa. Os resultados obtidos nestas simulações podem ser úteis para o desenvolvimento de processos de produção de biodiesel que utilizem colunas de destilação reativa. Aqui, utiliza-se um modelo de simulação em estado estacionário que emprega explicitamente as taxas de reação no modelo de estágio teórico da coluna (ALFRADIQUE & CASTIER, 2005). Inicialmente, são reproduzidos exemplos da literatura para validação da formulação e procedimentos computacionais empregados neste trabalho. Na continuidade, são propostos casos inéditos para a esterificação de ácidos graxos em colunas de destilação reativa. Nestas situações são realizadas análises de sensibilidade envolvendo variáveis de projeto e de operação tais como: razão de refluxo, número de estágios, carga térmica no refeedor e massa de catalisador.

O restante do texto está estruturado da seguinte maneira: o Capítulo 2 apresenta a Revisão Bibliográfica que aborda aspectos gerais e técnicos sobre o tema da dissertação; o Capítulo 3 apresenta a formulação matemática utilizada aqui, nas simulações, assim como a modelagem termodinâmica empregada; o Capítulo 4 apresenta os resultados das simulações

realizadas com os devidos comentários e o Capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir, inicia-se com um breve relato dos esforços tomados pela comunidade internacional no sentido de inserir fontes renováveis de energia na matriz energética, com destaque para o biodiesel e o seu papel na matriz energética brasileira. A seguir, os métodos atualmente estudados para produção deste biocombustível são expostos. Na continuidade da revisão, enfatiza-se o conceito da coluna de destilação reativa e a possibilidade da sua utilização como processo alternativo para a produção do biodiesel. Por fim, comenta-se os trabalhos da literatura que empregam as técnicas de simulação computacional para processos de esterificação em colunas de destilação reativa.

2.1 – Aspectos Ambientais

Nos últimos anos, o interesse em fontes renováveis de energia, como o biodiesel, obteve grande destaque, principalmente, pelos aspectos favoráveis ao meio ambiente. Historicamente, tal interesse era sempre motivado apenas por fatores econômicos e sempre atrelado à oscilação do preço do barril do petróleo no mercado internacional

Em diferentes locais ao redor do mundo nota-se que algo está mudando e afetando o clima; fenômenos catastróficos que ocorrem na natureza bem como em eventos não antes verificados. Secas no sul e enchentes no nordeste do Brasil, o aumento considerável da incidência de fortes furacões e ciclones ao redor do mundo; ondas de calor na Europa, a aceleração do processo de desertificação, o derretimento das calotas polares, entre outros fenômenos, atestam tal fato.

Fruto desta preocupação com o meio ambiente, os países integrantes da ONU assinaram o Protocolo de Quioto, que foi consequência de uma série de eventos iniciada com a Toronto Conference on the Changing Atmosphere, no Canadá (outubro de 1988), seguida pelo IPCC's First Assessment Report em Sundsvall, Suécia (agosto de 1990) e que culminou com a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática (CQNUMC, ou UNFCCC em inglês) na ECO-92 no Rio de Janeiro (MAGNOLI, 2008).

Nestas conferências muito se debateu sobre quais as origens reais para tais mudanças ambientais. Desta forma, um amplo estudo foi pela primeira vez elaborado no sentido de verificar quais as causas e os causadores das mudanças climáticas.

Tal estudo concluiu que o aquecimento global, verificado nos dias de hoje, não tem uma origem natural, mas sim é reflexo das ações humanas sobre o meio ambiente. Dessa maneira, a comunidade internacional buscou mensurar quais os principais fatores que poderiam estar contribuindo para este cenário. Buscou-se respostas em variáveis que tiveram modificações significativas nas últimas décadas.

De 1970 até a década atual houve grande aumento da emissão de gases que provocam o efeito estufa. Apesar da aceleração do desmatamento, nota-se que nas últimas décadas a liberação de gás carbônico à atmosfera esteve fortemente atrelada às emissões de combustíveis fósseis como o petróleo e correlatos. Impressiona o grande salto verificado no período de 2000 – 2004.

Nestes esforços, foi consenso entre os estudiosos, que o aumento da temperatura global iniciado desde o início da revolução industrial ocorrida na segunda metade do século XIX, e intensificada em especial nas últimas décadas, pode ser decorrente do aumento da emissão de gases de combustão. Estes gases são comumente chamados de gases do efeito estufa. Na Figura 2.1 (a) são apresentados os dados de emissões de CO₂ a partir da década de 90, pode-se notar que nas últimas décadas as emissões de tais gases tiveram uma alta considerável de mais de 70%. Chama ainda mais a atenção, o aumento das emissões provenientes de combustíveis fósseis e outras fontes em torno de 100%. Desta forma, torna-se claro que as emissões geradas por combustíveis fósseis esgotáveis carecem de importante planejamento.

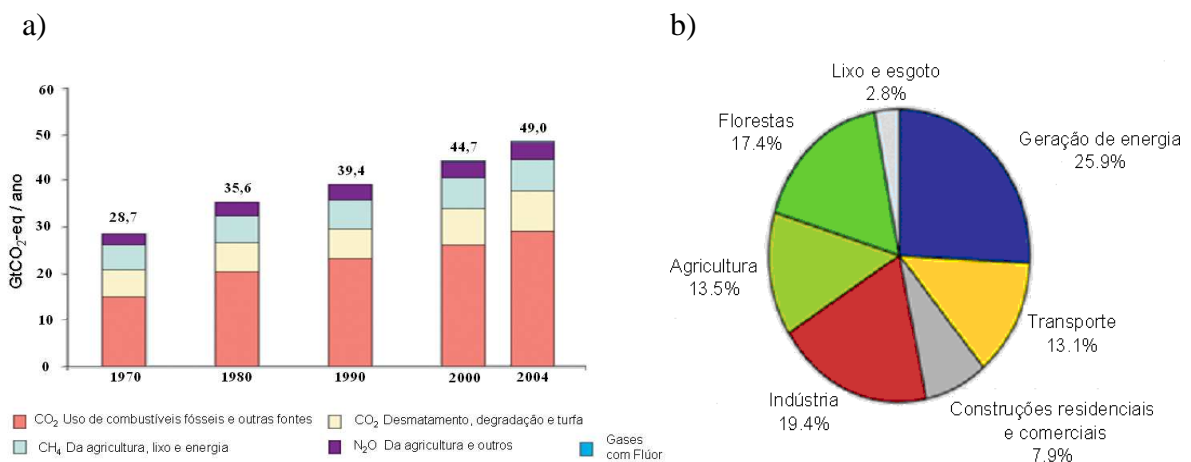


Figura 2.1: Geração de gases do efeito estufa por setores no mundo. (a) quantitativo de 1970 – 2004, (b) qualitativo por setores da economia (IPCC, 2008).

Por outro lado, pela Figura 2.1 (b) percebe-se que os setores que mais contribuem para a emissão de gases do efeito estufa são os setores de geração de energia, baseados em grande parte em fontes não renováveis, bem como a indústria e o transporte.

Assim de uma forma geral, o Protocolo de Quioto constituiu-se em um tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que agravam o efeito estufa, em especial os combustíveis fósseis derivados do petróleo, considerados, de acordo com a maioria das investigações científicas, a causa principal do aquecimento global.

Diante das verificações dos estudos, ficou clara a necessidade de empenho de todos no sentido de modificar esta tendência. Foram então estabelecidas metas para que isto fosse possível. No protocolo de Quioto, foi proposto um calendário pelo qual os países-membros (principalmente os desenvolvidos) tiveram a obrigação de reduzir a emissão de gases do efeito estufa em, pelo menos, 5,2% em relação aos níveis de 1990 no período entre 2008 e 2012, também chamado de “primeiro período de compromisso” (para muitos países, como os membros da UE, isso correspondia a 15% abaixo das emissões esperadas para 2008. (MAGNOLI, 2008).

A principal ação básica para que se alcançar estas metas foi estabelecer estratégias, entre as quais a promoção e inserção de fontes de energia renováveis à matriz energética dos países signatários. Neste contexto, a produção de biocombustíveis como o biodiesel em substituição ao diesel de petróleo possui grande destaque; podendo ser uma estratégia para a mitigação dos efeitos do aquecimento global.

2.2 – 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 de energia renováveis de 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 46,4%; no mundo este valor médio é em torno de apenas 13% (MME – EPE,

2008). Isto 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 pela Figura 2.2. 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 (36,7%).

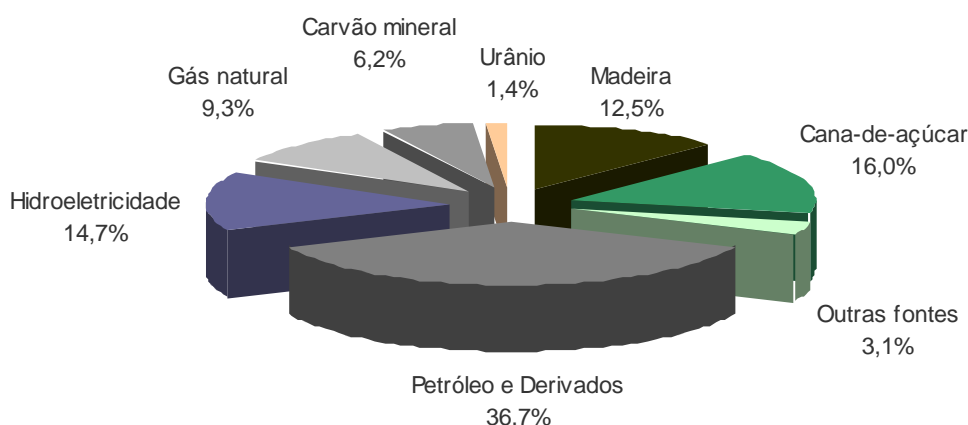


Figura 2.2: Matriz energética geral do Brasil (Adaptado de MME – EPE, 2008).

Segundo dados da ANP, o óleo diesel, derivado do petróleo, é o principal combustível da matriz energética veicular brasileira com 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 regulamentam 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, como obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo. Na Figura 2.3 mostra-se o cronograma inicial para a implementação do biodiesel à matriz energética brasileira de forma gradual.



Figura 2.3: Cronograma oficial do Programa Brasileiro de Biodiesel (Adaptado de PORTAL WOLKSWAGEN, 2009).

Contudo, devido aos bons resultados obtidos pelos pesquisadores em testes de veículos 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 há a expectativa que em 1º de janeiro de 2010 seja estabelecido o B5.

Os benefícios de tal incremento já surtem efeito. Segundo dados estatísticos da ANP, em 2007 o país importava 9,8% de diesel para atender a demanda, enquanto que no ano posterior foram importados 12,7%; mas no acumulado de 2009 até agosto, houve redução para 6,6% de importação deste combustível pelo incremento de biodiesel no blend comercializado.

2.3 – O Biodiesel

O biodiesel 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 ácido graxos, podendo ser usado como combustível de motores diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (DEMIRBAS, 2002; TAPANES *et al.*, 2008).

Produzido de fontes renováveis, é um potencial substituto do diesel de petróleo, é biodegradável e com efeitos benéficos para o meio ambiente, como redução da emissão CO_2 (MADRAS *et al.*, 2004; VALLIYAPPAN *et al.*, 2008). Em blends com o diesel, há um aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), 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_x se deve a questões de queima no motor. Por outro lado, ZHANG e BOEHMAN (2007), em seus estudos sobre impactos do NO_x 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 2.4 são apresentados os dados de emissão de gases provenientes da queima de biodiesel, evidenciando os percentuais de níveis de redução de emissões.

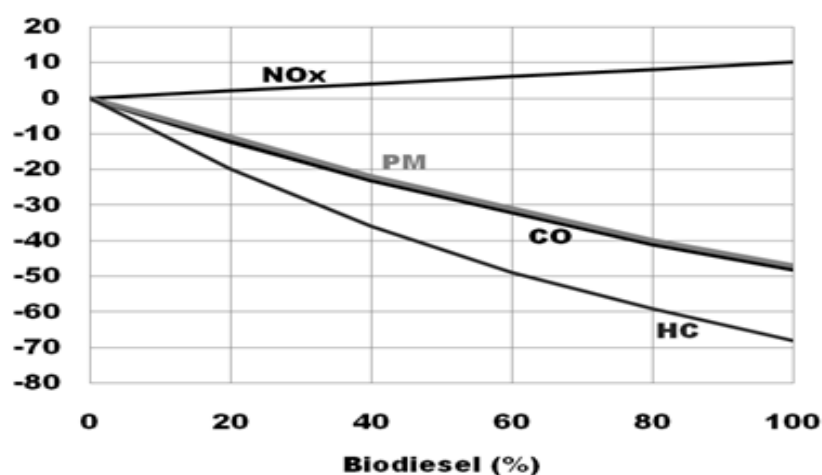


Figura 2.4: Variação das emissões de gases pela inserção de biodiesel ao diesel de petróleo para diferentes blends. (Adaptado de INNOCENTINI, 2007).

Apesar do aumento das emissões de 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 pela Figura 2.5, 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 adicionada de forma obrigatória ao diesel comercializado, como comentado anteriormente.

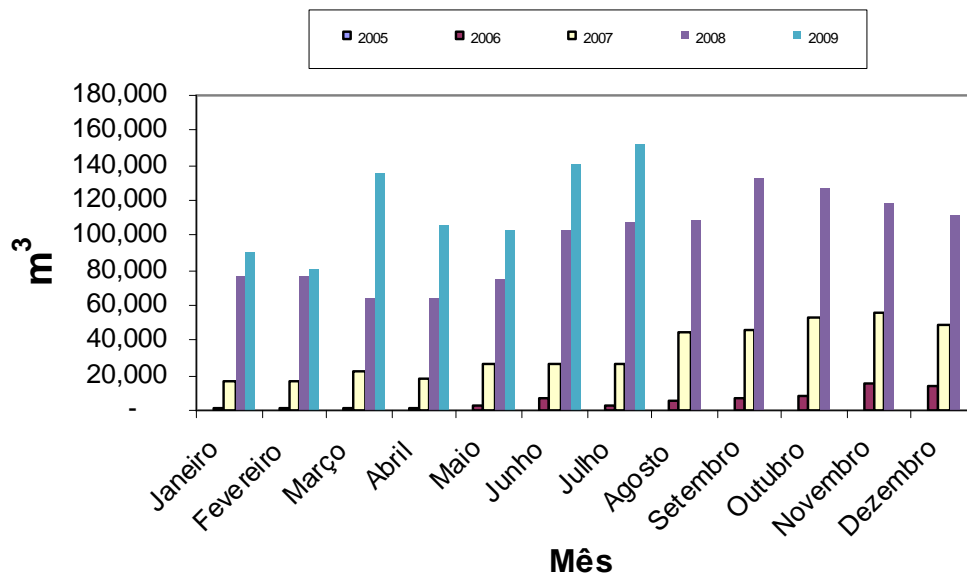


Figura 2.5: Evolução anual da produção mensal de biodiesel no Brasil (Adaptado de ANP, 2009).

No mundo, também é grande o interesse no estudo das aplicações e produção do biodiesel. A Figura 2.6 mostra o crescente o número de artigos e patentes relacionados ao uso e produção deste biocombustível.

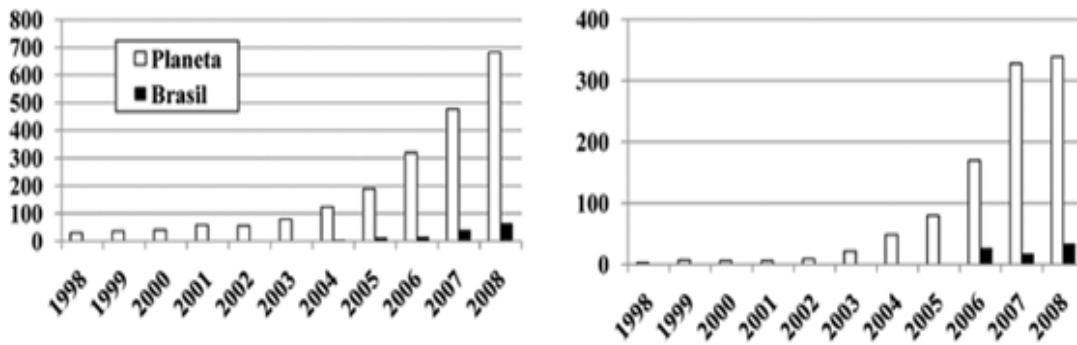


Figura 2.6: (a) Publicação de artigos e, (b) registro de patentes relacionados ao biodiesel no Brasil e no mundo (Adaptado de QUINTELLA *et al.*, 2009).

Os dados apresentados na Figura 2.6 mostraram 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.

2.3.1 – 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. 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). Na Tabela 2.1, pode-se observar os tipos de óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel, com seus respectivos ácidos graxos constituintes:

Tabela 2.1: Composição de ácidos graxos constituintes de alguns óleos vegetais (DEMIRBAS, 2005).

Óleo	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Outros
Algodão	28.7	0	0.9	13.0	57.4	0	0
Papoula	12.6	0.1	4.0	22.3	60.2	0.5	0
Colza	3.5	0	0.9	64.1	22.3	8.2	0
Cártamo	7.3	0	1.9	13.6	77.2	0	0
Girassol	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0
Sésamo	13.1	0	3.9	52.8	30.2	0	0
Linhaça	5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1	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	2.0	24.8	61.3	0	0.3
Mamona	1.1	0	3.1	4.9	1.3	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
Laurel	25.9	0.3	3.1	10.8	11.3	17.6	31.0
Amendoim	11.4	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
Noz	7.2	0.2	1.9	18.5	56.0	16.2	0
Amêndoa	6.5	0.5	1.4	70.7	20.0	0	0.9
Azeitona	5.0	0.3	1.6	74.7	17.6	0	0.8
Côco	7.8	0.1	3.0	4.4	0.8	0	65.7

O óleo vegetal, de uma forma geral, é atualmente a matéria-prima mais amplamente utilizada na produção de biodiesel. Por outro lado, algumas fontes residuais para a produção de biodiesel são consideradas mais atraentes que o óleo vegetal, por terem um custo menor de produção, evitando seus descartes e inutilizações ou agrega valor a seus subprodutos, minimizando o impacto ambiental, como o caso dos óleos e gorduras animais (obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte), óleos residuais (de frituras, resultado do processamento de alimentos em lanchonetes, cozinha industriais, comerciais e domésticas e indústrias) e borra ácida (resíduo proveniente do processo de refino de óleo), rejeitos industriais e esgotos domésticos, ricos em matérias graxas. Outra fonte promissora são as microalgas (plantas microscópica que necessitam de sol, água e gás carbônico para crescer e são ricas em lipídeos, podendo acumular entre 60% e 80% do seu peso em ácidos graxos) podendo complementar de forma ambientalmente correta a demanda de matéria-prima necessária para produção de biocombustível, barateando os custos da mesma (ARANDA et al., 2009; ARANDA & ANTUNES, 2005, GONÇALVES, 2007, MUNFORD, 2008, LEÃO, 2009).

2.3.2 – Métodos de produção

O biodiesel pode ser obtido diferentes processos, tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esta última, mais utilizada, consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador. Desse processo também se extrai a glicerina, empregada para fabricação de sabonetes e diversos outros cosméticos. Há dezenas de espécies vegetais no Brasil das quais se pode produzir o biodiesel, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (PORTAL BIODIESEL.GOV, 2009).

Atualmente, a rota predominante de produção de biodiesel é pela reação de transesterificação de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais com metanol ou etanol, utilizando como catalisador homogêneo alcalino NaOH ou KOH. O fluxograma geral básico deste processo está descrito na Figura 2.7.

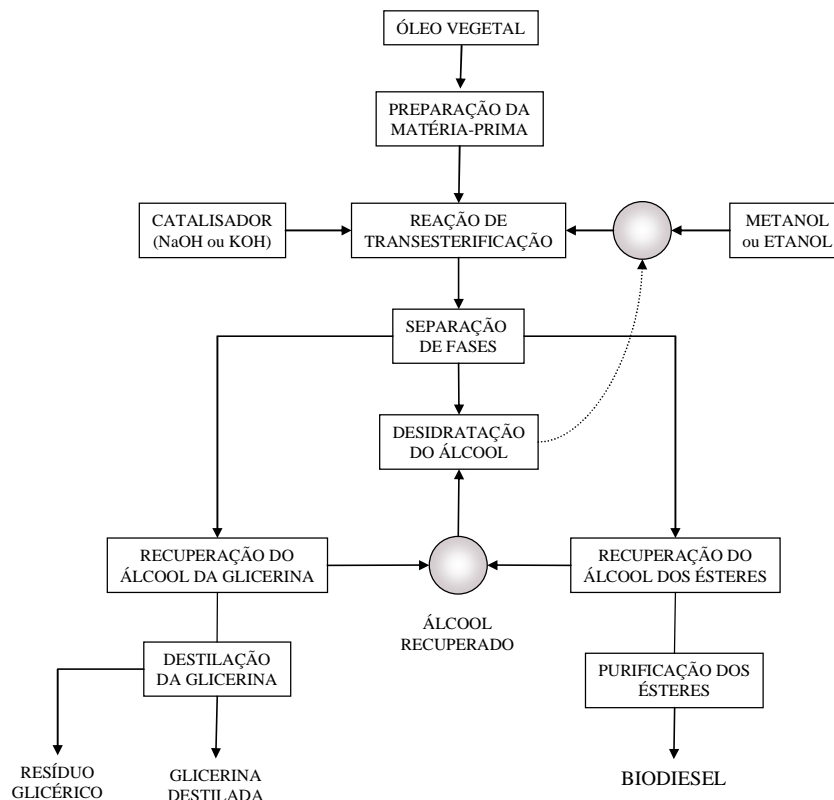


Figura 2.7: Fluxograma geral de produção de biodiesel por transesterificação com catálise homogênea alcalina (Adaptado de FUKUDA *et al.*, 2001).

De acordo com Kiss *et al.* (2006), no método de produção que utiliza a transesterificação de óleos vegetais há alguns 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.

Entre as novas alternativas ao processo convencional, a reação de transesterificação utilizando um solvente em condições pressurizadas pode ser uma opção. Kusdiana e Saka (2001) e Demirbas (2002) 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) estudou a transesterificação não catalítica de óleo de soja em etanol com a adição de CO₂ supercrítico, com conversões em biodiesel em torno de 70%.

Outras rotas, como os processos de esterificação e interesterificação com catálises homogênea, heterogênea ou enzimática, têm sido investigados por apresentarem altas conversões, facilidade de separação entre as fases geradas, seletividade e especificidade do biocatalisador (enzima) com condições mais brandas de temperatura e pressão (evitando a desnaturação da enzima), facilidade de recuperação do glicerol e a possibilidade de reutilização do catalisador (FARIA, 2004). Os estudos referentes à reação de esterificação serão mostrados apropriadamente na próxima seção.

2.3.3 – A Esterificação

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto (Figura 2.8). 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).

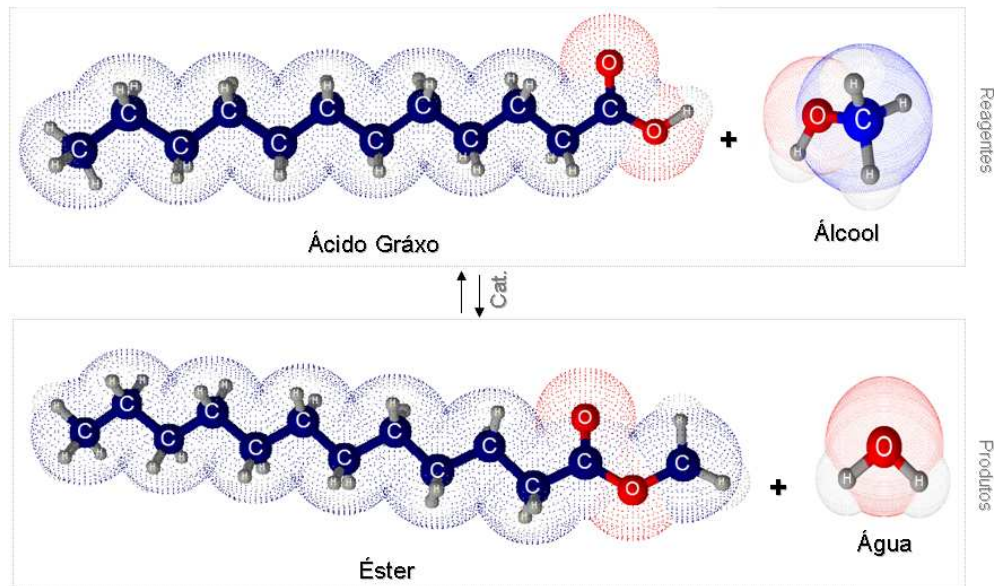


Figura 2.8: Mecanismo básico da reação de esterificação (ex: Produção de Metil Laureato).

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.

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 em 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).

Leão (2009) fez um estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados utilizando o mesmo 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. Observou-se que o catalisador em questão opera em temperaturas de até 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.

Este processo poderia ser, em princípio, ainda mais favorável economicamente se pudesse ser executado em apenas uma etapa integrada, onde reação e separação ocorressem em um único equipamento, como em uma coluna de destilação reativa.

2.4 – A Destilação reativa

A Destilação Reativa é uma operação híbrida que combina duas das principais tarefas na engenharia química: reação química e separação. 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 2.9), composto de 11 diferentes etapas e envolvendo 28 equipamentos, foi possível substituição por apenas uma coluna de destilação reativa altamente integrada (Figura 2.10).

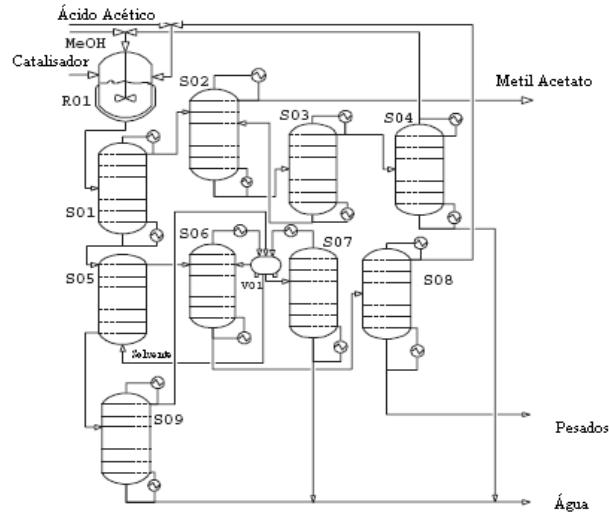


Figura 2.9: Representação esquemática do processo convencional de síntese do metil acetato. Legenda: R01: reator; S01: misturador; S02: destilação extrativa; S03: recuperação de solvente; S04: recuperação de metanol (MeOH); S05: extrator; S06: coluna azeotrópica; S07-S09: colunas de flash; S08: coluna de cor; V01: decantador.

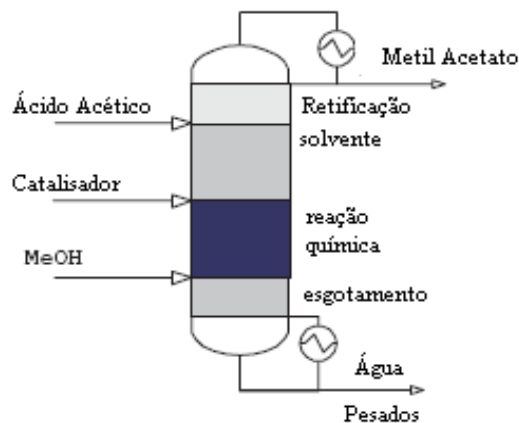


Figura 2.10: Representação esquemática do processo integrado de produção de metil acetato por coluna de destilação reativa.

Nas últimas décadas, tem-se visto um aumento significativo no número de estudos que tratam experimentalmente da destilação reativa. Por exemplo, Doherty & Malone (2001) relatam mais de 60 sistemas que tem sido estudados em destilação reativa, entre os quais as sínteses de metil t-butil éter (MTBE) e etil t-butil éter (ETBE) tiveram considerável atenção.

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).

Por outro lado, com o aumento da demanda por biocombustíveis como o biodiesel, que é formado por ésteres de ácidos graxos, e a disponibilidade de matérias primas de baixo custo; tornam a destilação reativa uma promissora alternativa ao processo convencional de produção deste combustível. Alguns dos benefícios da coluna de destilação reativa são: Simplificação ou eliminação do processo de separação que pode gerar economia de capital; aumento da conversão dos reagentes em torno de 100%. Este aumento da conversão reduz o custo com reciclo; melhoria da seletividade; reduz significativamente a exigência catalítica para o mesmo grau de conversão; previne a ocorrência de azeótropos. A reação química pode eliminar a ocorrência de azeótropos; reduz a produção de sub-produtos; em reações

exotérmicas, há o reaproveitamento da energia da reação, reduzindo o consumo de energia no reboiler (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

Um exemplo típico das vantagens do processo da destilação reativa é apresentado no trabalho de Steinigeweg & Gmehling (2003) que 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®) 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. 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). Desta forma, foi possível em suas simulações computacionais, avaliar a operação de uma coluna de destilação reativa na qual a temperatura reacional atingisse maiores valores.

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®), 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, 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, nomeado ao processo em que o refervedor é eliminado da coluna de destilação reativa diminuindo consideravelmente os custos de fixos e de operação do processo.

2.5. Comentários.

Observando-se a revisão apresentada, nota-se a carência de estudos sobre a possibilidade de produção de biodiesel por reação de esterificação em colunas de destilação reativa. Dessa forma, o presente trabalho tem como principal objetivo contribuir com este tema apresentando simulações computacionais sobre a viabilidade técnica do processo de produção de biodiesel em colunas de destilação reativa. Numa primeira etapa, é validada a formulação utilizada neste trabalho para a simulação de colunas de destilação reativa através da comparação dos resultados das simulações obtidos aqui contra aqueles disponíveis na literatura. Por fim, são simulados exemplos inéditos para a produção de biodiesel utilizando os dados cinéticos da reação de esterificação de ácidos graxos obtidos por Gonçalves (2007) e Leão (2009).

3 – METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a formulação matemática utilizada nesta dissertação para a simulação de colunas de destilação reativa em estado estacionário. Aqui, também é apresentada a formulação termodinâmica utilizada, assim como os modelos termodinâmicos empregados nas simulações.

3.1 – 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 de reação 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 com 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 – Modelagem matemática

O esquema de prato genérico adotado neste trabalho é apresentado na Figura 3.1 a seguir:

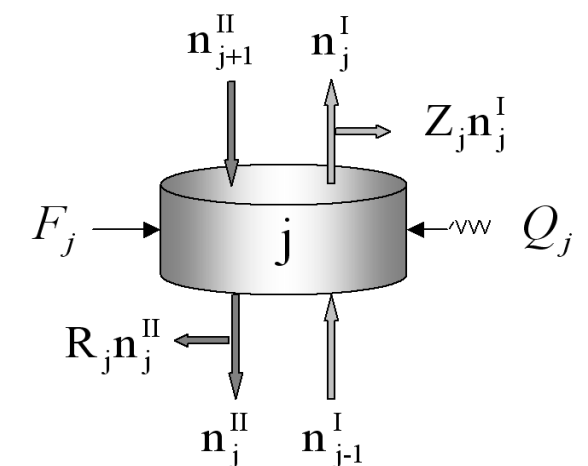


Figura 3.1: Configuração geral de cada estágio j na coluna de destilação reativa.

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:

$$f_{i,j}^m = (R_j + 1)n_{i,j}^{\text{II}} + (Z_j + 1)n_{i,j}^{\text{I}} - (n_{i,j+1}^{\text{II}} + n_{i,j-1}^{\text{I}} + F_{i,j} + \sum_{k=1}^{\text{nr}} v_{i,k} \xi_{k,j}) = 0 \quad (3.1)$$

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

$$f_{i,j}^{\text{eq}} = \ln(x_{i,j}^{\text{I}} P_j) - \ln(x_{i,j}^{\text{II}} \gamma_{i,j}^{\text{II}} P_{i,j}^{\text{sat}}) = 0 \quad (3.2)$$

sendo $x_{i,j}^{\text{I}}$ e $x_{i,j}^{\text{II}}$ 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, $P_{i,j}^{\text{sat}}$ é a pressão de saturação do componente i no estágio j e $\gamma_{i,j}^{\text{II}}$ 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:

$$\xi_{k,j} = k_{k,j} \prod_{i=1}^{nc} C_{i,j}^{\alpha_{i,k}} \quad (3.3)$$

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:

$$f_{k,j}^r = \ln k_{k,j} + \sum_i^{nc} \alpha_{i,k} \ln \left(\frac{x_{i,j}^{II}}{v_j^{II}} \right) - \ln \xi_{k,j} = 0 \quad (3.4)$$

na qual, v_j^{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 3.3 e, conseqüentemente, a equação 3.4 podem ser expressas em função das atividades 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 3.4 torna-se.

$$f_{k,j}^r = \ln k_{k,j} + \sum_i^{nc} \alpha_{i,k} \ln(x_{i,j}^{II} \gamma_{i,j}^{II}) - \ln \xi_{k,j} = 0 \quad (3.5)$$

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:

$$f_j^h = (R_j + 1)H_j^{II} + (Z_j + 1)H_j^I - (H_{j+1}^{II} + H_{j-1}^I + H_{F_j} + Q_j) = 0 \quad (3.6)$$

Na qual, $(Z_j+1) H_j^I$ e $(R_j+1) H_j^{II}$ 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. Convenciona-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 .

$$E_j = \frac{(Z_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^I}{(R_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^{II}} \quad (3.7)$$

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

$$f_j^{vl} = (Z_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^I - E_j (R_j + 1) \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j}^{II} = 0 \quad (3.8)$$

Esta relação vale também para os condensadores parcial e total, assim como para os refervedores 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 refervedor.

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.

3.3 – Método numérico para resolução do sistema não-linear

Para a resolução do conjunto de equações não-lineares formado pelas equações 3.1, 3.2, 3.4, 3.6 e 3.8, seguiu-se Henley & Seader (1981). Defini-se um vetor X global que contém as incógnitas organizadas na seguinte ordem:

$$\underline{X} = [\underline{X}_1^T \ \underline{X}_2^T \ \dots \ \underline{X}_j^T \ \dots \ \underline{X}_N^T]^T \quad (3.9)$$

no qual \underline{X}_1^T e \underline{X}_N^T correspondem ao estado do refeedor 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:

$$\underline{X}_j = [n_{1,j}^I \ n_{2,j}^I \ \dots \ n_{nc,j}^I, T_j, n_{1,j}^{II} \ n_{2,j}^{II} \ \dots \ n_{nc,j}^{II}, E_j, \xi_{1,j}, \xi_{2,j}, \dots, \xi_{nr,j}]^T \quad (3.10)$$

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

$$\underline{X}_N = [n_{1,N}^I \ n_{2,N}^I \ \dots \ n_{nc,N}^I, T_N, n_{1,N}^{II} \ n_{2,N}^{II} \ \dots \ n_{nc,N}^{II}, Q_C, \xi_{1,N}, \xi_{2,N}, \dots, \xi_{nr,N}]^T \quad (3.11)$$

$$\underline{X}_1 = [n_{1,1}^I \ n_{2,1}^I \ \dots \ n_{nc,1}^I, T_1, n_{1,1}^{II} \ n_{2,1}^{II} \ \dots \ n_{nc,1}^{II}, Q_R, \xi_{1,1}, \xi_{2,1}, \dots, \xi_{nr,1}]^T \quad (3.12)$$

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:

$$\underline{F} = [\underline{F}_1^T \ \underline{F}_2^T \ \dots \ \underline{F}_j^T \ \dots \ \underline{F}_N^T]^T \quad (3.13)$$

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:

$$\underline{F}_j = [\underline{f}_j^h \ \underline{f}_{1,j}^m \ \underline{f}_{2,j}^m \ \dots \ \underline{f}_{i,j}^m \ \underline{f}_{1,j}^{eq} \ \underline{f}_{2,j}^{eq} \ \dots \ \underline{f}_{i,j}^{eq} \ \underline{f}_j^{lv} \ \underline{f}_{1,j}^r \ \dots \ \underline{f}_{nr,j}^r]^T \quad (3.14)$$

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:

$$\underline{J}^b \underline{\Delta X}^b = -\underline{F}(\underline{X}^b) \quad (3.15)$$

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:

$$\underline{X}^{b+1} = \underline{X}^b + \beta \underline{\Delta X}^b \quad (3.16)$$

Na qual, β é o tamanho do passo. Em cada iteração, procura-se inicialmente usar β 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 β menor do que um. Cabe observar que a variação de β pode influenciar o padrão de convergência do método Newton-Raphson.

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

$$\underline{\underline{J}} = \begin{bmatrix} \underline{\underline{B}}_1 & \underline{\underline{C}}_1 & \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \dots & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{A}}_2 & \underline{\underline{B}}_2 & \underline{\underline{C}}_2 & \underline{\underline{0}} & \dots & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{A}}_3 & \underline{\underline{B}}_3 & \underline{\underline{C}}_3 & \dots & \underline{\underline{0}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \dots & \underline{\underline{A}}_{N-1} & \underline{\underline{B}}_{N-1} & \underline{\underline{C}}_{N-1} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} & \dots & \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{A}}_N & \underline{\underline{B}}_N \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

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:

$$\underline{\underline{A}}_j = \left(\frac{\partial \underline{f}_j}{\partial \underline{X}_{j-1}} \right) ; \quad \underline{\underline{B}}_j = \left(\frac{\partial \underline{f}_j}{\partial \underline{X}_j} \right) ; \quad \underline{\underline{C}}_j = \left(\frac{\partial \underline{f}_j}{\partial \underline{X}_{j+1}} \right) \quad (3.18)$$

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 $(j+1)$.

3.4 – 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:

$$h^v = \sum_{i=1}^{nc} y_i \left(\Delta H_i^{vap} + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}^L dT \right) \quad (3.19)$$

Sendo ΔH_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:

$$h^L = \sum_{i=1}^{nc} x_i \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}^L dT + h^E \quad (3.20)$$

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.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}, P(\text{bar}) \text{ e } T(\text{K}) \quad (3.21)$$

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

$$\Delta H_i^{vap} = RT^2 \frac{d \ln P^{sat}}{dT} \quad (3.22)$$

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 (γ) são representados pela soma dos termos devido às contribuições combinatorial e residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (3.23)$$

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:

$$\ln \gamma_i^{com} = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (3.24)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (3.25)$$

Sendo,

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.26)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.27)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.28)$$

$$s_i = \sum_j \tau_{ji} \theta_j \quad (3.29)$$

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. A influência da temperatura nos coeficientes de atividade entra através dos parâmetros de interação τ_{ji} que possuem a seguinte dependência com a temperatura.

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad (3.30)$$

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 (3.24)), 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:

$$r_i = \sum_s v_s^{(i)} R_s \quad (3.31)$$

$$q_i = \sum_s v_s^{(i)} Q_s \quad (3.32)$$

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

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = q_i \left[1 - \sum_s^{\text{subgrupos}} \left(\theta_s \frac{\beta_{is}}{s_s} - e_{si} \ln \frac{\beta_{is}}{s_s} \right) \right] \quad (3.33)$$

Na qual;

$$e_{si} = \frac{v_s^{(i)} Q_s}{q_i} \quad (3.34)$$

$$\beta_{is} = \sum_m e_{mi} \tau_{ms} \quad (3.35)$$

$$\theta_s = \frac{\sum_i x_i q_i e_{si}}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.36)$$

$$s_s = \sum_m \theta_m \tau_{ms} \quad (3.37)$$

$$\tau_{ms} = \exp \frac{-a_{ms}}{T} \quad (3.38)$$

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

No modelo UNIFAC Dortmund, a parte combinatorial do UNIFAC original (equação (3.23)) é substituída por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = 1 - \frac{w'_i}{x_i} + \ln \frac{w'_i}{x_i} - 5q_i \left(1 - \frac{w_i}{\theta_i} + \ln \frac{w_i}{\theta_i} \right) \quad (3.39)$$

$$w'_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (3.40)$$

$$w_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.41)$$

A parte residual é a mesma utilizada pelo modelo UNIFAC original (equação (3.33)), entretanto, neste caso, os parâmetros de interação entre grupos possuem uma dependência com a temperatura através da seguinte função de segunda ordem:

$$a_{ms}(T) = a_{mn}^{(0)} + b_{mn}^{(1)} T + c_{mn}^{(2)} T^2 \quad (3.42)$$

os parâmetros de interação $a_{mn}^{(0)}$, $b_{mn}^{(1)} T$ e $c_{mn}^{(2)}$ 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 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:

$$f_m = \frac{\sqrt{\sum_i f_i^2}}{n_{\text{var}}} \quad (3.43)$$

na qual n_{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 no máximo 32 iterações.

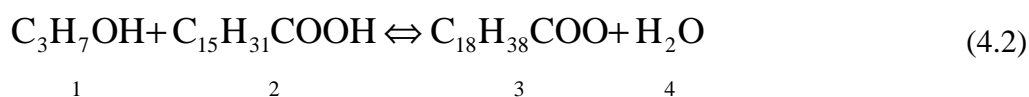
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo são apresentados os resultados das simulações de colunas de destilação reativa realizadas neste trabalho para a produção de ésteres de ácidos graxos. Os dois primeiros exemplos (4.1 e 4.2) são utilizados para validar a formulação e os procedimentos utilizados aqui. 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 aqui, simulou-se dois casos inéditos, exemplos 4.3 e 4.4, da operação de colunas de destilação reativa para a produção de ésteres de ácidos graxos a partir de informações cinéticas obtidas por Gonçalves (2007) e Leão (2009), respectivamente.

Adicionalmente, nos exemplos 4.2, 4.3 e 4.4, são executadas uma série de análises de sensibilidade. O objetivo destas análises foi observar a influência de algumas variáveis de projeto e operação das colunas na conversão final obtida no processo em termos da conversão de ácidos graxos. As variáveis de projeto e operação escolhidas foram as seguintes: a razão de refluxo no condensador, o número de estágios teóricos da coluna, a quantidade de massa de catalisador no setor reativo, a ordem de reação e a carga térmica fornecida ao refeedor.

4.1- 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 de primeira ordem em relação 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 utilizado neste trabalho foi o pseudo-homogêneo em função das atividades dos reagentes na fase líquida:

$$r = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_1 a_2 - k_{-1} a_3 a_4 \quad (4.2)$$

Na qual a_1 , a_2 , a_3 e a_4 são as atividades de cada componente conforme apresentado na equação 4.2 e m_{cat} é a massa de catalisador utilizada em g.. 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 4.4 e 4.5 (CHIN *et al.*, 2006):

$$k_1 = 5,999.10^4 \cdot \exp\left(\frac{-35.000[\text{J/g.mol}]}{R.T}\right) (\text{mol}/(\text{g.s})), T(\text{K}) \quad (4.3)$$

$$k_{-1} = 4,76 \cdot \exp\left(\frac{-22.488[\text{J/g.mol}]}{R.T}\right) (\text{mol}/(\text{g.s})), T(\text{K}) \quad (4.4)$$

Neste caso, a coluna analisada possui 20 estágios (refervedor, 18 pratos adiabáticos e condensador). As especificações da carga são apresentadas na Tabela 4.1. Na Figura 4.1 é apresentado um esquema da coluna simulada. Na modelagem foram considerados comportamento ideal para fase vapor e que a fase líquida é descrita pelo modelo UNIQUAC. A equação de Antoine foi usada para cálculo das pressões de vapor e das entalpias de vaporização através 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 nas Tabelas A.I.1 e A.I.2 do Apêndice I desta dissertação.

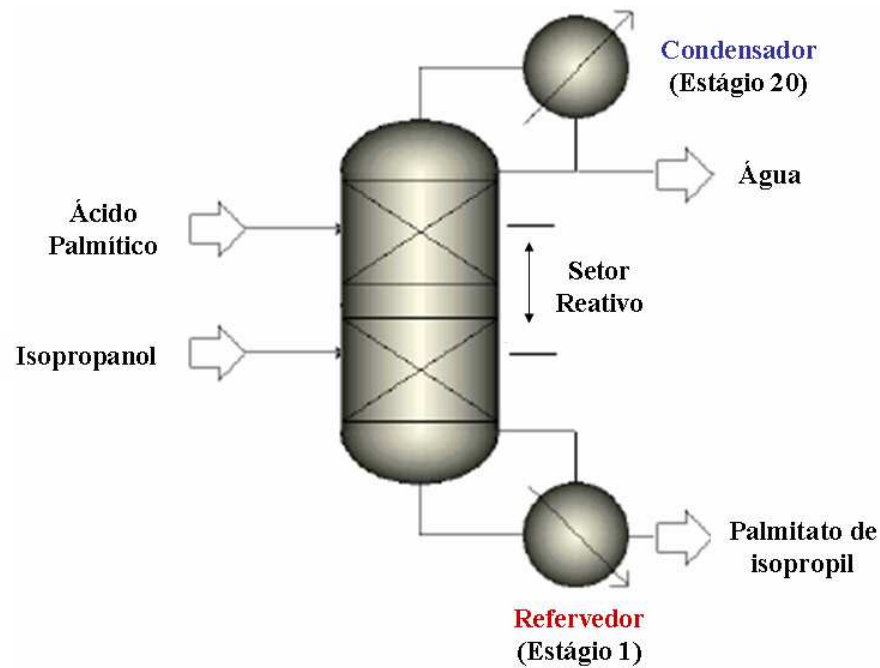


Figura 4.1: Esquema geral da coluna de destilação reativa do exemplo 4.1.

Tabela 4.1: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.1.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1,0132 bar
n° de Estágios		20
Condensador	Total	Estágio 20
Refrervador	Parcial	Estágio 1
Razão de Refluxo	Condensador	1,0
Zona Reativa		7° até 14° Estágios
Catalisador	Acetato de Zinco suportado em Sílica Gel funcionalizada	1000g
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 4.2 é mostrado comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.

Na Tabela 4.2, é apresentada uma síntese dos resultados obtidos no exemplo 4.1 e 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 as mesmas hipóteses.

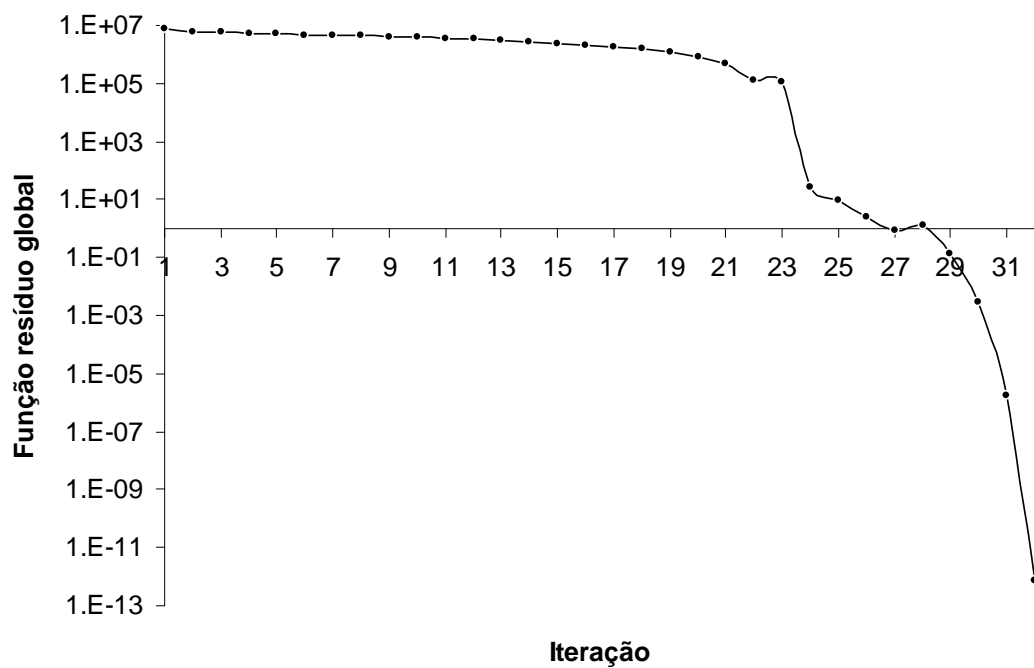


Figura 4.2: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.1.

Tabela 4.2: Comparação dos resultados simulados no exemplo 4.1 com dados de Chin *et al.*, (2006).

Fração molar líquido		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 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentados os perfis das frações molares da fase líquida. Nas Figuras 4.7 e 4.8 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).

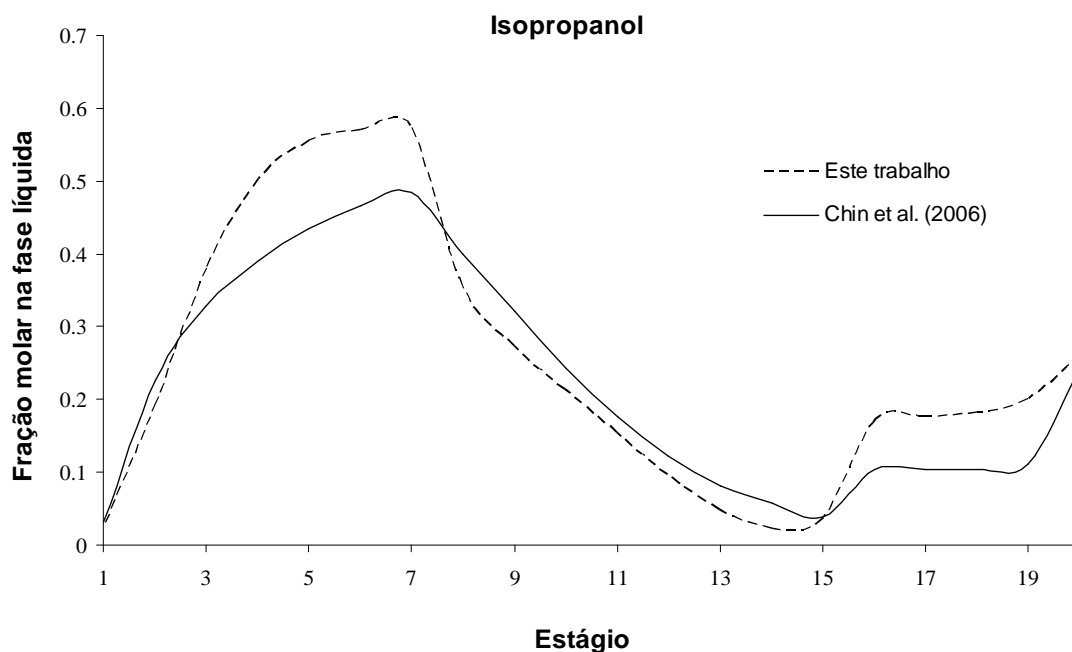


Figura 4.3: Perfil de fração molar de Isopropanol (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

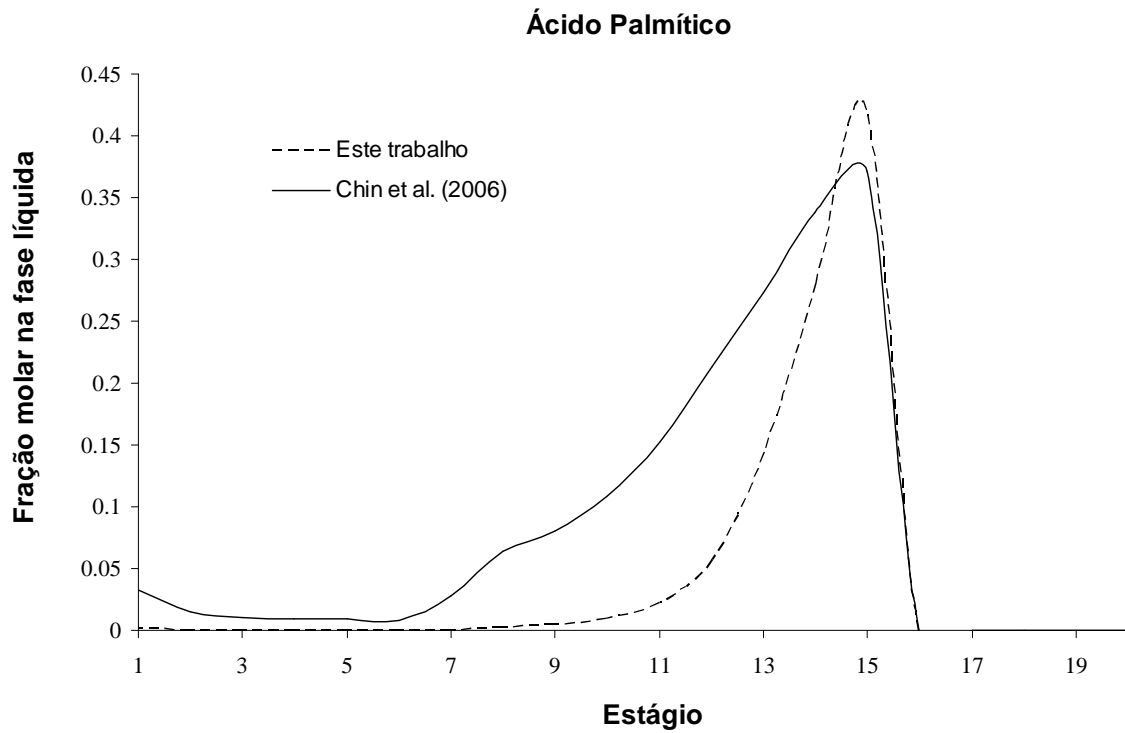


Figura 4.4: Perfil de fração molar de Ácido Palmítico (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

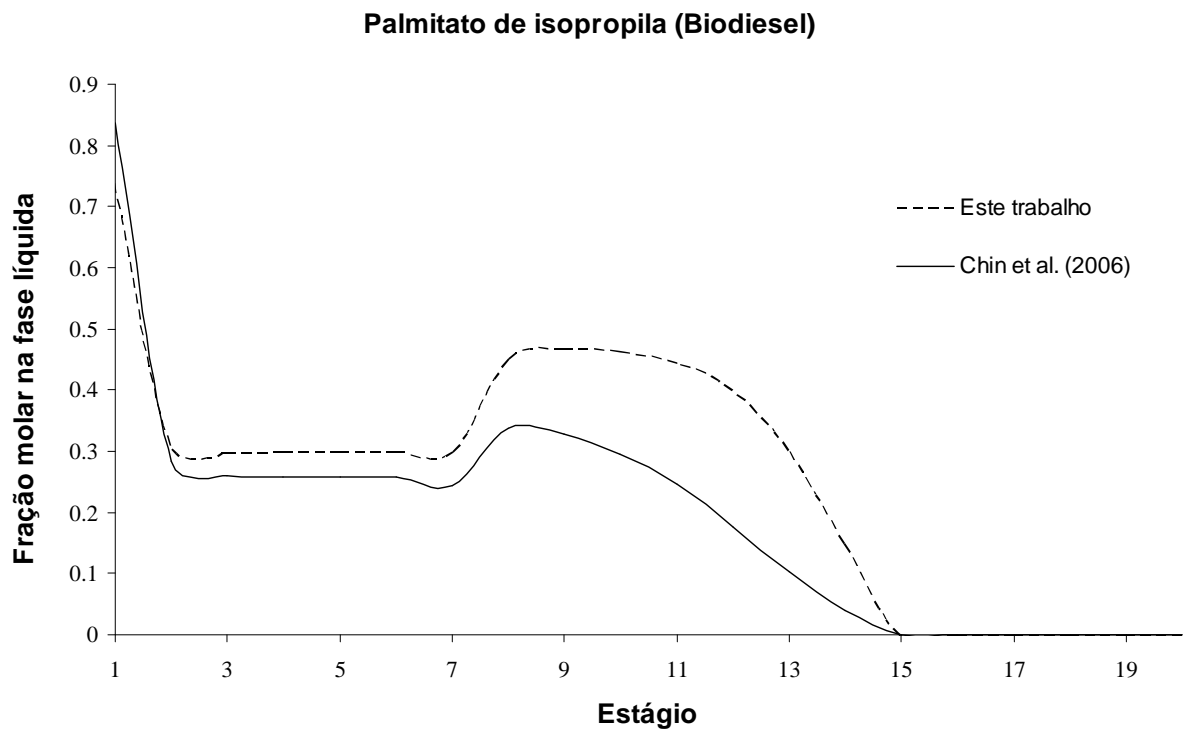


Figura 4.5: Perfil de fração molar de Palmitato de isopropila - Biodiesel (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

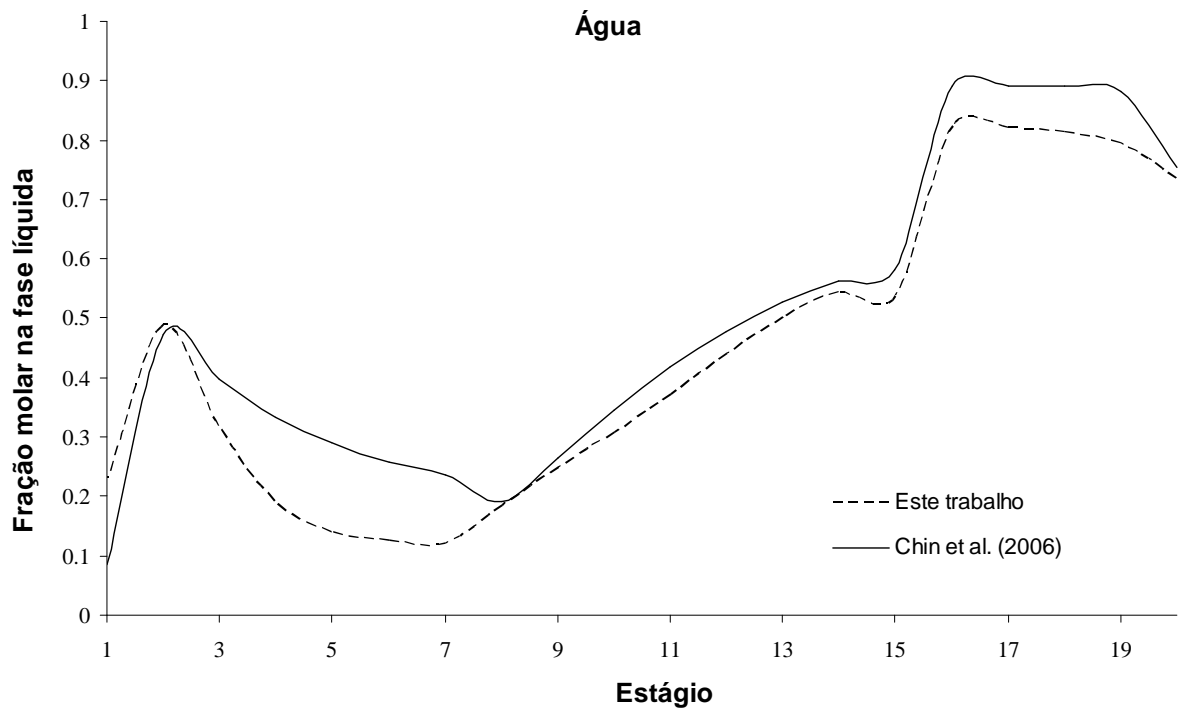


Figura 4.6: Perfil de fração molar de H_2O (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.1.

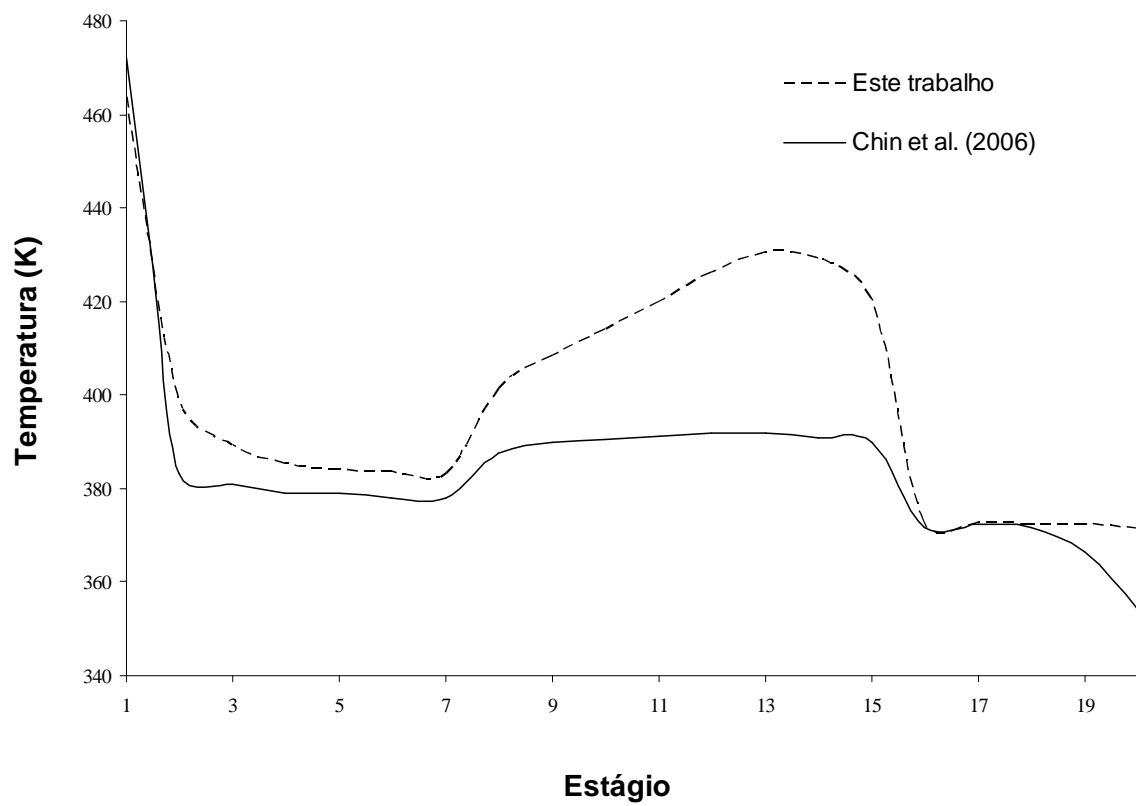


Figura 4.7: Perfil de Temperatura ao longo da coluna para a coluna simulada no exemplo 4.1.

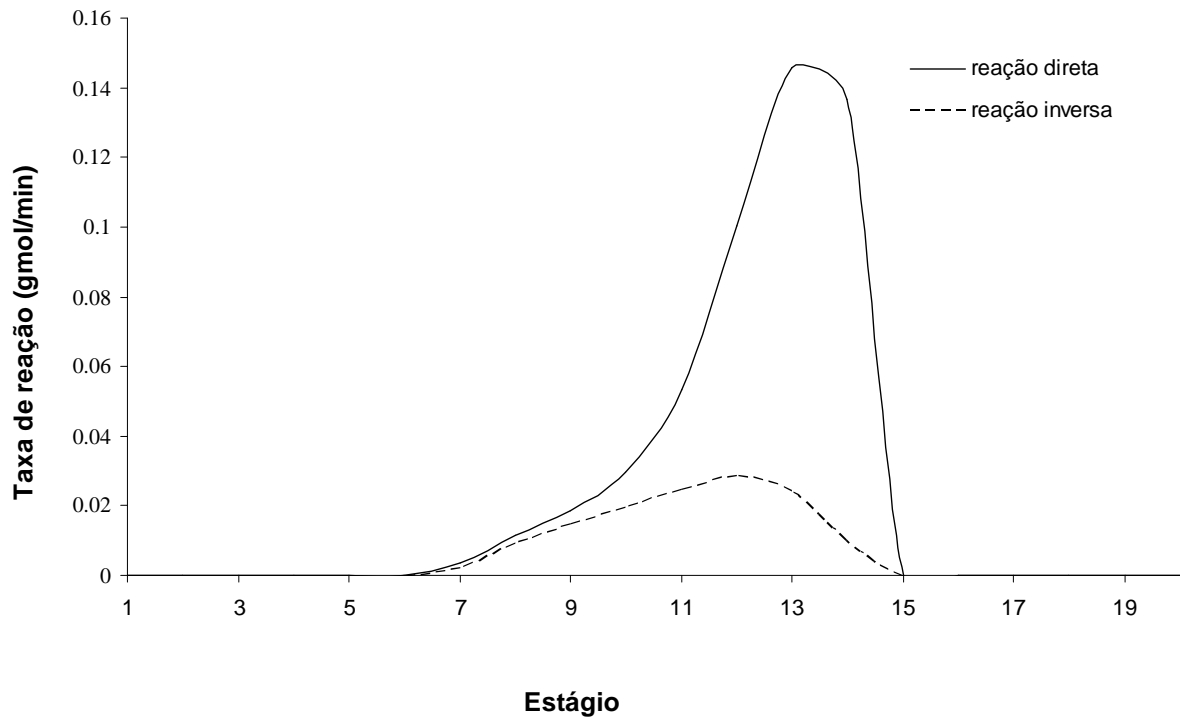


Figura 4.8: Taxa de Reação ao Longo da Coluna para a coluna simulada no exemplo 4.1.

As diferenças nos resultados das Figuras 4.3-4.8 podem ser justificadas pelas seguintes considerações adotadas na modelagem desta dissertação:

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 $\Delta H_r = + 43000 \text{ J/mol}$. Desta forma, visualizando-se o perfil de temperatura (Figura 4.7), 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

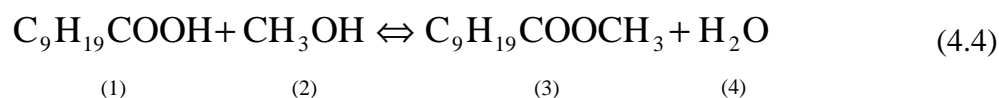
Outra justificativa para as diferenças encontradas entre as simulações deste trabalho e os dados de Chin *et al.* (2006), pode ser atribuída a aspectos da modelagem da cinética de reação. O modelo cinético deste exemplo utilizou a equação 4.2, ou seja, o modelo pseudo-homogêneo, enquanto que nos cálculos de Chin *et al.* (2006) foi empregado o uso do 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 gera 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.

Pela Figura 4.8, 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.

4.2- Produção de 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 trabalho, o modelo de taxa utilizado foi o pseudo-homogêneo em função das atividades dos reagentes:

$$r = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_1 a_2 - k_{-1} a_3 a_4 \quad (4.5)$$

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

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{\text{cat}} \left(\frac{k_1 a_1 a_2}{(K_{\text{Sorb}} a_4)^2} - \frac{k_{-1} a_3}{K_{\text{Sorb}} a_4} \right) \quad (4.6)$$

Sendo a_1 , a_2 , a_3 e a_4 as atividades de cada componente conforme a equação 4.4, m_{cat} é a massa de catalisador utilizada (g) e K_{Sorb} é a constante de sorção, que segundo os autores tem valor de 2,766.

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:

$$k_1 = 9,1164 \times 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-68710[\text{J/gmol}]}{R \cdot T}\right) (\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})), T(\text{K}) \quad (4.7)$$

$$k_{-1} = 1,4998 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-64660[\text{J/gmol}]}{R \cdot T}\right) (\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})), T(\text{K}) \quad (4.8)$$

Neste exemplo, a coluna analisada possui 20 estágios (refervedor, 18 pratos adiabáticos e condensador). As especificações da carga são apresentadas na Tabela 4.3. Na Figura 4.9 é mostrado um esquema geral da coluna simulada. Na modelagem assumiu-se que a fase vapor comporta-se como gás ideal enquanto a fase líquida é descrita pelo modelo UNIFAC Dortmund. A equação de Antoine foi usada para cálculo das pressões de vapor e das entalpias de vaporização pela equação de Clausius-Clayperon. Dados termodinâmicos adicionais sobre este sistema reativo foram tomados dos bancos de dados NIST e DIPPR. Os valores utilizados estão disponíveis nas Tabelas A.I.3 e A.I.4 no Apêndice I deste trabalho.

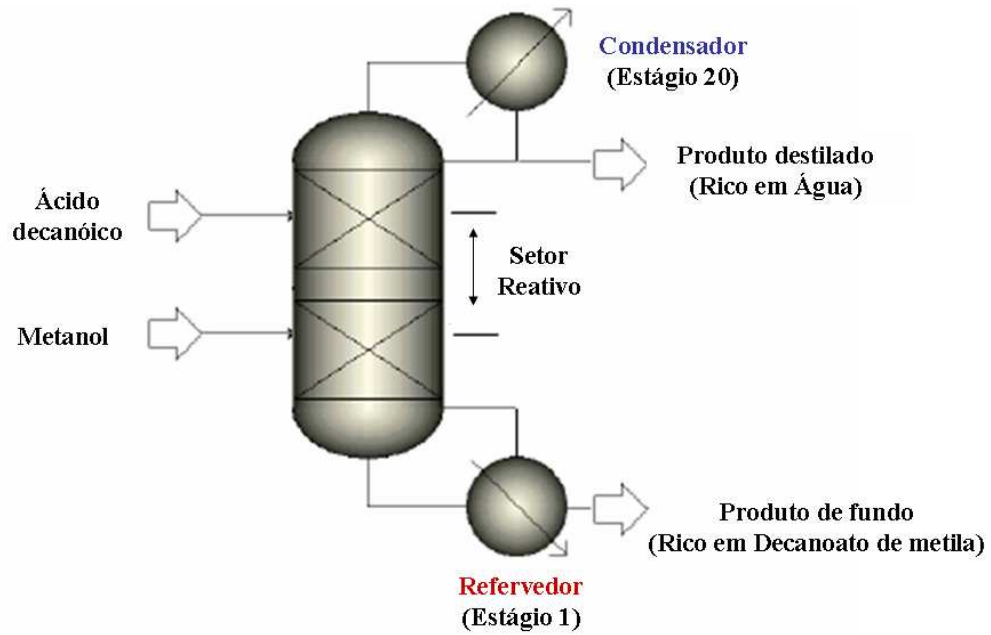


Figura 4.9: Esquema geral da coluna de destilação reativa do exemplo 4.2.

Tabela 4.3: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.2.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1,0132 bar
n° de Estágios		20
Condensador	Total	Estágio 20
Refrervador	Parcial	Estágio 1
Razão de Refluxo	Condensador	0,5
	Refrervador	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

Na resolução deste exemplo, foram necessárias nove iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Na Figura 4.10 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.

As Figuras 4.11 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam os perfis das frações molares da fase líquida. As Figuras 4.15 e 4.16 exibem os resultados do perfil de temperatura e de taxa de reação ao longo da coluna, respectivamente.

Pela Tabela 4.4, 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).

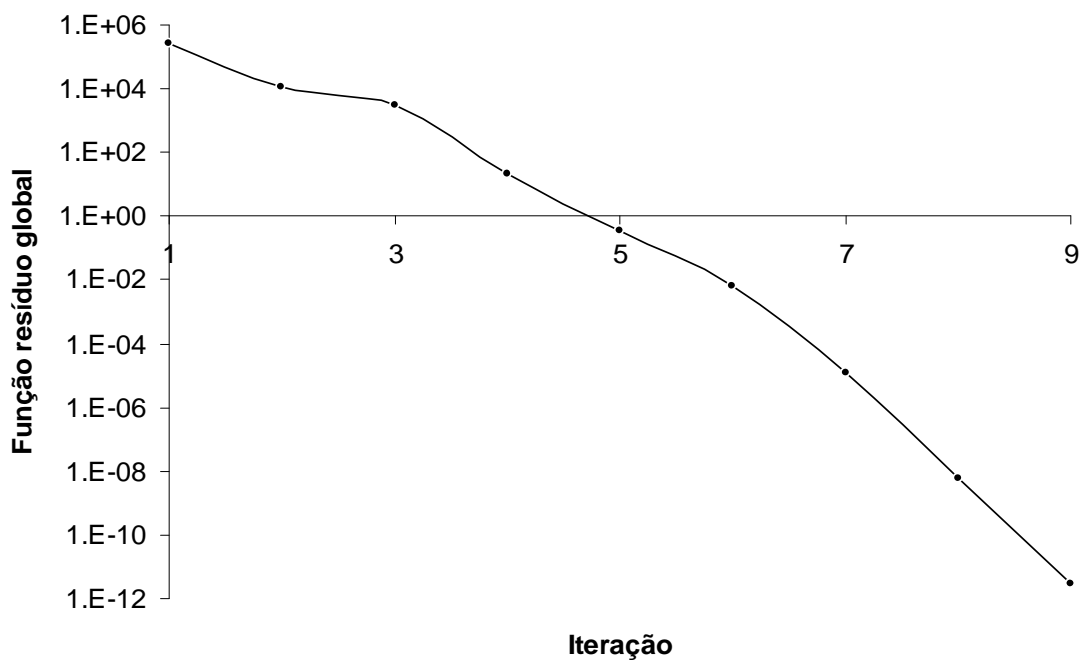


Figura 4.10: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.2.

Tabela 4.4: Comparação dos resultados simulados no exemplo 4.2 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

Ácido Decanóico

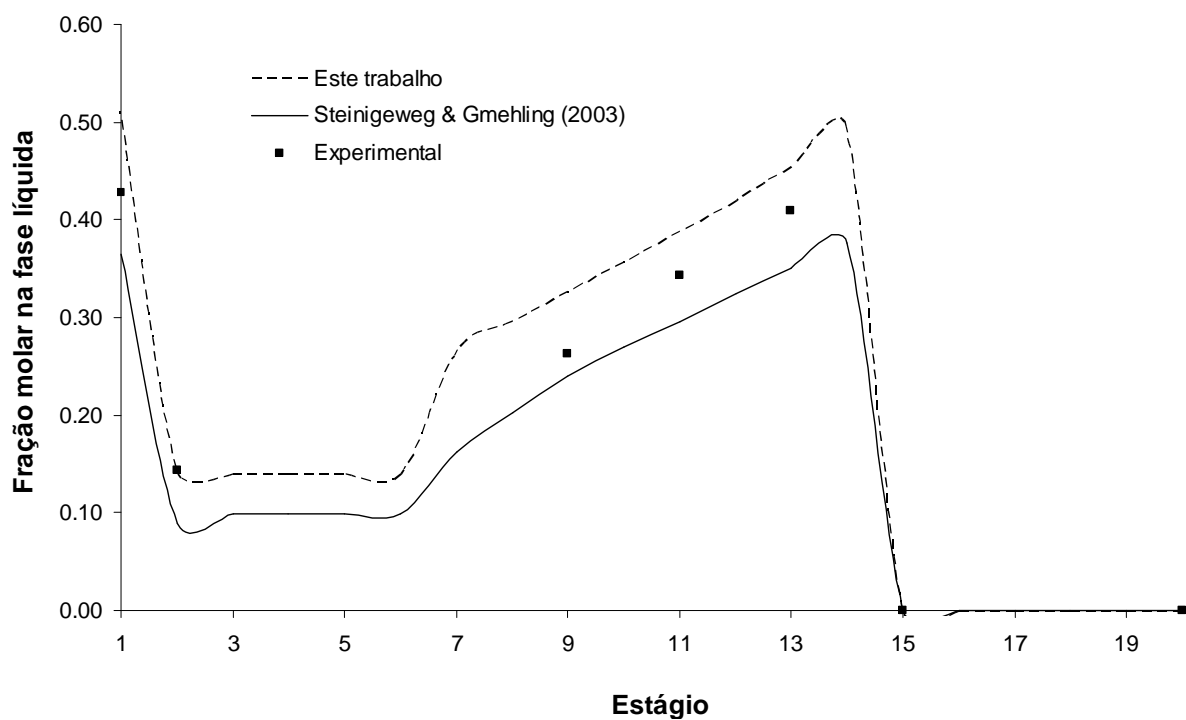


Figura 4.11: Perfil da fração molar de ácido decanóico (1) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

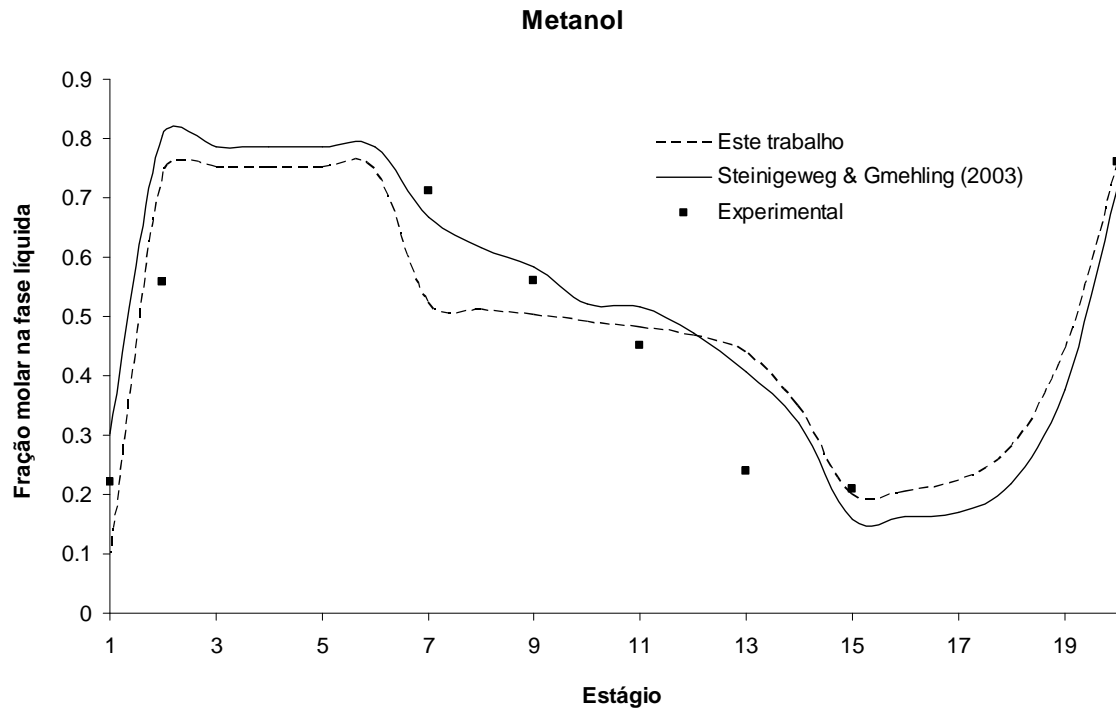


Figura 4.12: Perfil da fração molar de metanol (2) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

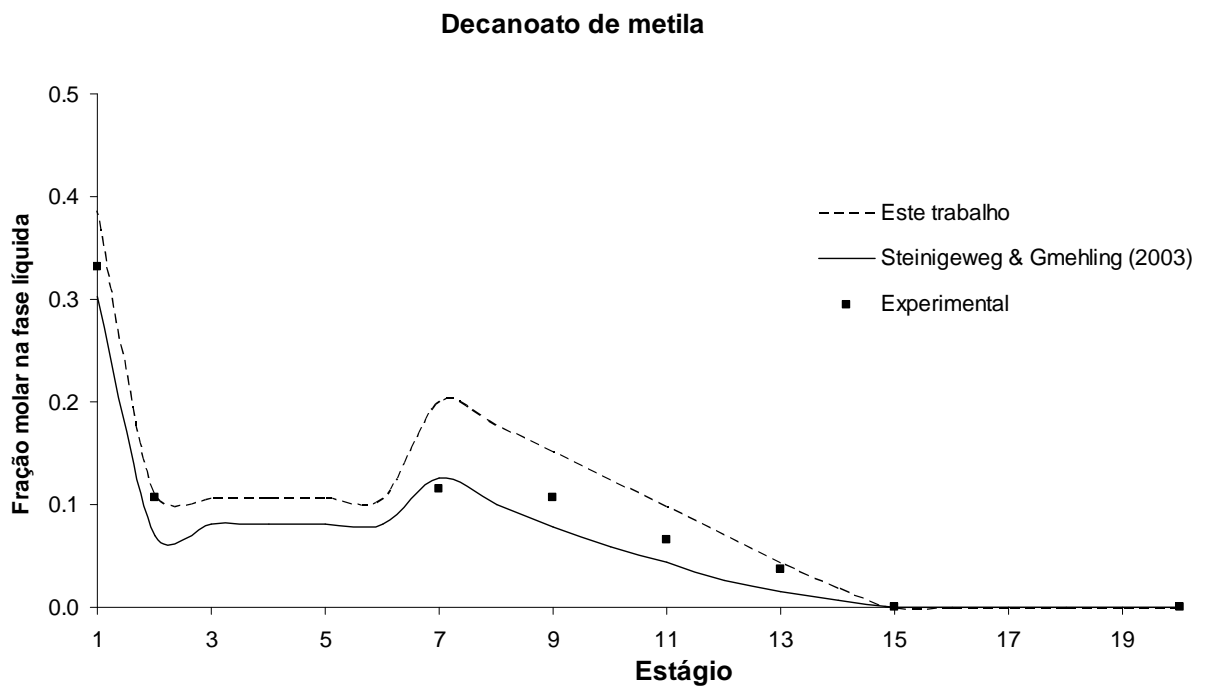


Figura 4.13: Perfil da fração molar de decanoato de metila (3) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

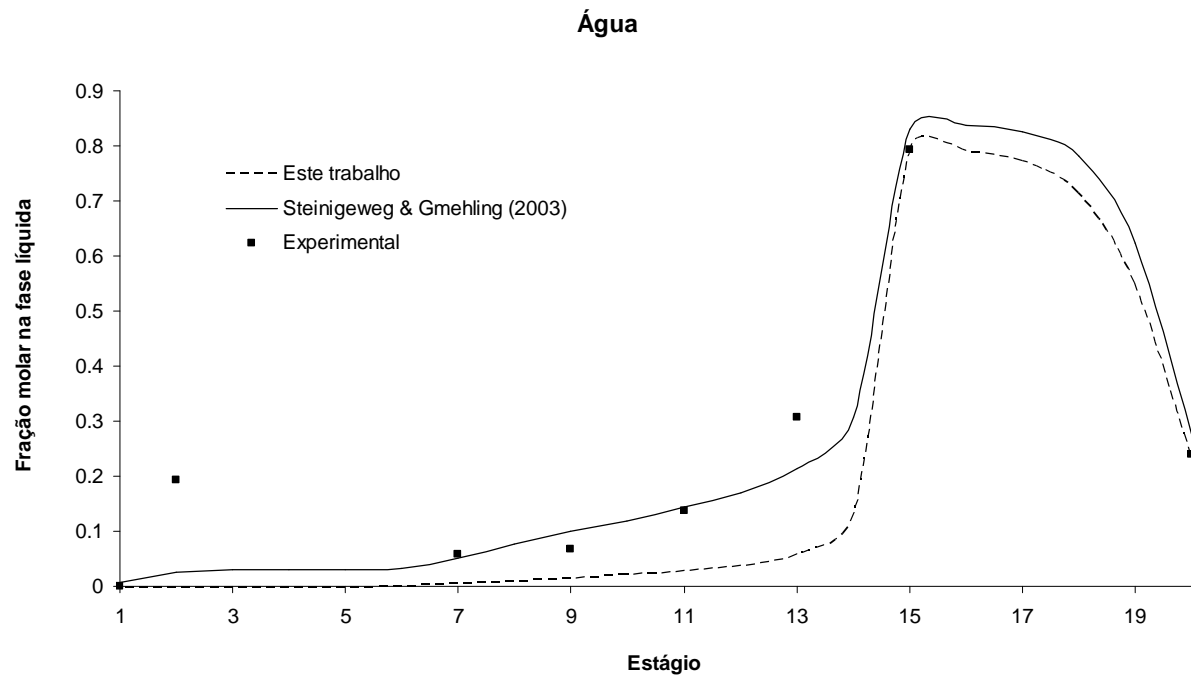


Figura 4.14: Perfil da fração molar de água (4) na fase líquida para a coluna simulada no exemplo 4.2.

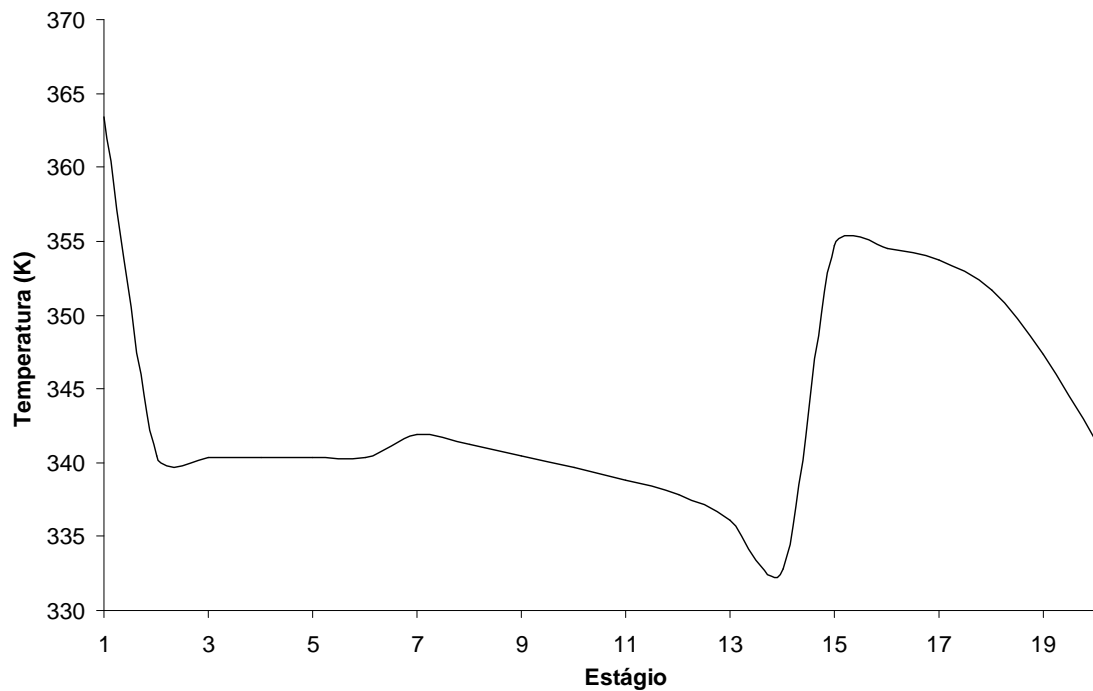


Figura 4.15: Perfil de temperatura ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.

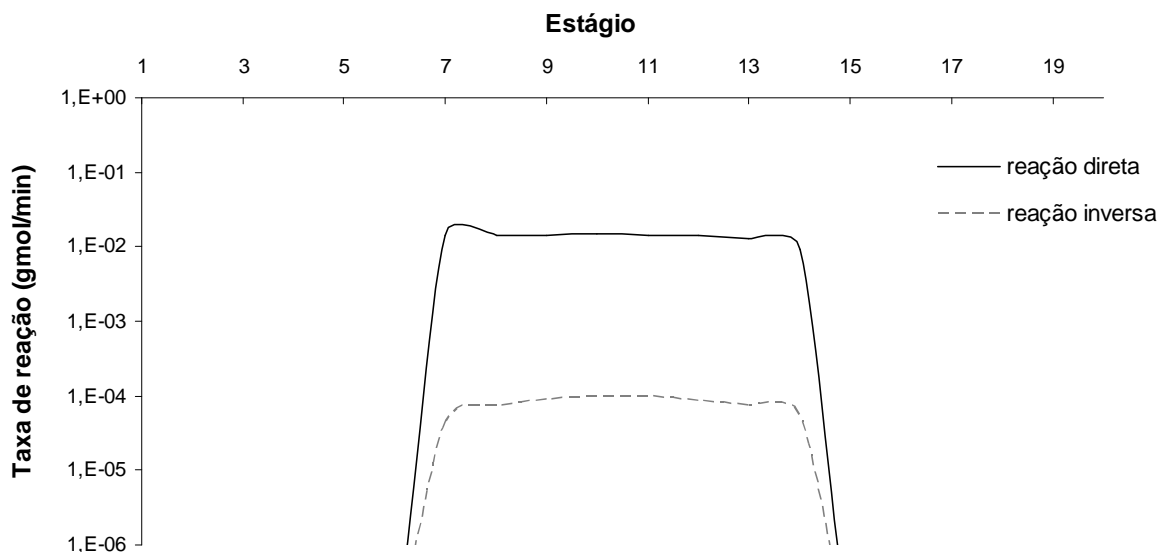


Figura 4.16: Taxa de reação ao longo da coluna simulada no exemplo 4.2.

Obs: Escala logarítmica.

Assim como no exemplo anterior, as diferenças entre os resultados deste trabalho em relação resultados obtidos 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 4.5, ou seja, o modelo pseudo-homogêneo, nos cálculos de Steinigeweg & Gmehling (2003) foi empregado o modelo heterogêneo com adsorção como uma etapa limitante (equação 4.6), 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 4.16, 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 4.15 e observando também a Tabela 4.4, é possível notar que a temperatura no estágio 11 na coluna de destilação reativa obtido aqui é inferior ao obtido por Steinigeweg & Gmehling (2003).

4.2.1 – Análise 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 4.17) e a razão de refluxo (Figura 4.18). Nestes testes, a variável dependente a ser analisada é a conversão percentual molar final de ácido decanóico.

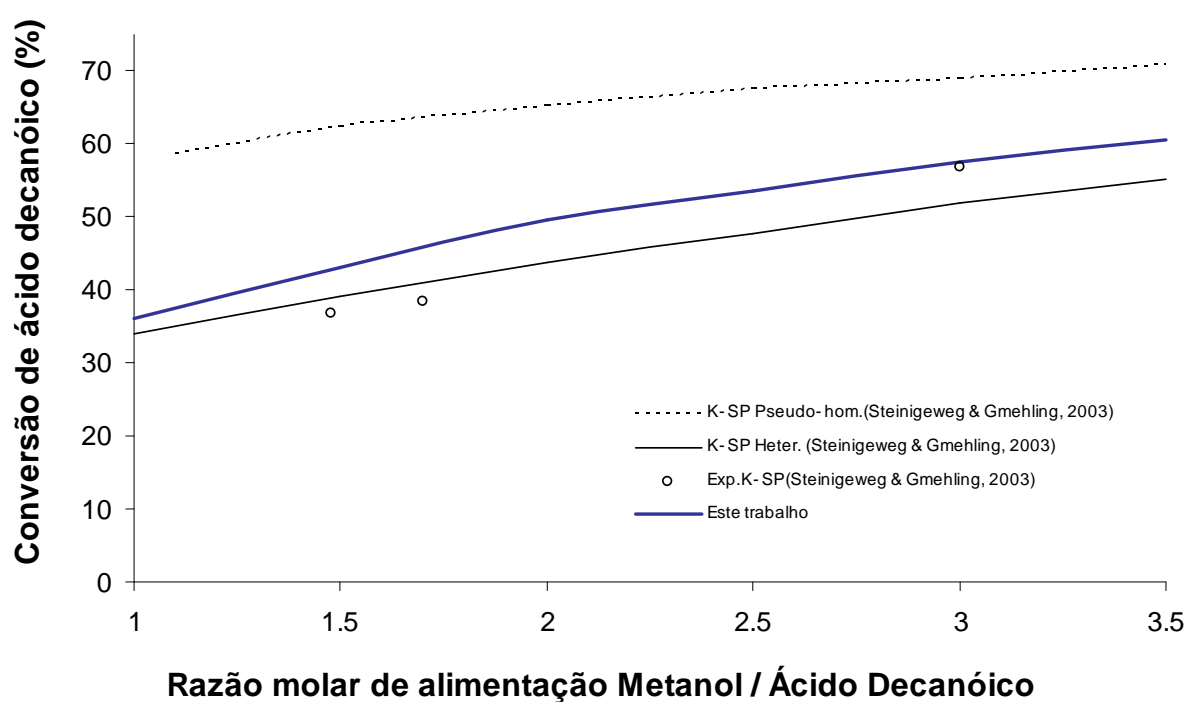


Figura 4.17: Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2. Influência da razão molar de alimentação ácido decanóico / metanol.

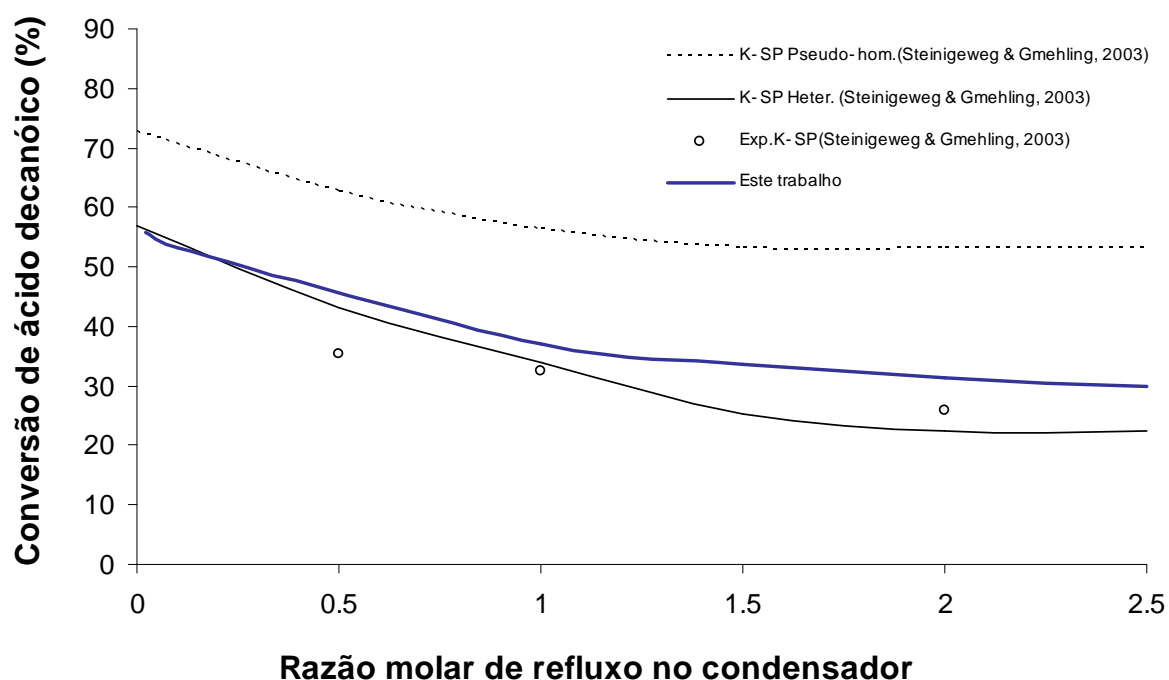


Figura 4.18: Análise de sensibilidade para o exemplo 4.2. Influência da razão molar de refluxo no condensador.

Esta análise foi realizada com o intuito de comparar seus resultados com dados dos mesmos autores do exemplo 4.2. Nestas análises, há uma comparação entre os modelos descritos pelas equações 4.5 e 4.6. No artigo de Steinigeweg & Gmehling (2003) há uma avaliação similar do comportamento de um modelo pseudo-homogêneo contra um modelo de cinética heterogênea (equação 4.6).

Nas Figuras 4.17 e 4.18, 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.

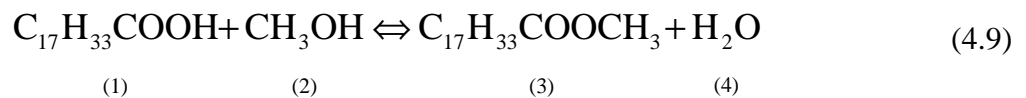
Quanto à influência de tais variáveis, nota-se que a conversão em ácido decanóico é inversamente proporcional à razão de refluxo, enquanto que a mesma é diretamente proporcional à razão de alimentação entre o metanol e o ácido decanóico. Nota-se que a partir da razão de refluxo de 1,5 em valores crescentes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

conversão. Por outro lado, percebe-se uma tendência crescente para a conversão em ácido graxo pela razão de alimentação

Portanto, a similaridade entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos por Steinigeweg & Gmehling (2003), validaram o modelo proposto. Assim, tem-se maior segurança para a realização de análises deste tipo nos exemplos apresentados a seguir.

4.3- Produção de Oleato de metila

O presente exemplo trata-se de um caso inédito que considera 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:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 C_1^{ag} C_2^{al} \quad (4.10)$$

Sendo C_1 e C_2 são as concentrações (gmol/L) de ácido oléico e metanol na mistura reacional e os índices ag e al as ordens das reações em relação ao ácido oléico e metanol, respectivamente. Inicialmente assumiu-se a reação química como sendo de segunda ordem em relação ao ácido oléico ($ag = 2$), e ordem zero em relação ao metanol ($al = 0$).

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:

$$k_1 = 1,13 \cdot \exp\left(\frac{-27209[\text{J/gm ol}]}{R \cdot T}\right) (\text{L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{gmol})), T(\text{K}) \quad (4.11)$$

Neste exemplo, a coluna analisada possui 15 estágios (refervedor, 13 pratos adiabáticos e condensador). As especificações da carga são apresentadas na Tabela 4.5. Na Figura 4.17 é apresentado um esquema da coluna simulada. As simplificações do modelo levam em conta o comportamento ideal para fase vapor e que a fase líquida é descrita pelo modelo UNIFAC Dortmund. A equação de Antoine foi usada para cálculo das pressões de vapor e das entalpias de vaporização pela equação de Clausius-Clayperon. Dados termodinâmicos adicionais sobre este sistema reativo foram tomados dos bancos de dados NIST e DIPPR. Os valores para estes parâmetros são apresentados nas Tabelas A.I.5 e A.I.6 do Apêndice I desta dissertação.

Na resolução deste exemplo, foram necessárias 13 iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Pela Figura 4.20 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.

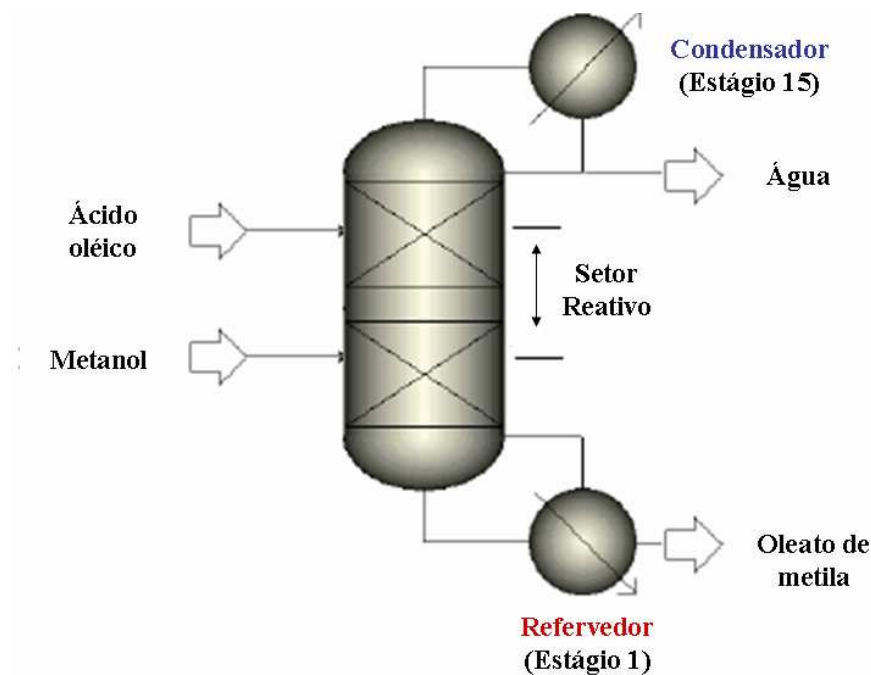


Figura 4.19: Esquema geral da coluna de destilação reativa do exemplo 4.3.

Tabela 4.5: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.3.

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	0.166
Cinética de reação	Pseudo-homogênea	2ª ordem (1)
Zona reativa		6° até 12° 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 4.21 apresenta o perfil das frações molares da fase líquida. As Figuras 4.22 e 4.23 exibem os resultados do perfil de temperatura e de taxa de reação da reação ao longo da coluna.

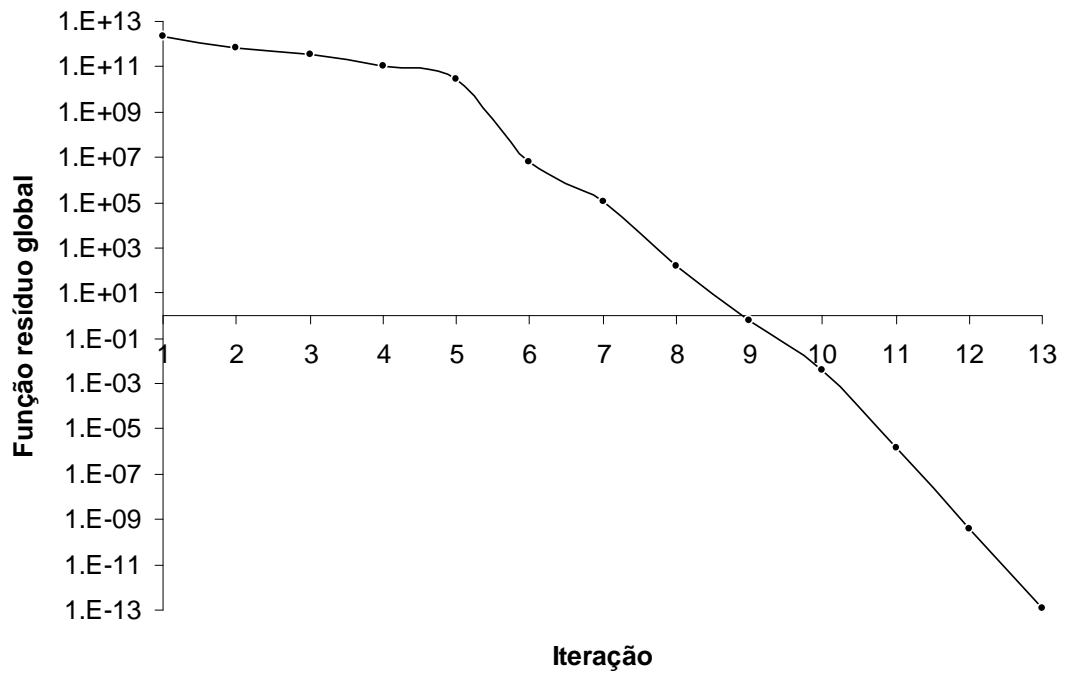


Figura 4.20: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.3.

Na Tabela 4.6 é apresentado um resumo dos resultados obtidos nas simulações do exemplo 4.3. Nota-se que com 15 estágios é possível se atingir conversões superiores à 97%. Sugere-se deste modo, que incrementar-se estágios reativos fariam com que se aproximasse os valores da conversão completa.

Tabela 4.6: Sumário de resultados da simulação do exemplo 4.3.

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

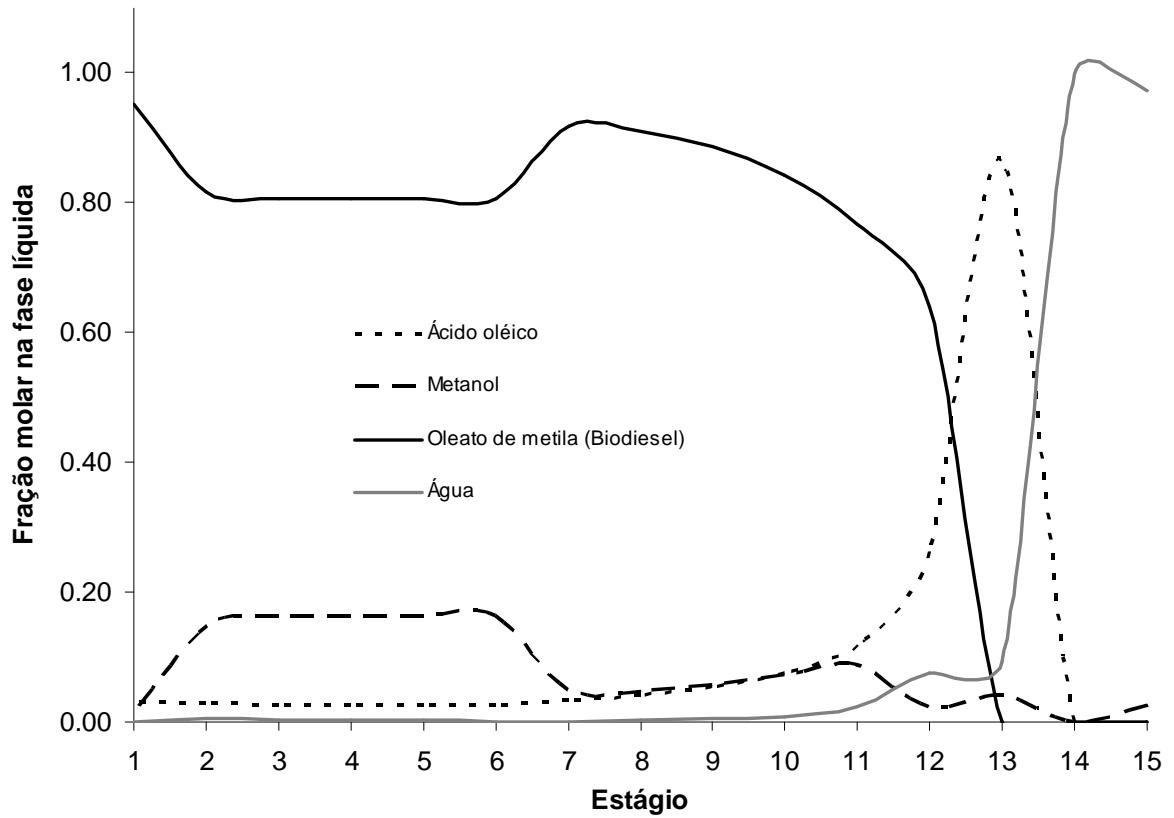


Figura 4.21: Perfil da fração molar na fase líquida para o exemplo 4.3.

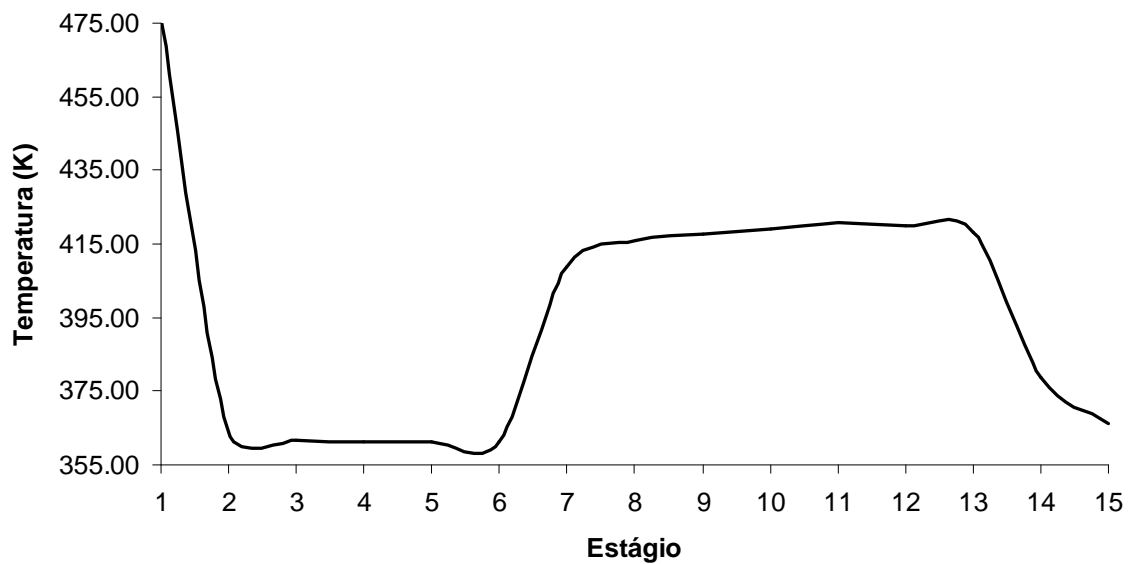


Figura 4.22: Perfil da temperatura ao longo da coluna para o exemplo 4.3.

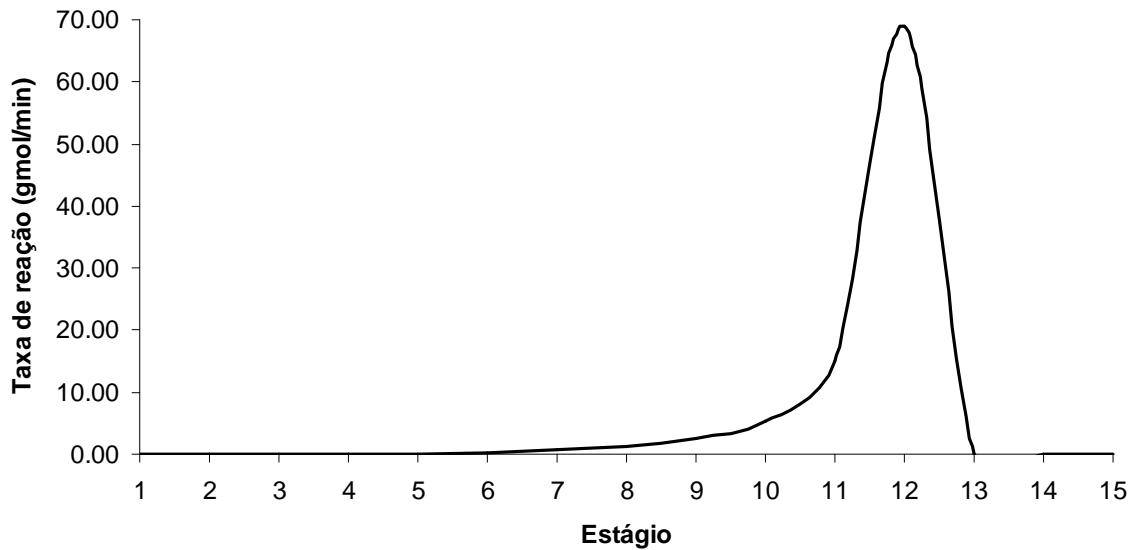


Figura 4.23: Perfil da taxa de reação ao longo da coluna para o exemplo 4.3.

Dos resultados apresentados na Figura 4.21 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 4.22, 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 4.23.

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.

4.3.1 – Análise de Sensibilidade

No exemplo anterior foi adotado que a ordem de reação dos reagentes para a reação de esterificação entre o ácido oléico e o metanol seria de segunda ordem para o primeiro ($a_g = 2$) e ordem zero para o segundo ($a_l = 0$). Esta relação provém de dados experimentais da cinética de reação de Gonçalves (2007).

No entanto, com a finalidade de se avaliar apenas a flexibilidade da metodologia computacional usada neste trabalho, as ordens de reação para a reação de produção de metil oleato foram variadas conforme a Tabela 4.7:

Tabela 4.7: Variação da ordem de reação para o exemplo 4.3.1.

Ordem de reação (Ácido oleico : metanol)	Conversão (% Ácido oléico consumido)
2,0 : 0,0	96,75
1,8 : 0,2	96,74
1,5 : 0,5	96,78
1,2 : 0,8	96,89
1,0 : 1,0	97,01

Nota-se que, o aumento da ordem de reação do álcool e diminuição da ordem de reação em relação ao ácido oléico refletem em um aumento da conversão do processo em termos de ácido oléico consumido. Este fato pode ser explicado por uma distribuição mais uniforme da taxa de reação ao longo da coluna, pois o metanol é adicionado em um ponto inferior ao setor reativo.

Na seqüência segue os resultados em gráficos para o exemplo 4.3. As Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam os perfis das frações molares da fase líquida para cada componente pela variação da ordem de reação. A Figura 4.28 exhibe os resultados dos perfis de temperatura ao longo da coluna.

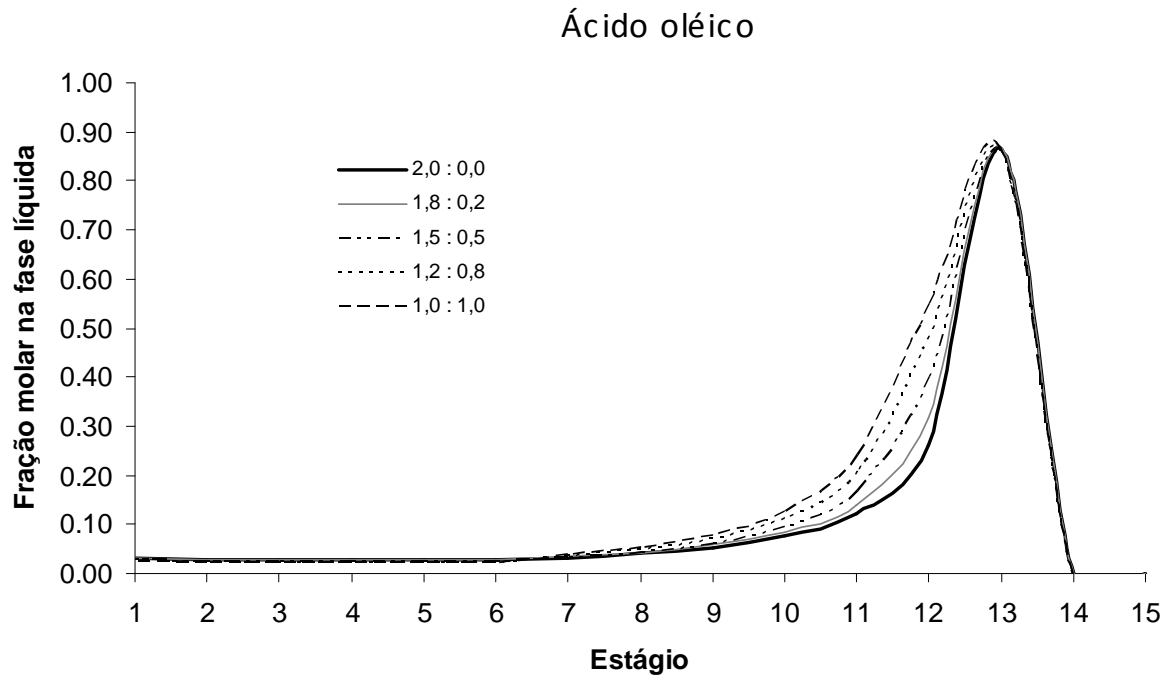


Figura 4.24: Perfis da fração molar na fase líquida de ácido oléico (1) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

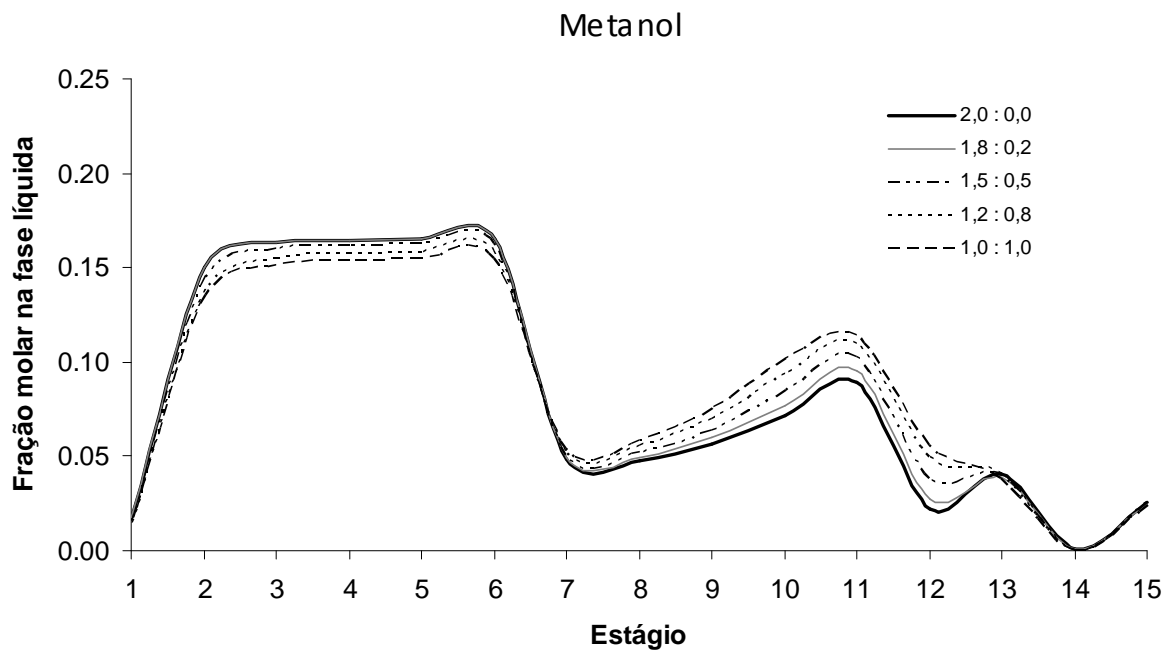


Figura 4.25: Perfis da fração molar na fase líquida de metanol (2) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

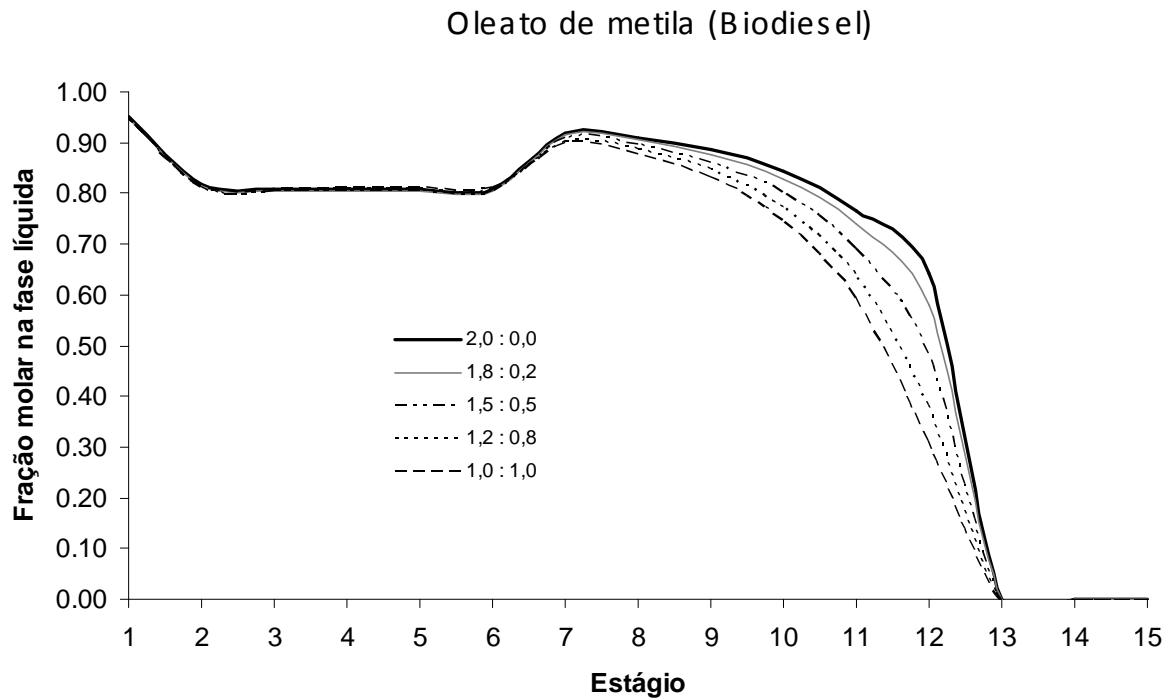


Figura 4.26: Perfis da fração molar na fase líquida de oleato de metila – Biodiesel (3) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

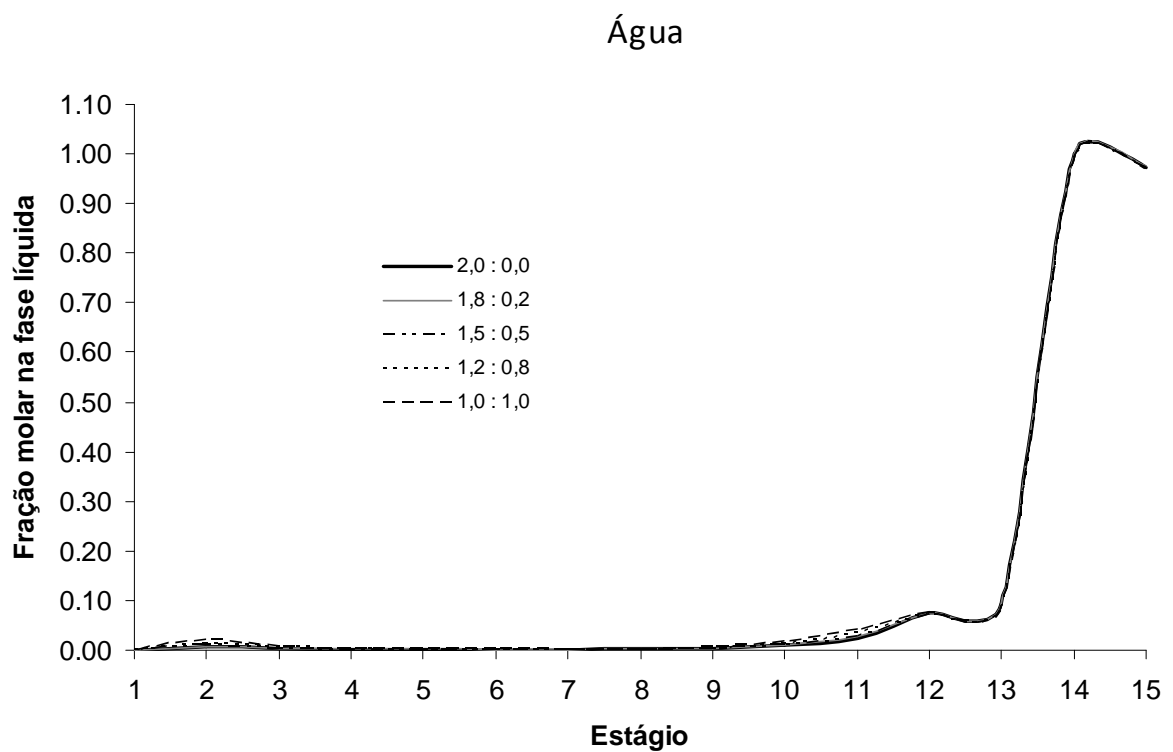


Figura 4.27: Perfis da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

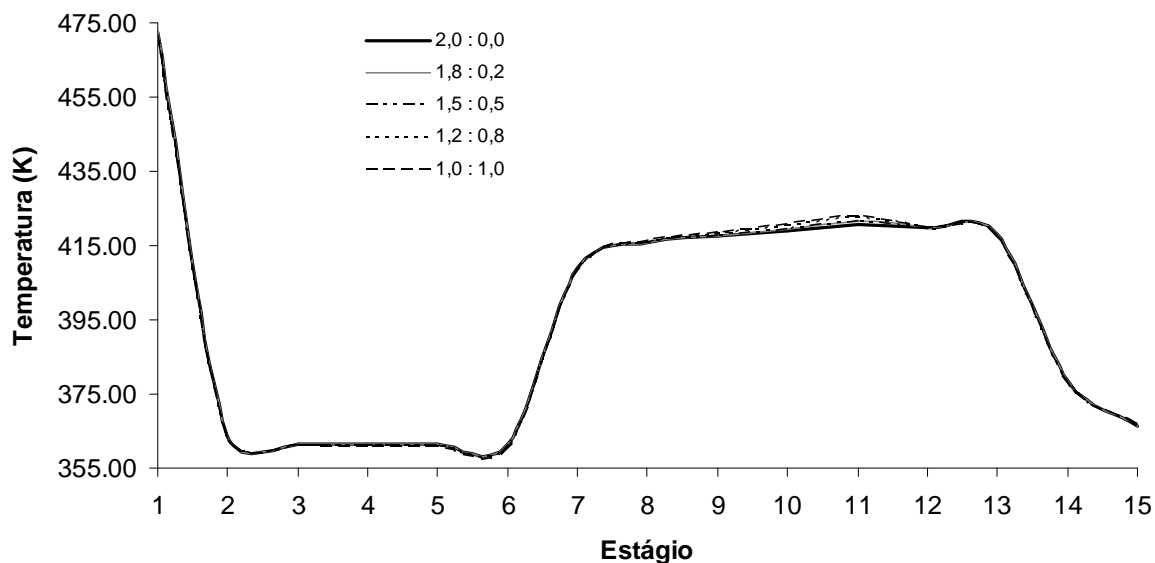


Figura 4.28: Perfis de temperatura ao longo da coluna para o exemplo 4.3. Influência da ordem de reação.

Na Figura 4.28, é possível observar que são pequenas as diferenças para os perfis de temperatura pela análise deste exemplo, sendo verificados maiores modificações apenas no setor reativo. Pelas Figuras 4.24 – 4.27, a mudança da ordem de reação faz surgir mudanças mais significativas nos perfis de fração molar na fase líquida, sendo que a zona reativa é mais influenciada pela mudança da ordem de reação.

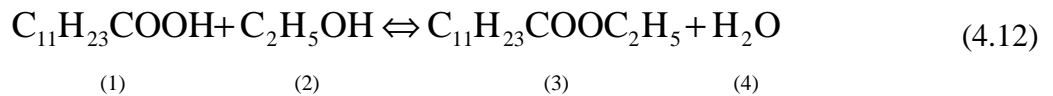
4.4- Produção de Laureato de etila

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, sendo maior que a carga do condensador. 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

refervedor. Como uma das estratégias, a alimentação do Etanol será na condição próxima à sua saturação.

Neste exemplo é considerada a esterificação do ácido láurico (1) com etanol (2) produzindo laureato 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 usado é o pseudo-homogêneo com dependência das concentrações molares dos reagentes. Os subscritos são como visto na equação 4.12:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_4 \quad (4.13)$$

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:

$$k_1 = 1,54637 \times 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-35027,62[J/gmol]}{R \cdot T}\right) (L/(g_{cat} \cdot \text{min} \cdot \text{gmol})), T(K) \quad (4.14)$$

$$k_2 = 7,323 \cdot \exp\left(\frac{-35005,81[J/gmol]}{R \cdot T}\right) (L/(g_{cat} \cdot \text{min} \cdot \text{gmol})), T(K) \quad (4.15)$$

Neste caso, a coluna de destilação reativa possui 15 estágios teóricos (refervedor, 13 estágios adiabáticos e condensador). As especificações do exemplo 4.4 são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Especificações da coluna de destilação reativa para o exemplo 4.4.

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

Neste modelo considerou-se o comportamento ideal para fase vapor e que a fase líquida é descrita pelo modelo UNIFAC Dortmund. A equação de Antoine foi usada para cálculo das pressões de vapor e das entalpias de vaporização através da equação de Clausius-Clayperon. Dados termodinâmicos adicionais sobre este sistema reativo foram tomados dos bancos de dados NIST e DIPPR. Estes valores estão disponíveis nas Tabelas A.I.7 e A.I.8 no Apêndice I desta dissertação.

Na Figura 4.29 pode ser visto um esquema geral da coluna simulada no exemplo 4.4.

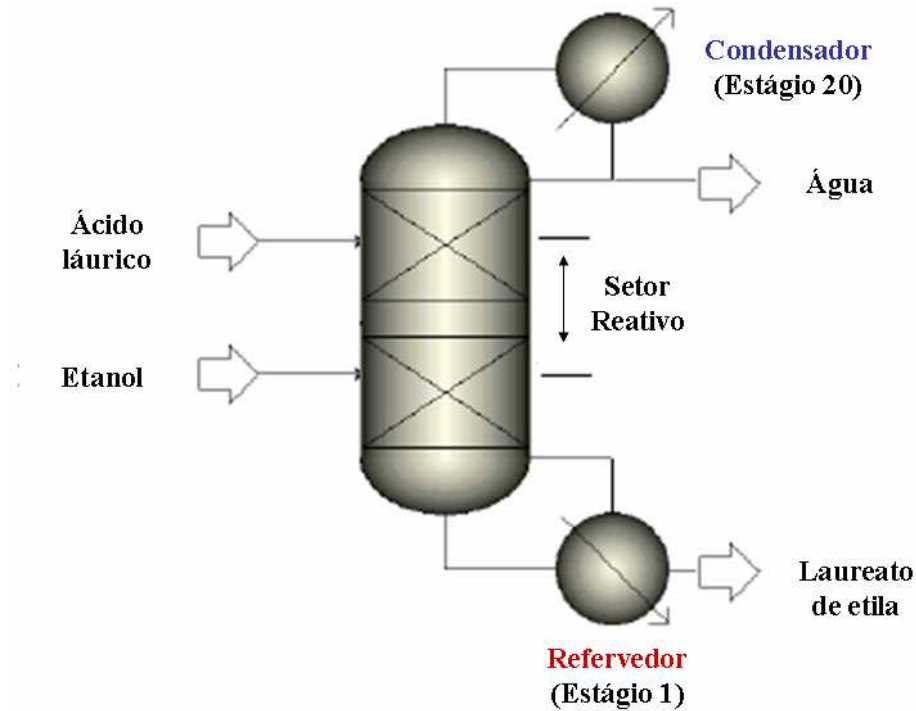


Figura 4.30: Esquema geral do processo de esterificação da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Na resolução deste exemplo, foram necessárias 15 iterações para a convergência do método de Newton-Raphson. Na Figura 4.30 tem-se o comportamento da função resíduo global ao passo de cada iteração pelo método computacional.

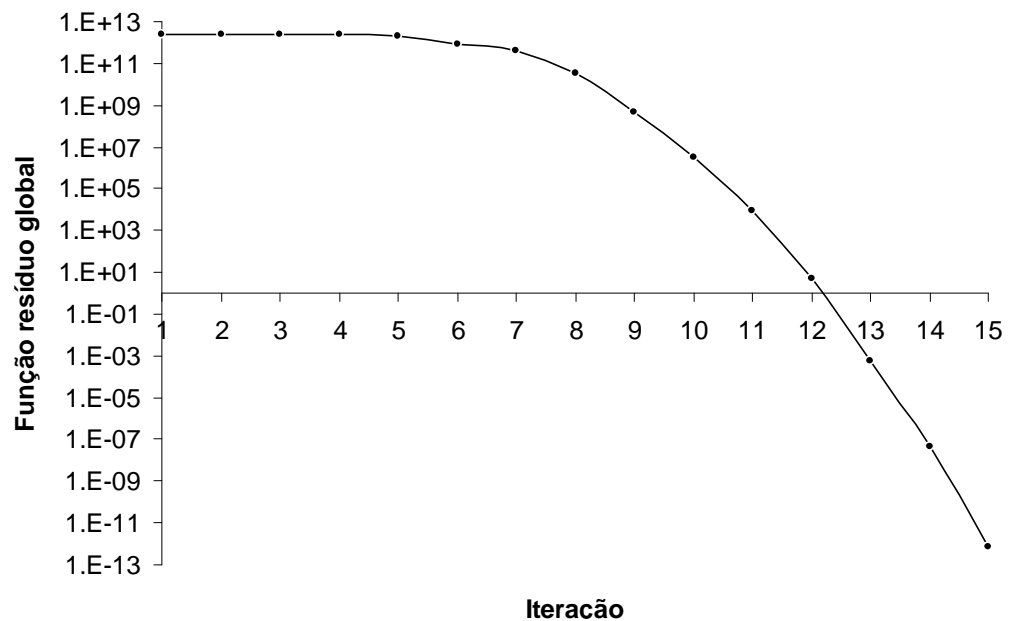


Figura 4.30: Convergência do método numérico para a resolução do exemplo 4.4.

Na Figura 4.31, na seqüência, tem-se o perfil da fração molar na fase líquida para os componentes do exemplo 4.4. Na Figura 4.32 está o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa para este caso.

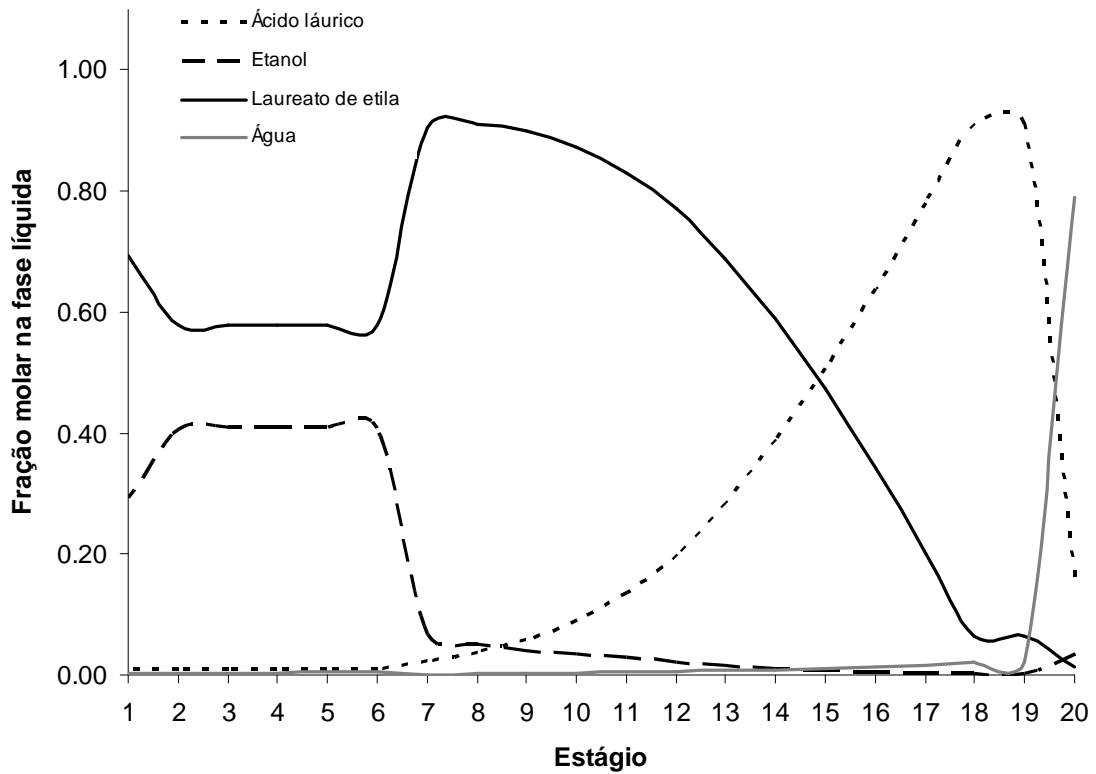


Figura 4.31: Fração molar na fase líquida dos componentes para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

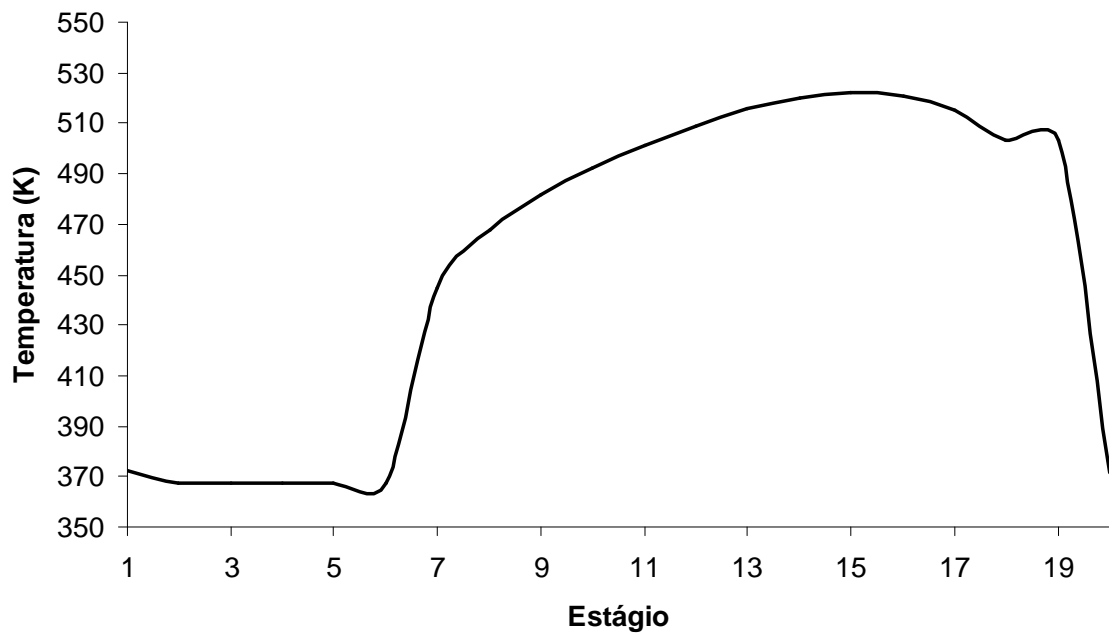


Figura 4.32: Perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

Pela Figura 4.31, 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 4.32, 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 4.14, é diretamente proporcional à temperatura.

4.4.1 – 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 refeedor 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 4.33 – 4.36, são apresentadas as superfícies dos perfis de fração molar na fase líquida para o exemplo 4.4, para os componentes ácido láurico, etanol, laureato de etila e água, respectivamente, enquanto que a Figura 4.37 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 refeedor são apresentadas no Apêndice II desta dissertação.

As Figuras 4.38 – 4.41 exibem os resultados dos testes de sensibilidade para a razão de refluxo, número de estágios, carga térmica no refeedor e massa de catalisador na zona reativa para a conversão do processo em termos do consumo do ácido láurico. A Figura 4.42 exhibe a superfície de perfis de temperatura gerada pela variação da carga térmica no refeedor.

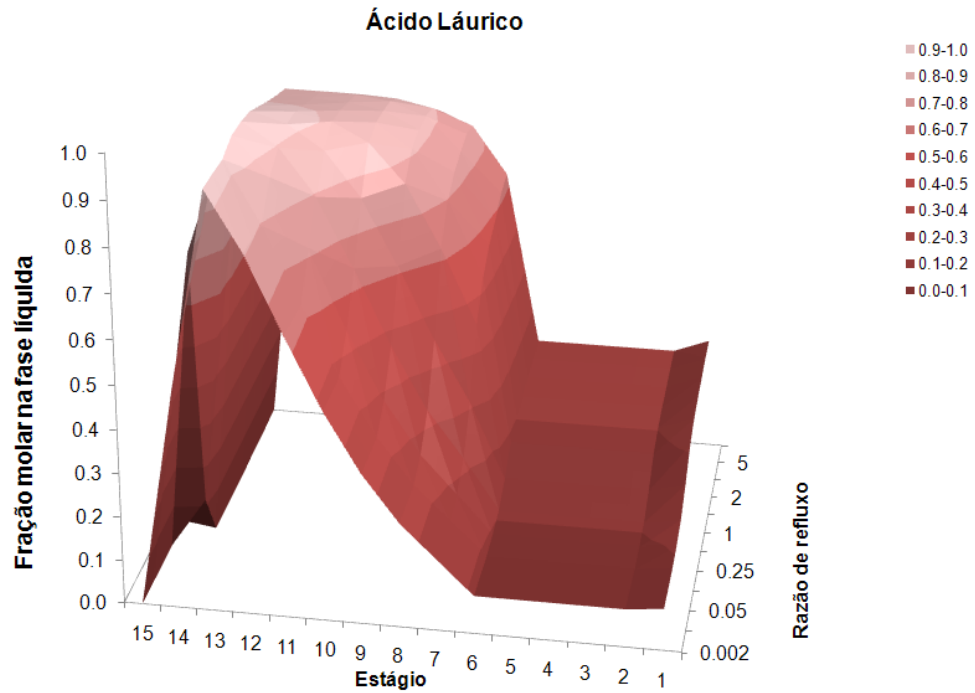


Figura 4.33: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

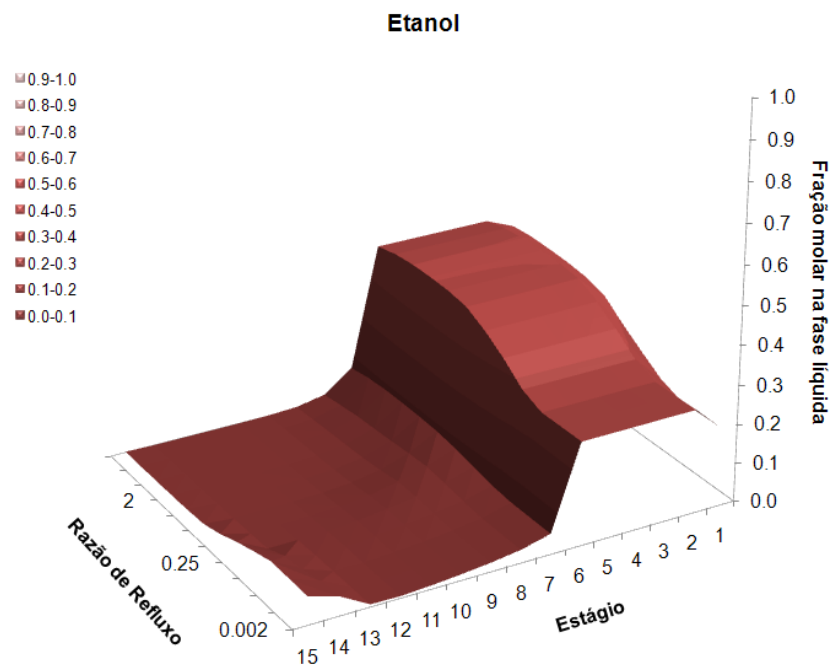


Figura 4.34: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

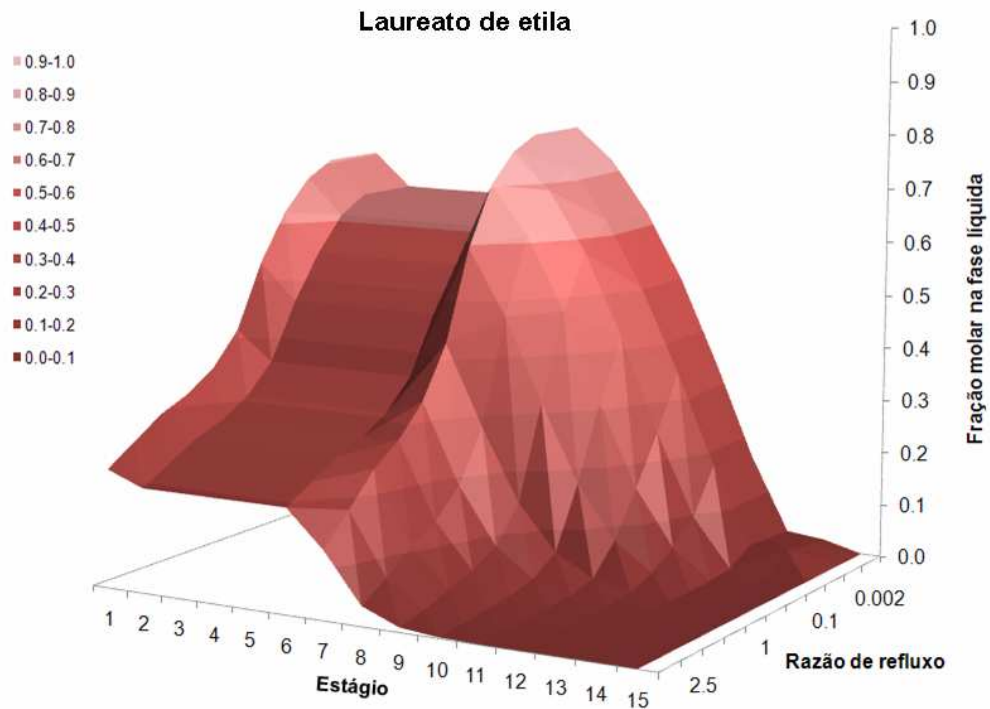


Figura 4.35: Superfície da fração molar na fase líquida de laureato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

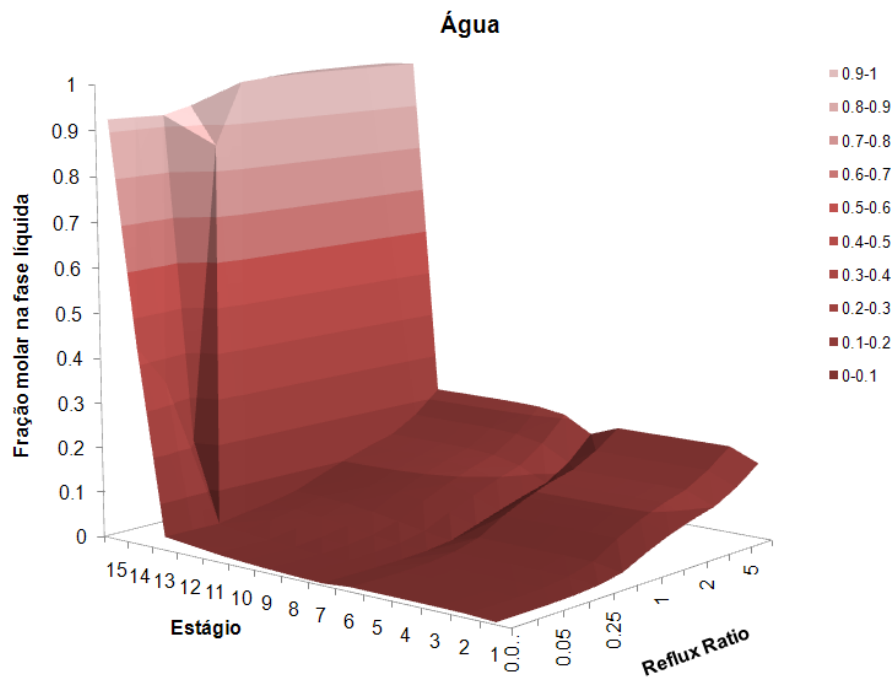


Figura 4.36: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da razão de refluxo.

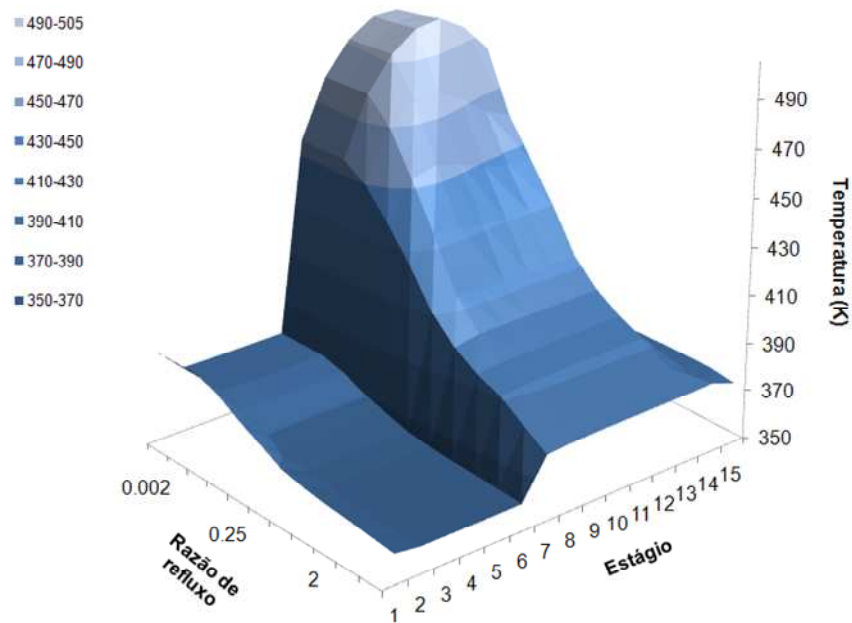


Figura 4.37: Superfície do perfil de temperatura através da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Influência da razão de refluxo.

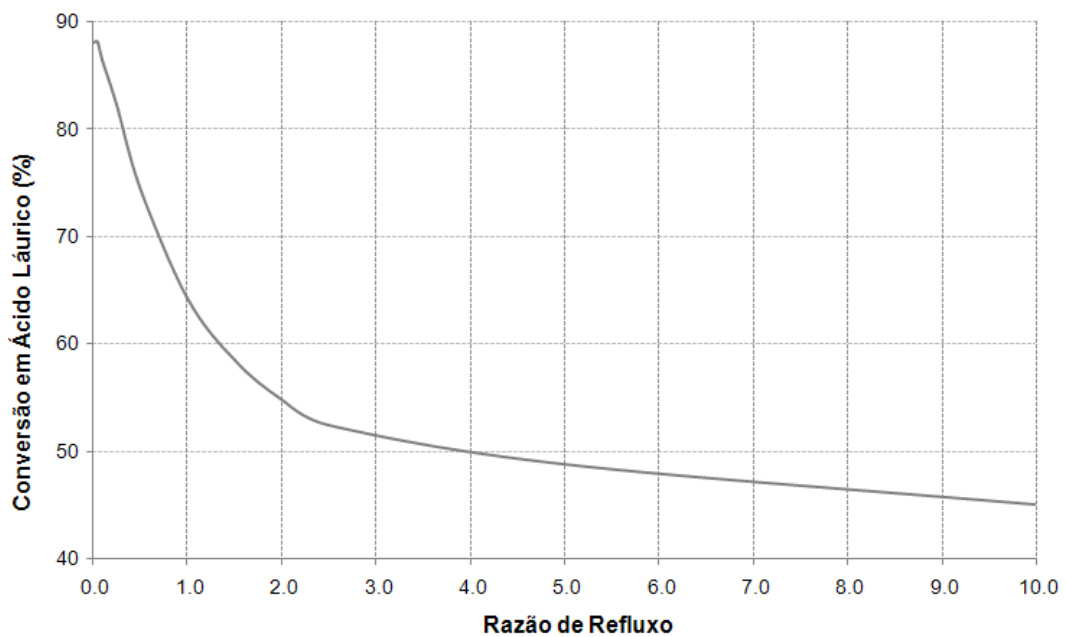


Figura 4.38. Conversão em ácido láurico pela razão de refluxo ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

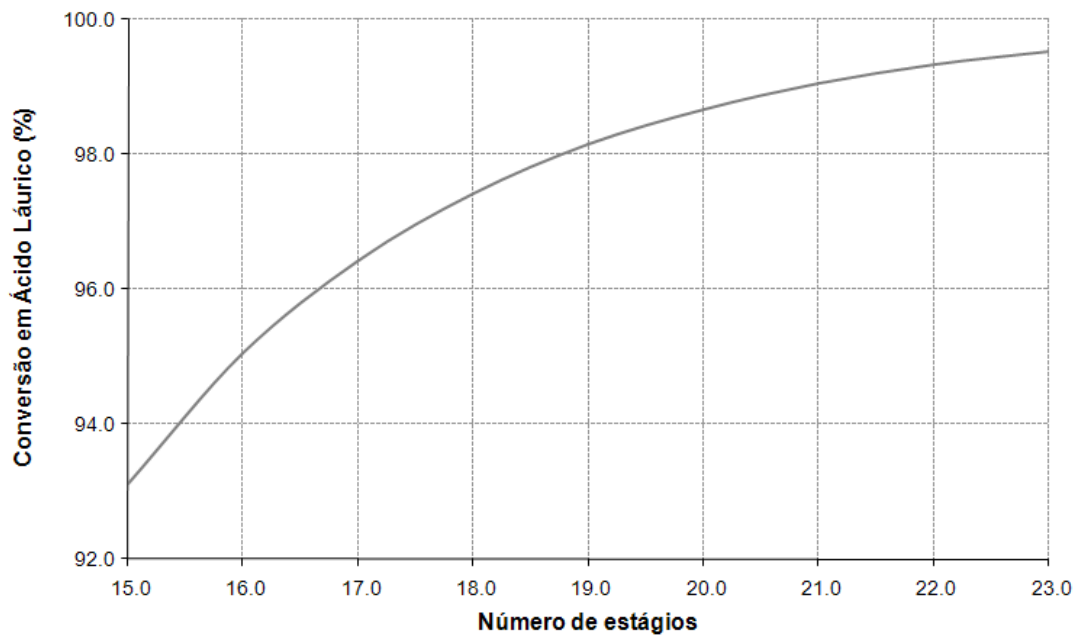


Figura 4.39. Conversão em ácido láurico em função do número de estágios na coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

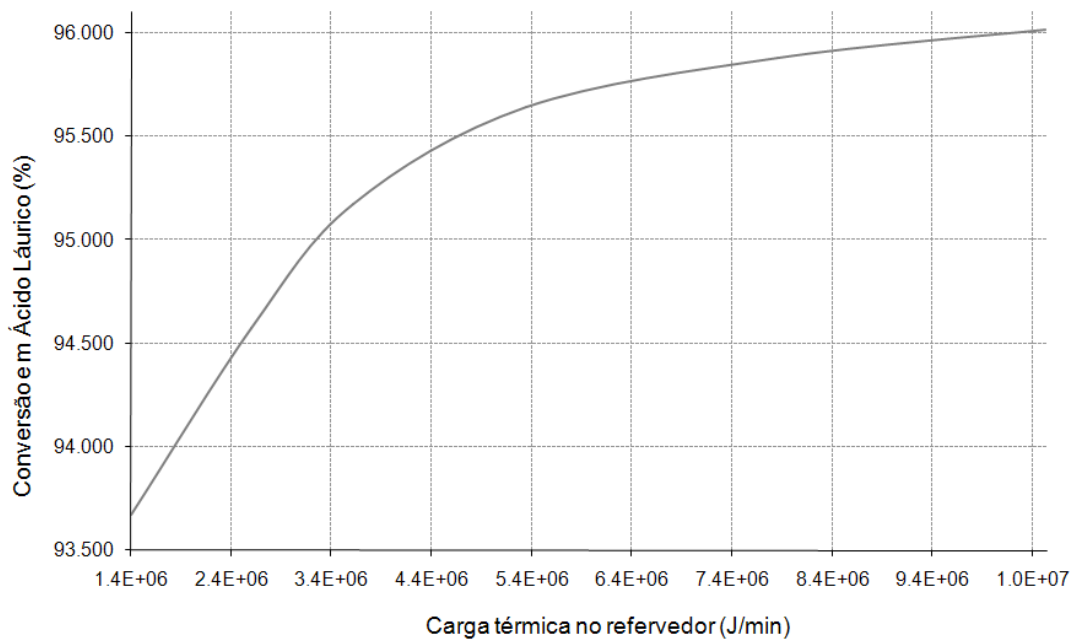


Figura 4.40. Conversão em ácido láurico em função da carga térmica adicionada no refeedor para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

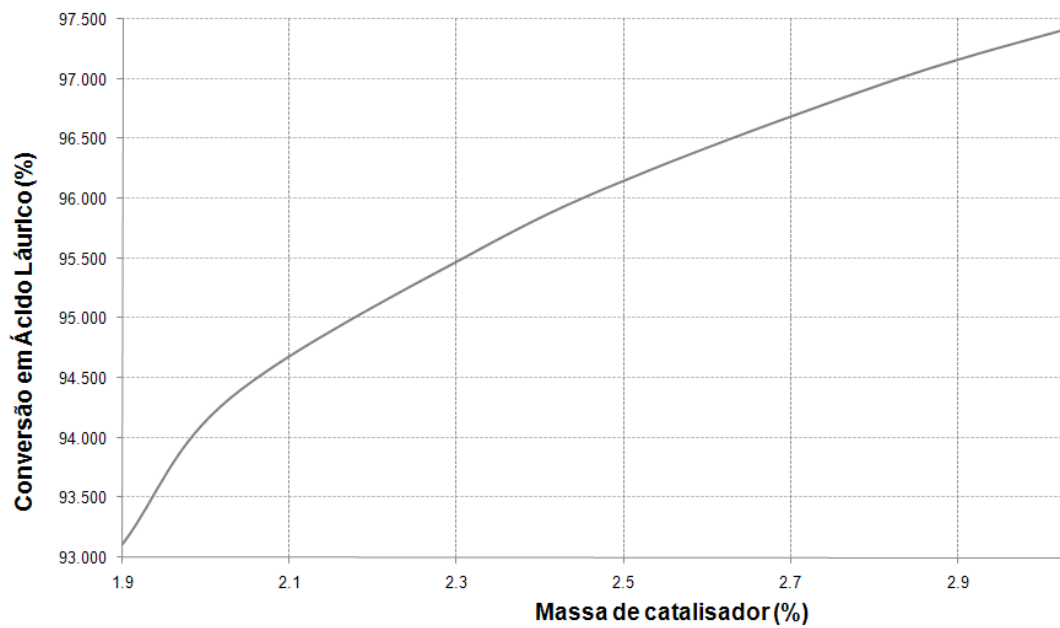


Figura 4.41. Conversão em ácido láurico em função da massa de catalisador percentual adicionada ao setor reativo para a coluna de destilação reativa do exemplo 4.4.

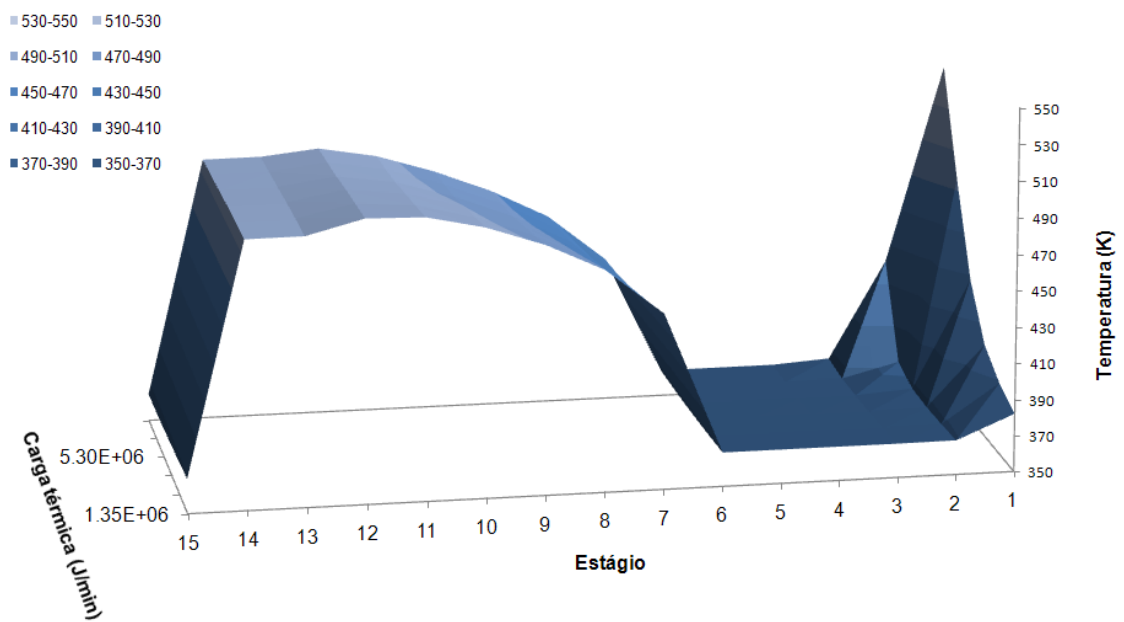


Figura 4.42. Superfície dos perfis de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da carga térmica.

A partir destes resultados apresentados nas Figuras 4.33 – 4.42, podem ser feitas algumas análises a respeito do efeito das variáveis na conversão da reação.

O aumento do valor da razão de refluxo no condensador, a tendência é que haja redução do produto de topo e aumento do produto de fundo. Este fato implica uma maior diferença de temperatura entre topo e fundo, o que é evidenciado na Figura 4.37. 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. 4.15), sendo este fato desfavorável à reação de esterificação.

Pelas Figuras 4.33 – 4.36 nota-se que de modo geral, para menores valores de razão de refluxo, tanto melhor será a operação ao longo da coluna. Na Figura 4.35, observa-se que para valores mais baixos de razão de refluxo são obtidas maiores concentrações de laureato de etila na parte inferior da coluna, sendo este o produto desejado. Além disso, na Figura 4.36, 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 4.39, observa-se que quanto maior o número de estágios, maior a conversão de ácido láurico, como esperado. Com 20 estágios teóricos a conversão em 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 consequência ocorre aumento considerável da conversão (Figura 4.41). 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 4.40 vê-se que além do baixo retorno de conversão em ácido láurico pelo aumento da carga térmica no refeedor, há considerável incremento de temperatura neste equipamento, variando na faixa de 382-531 K aproximadamente. Este aumento de temperatura pode causar a degradação do produto final, como já dito. Logo, não parece recomendável tal procedimento de otimização, sendo mais válida 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 4.4.1, 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.

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, o processo de produção de ésteres de ácidos graxos em colunas de destilação reativa, em estado estacionário, foi simulado utilizando-se um modelo que considera as taxas de reação explicitamente no modelo de cada estágio. Tal processo de produção simulado pode ser utilizado como método alternativo para a produção de biodiesel. Inicialmente, a metodologia empregada neste trabalho foi validada pela da comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho contra aqueles disponíveis na literatura. Nesta comparação, as simulações geradas aqui mostraram grande similaridade com dados de simulações da literatura bem como com dados experimentais. A seguir, casos inéditos da produção de biodiesel em colunas de destilação reativa foram simulados. Nestes casos, análises de sensibilidade de variáveis de projeto e de operação foram executadas. Essas análises sempre buscavam um aumento da conversão do processo em termos do consumo dos ácidos graxos. Uma forma alternativa de operação das colunas de destilação reativa foi calculada simulando uma coluna de absorção reativa. Neste modo de operação, a carga térmica do refeedor é reduzida. Tal modificação pode reduzir os custos fixos e de operação do processo de produção de biodiesel por colunas de destilação reativa.

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 colunas de destilação reativa. 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 destilação reativa. 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.
- 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.

Como propostas para trabalhos futuros são sugeridas as seguintes possibilidades:

- Um dos principais problemas encontrados nas simulações de processos de separação em estágios é a geração de estimativas iniciais próximas o suficiente das soluções para a convergência numérica da metodologia. Dessa forma, sugere-se a utilização de algoritmos como o de subdivisão (CORAZZA *et al.*, 2008) para gerar as estimativas iniciais. Esta implementação pode reduzir consideravelmente o esforço manual necessário para a geração de estimativas iniciais que permitem a convergência do método numérico utilizado.
- Ainda na parte computacional, uma sugestão a ser feita, seria a inserção de modelos de cinética heterogênea no código computacional utilizado neste trabalho.
- A simulação, em estado não estacionário, da coluna de destilação reativa pode ser de fundamental importância para o entendimento dos fenômenos dinâmicos que regem a partida de operação de tal equipamento. Dessa maneira, sugere-se o desenvolvimento de um novo programa para a simulação dinâmica de colunas de destilação reativa.
- Ainda há muitas possibilidades a serem estudadas com respeito à produção de biodiesel em colunas de destilação reativa. Tal fato foi corroborado através da verificação da existência de pouco material bibliográfico sobre o referido tema. 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. Neste sentido, uma possibilidade de seqüência deste trabalho teria como principal objetivo validar em escala de bancada ou piloto os principais resultados obtidos nesta dissertação de mestrado.

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**.

BACKHAUSS, A. A, Apparatus for the manufacture of esters. US1.400.849.20.12, **1921**

BAUR, R. & KRISHNA, R. Hardware selection and design aspects for reactive distillation columns. A case study on synthesis of TAME. *Chemical Engineering and Processing*, v. 41, p.445–462, **2002**.

BAUR, R., TAYLOR, R. & KRISHNA, R. Influence of column hardware on the performance of reactive distillation columns. *Catalysis Today*, v 66, p.225–232, **2001**.

BAUR, R., HIGLER, A., TAYLOR, R. and KRISHNA R. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. *Chemical Engineering Journal*, v. 76, p.33–47, **2000**.

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**.

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. *Comp. & Chem. Eng.*, v.24, p.2457-2472, **2000**.

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**.

CORAZZA, F; CORAZZA, M. L; OLIVEIRA, J. V. Application of a subdivision algorithm for solving nonlinear algebraic systems. *Acta Scientiarum (UEM)*, v. 30, p. 27-38, **2008**.

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

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**.

DOHERTY, M. & MALONE, M. F. *Conceptual design of distillation systems*. McGraw-Hill, New York, USA; **2001**.

FARIA, M. M. Influência das propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta. *Dissertação de Mestrado. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, **2004**.

FREY, T. & STICHLMAIR, J. Reactive azeotropes in kinetically controlled reactive distillation. *Trans. Institution of Chemical Engineers - Part A* 77 (7), p.613–618, **1999**.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng*, v.92, p.405-416, **2001**.

GAZZONI, D. Portal Biodiesel BR. Disponível em <http://www.biodieselbr.com>. Acessado em novembro de 2008.

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**.

GMEHLING, J. & STEINIGEWEG, S. Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. *Ind. and Eng. Chem. Research*, v.42, p.3612-3619, **2003**.

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**.

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**.

HALA, E.; BOULBLIK, T.; FRIED, V. Vapour pressure of pure substances. Amsterdam: *Elsevier Physical Sciences Data*, v.17, p.972. **1984**.

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**.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. *Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering*. John Wiley & Sons, New York, p.742, **1981**.

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**.

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

KISS, A. A.; OMOTA, F.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Topics in Catalysis*, v.40, p.141-150, **2006**.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*; AOCS Press: Champaign, IL, USA, **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**.

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**.

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**.

MAGNOLI, D. História da Paz, p.448. Editora Contexto, São Paulo, **2008**.

MALONE, M. F & DOHERTY, M. F. Reactive Distillation. *Ind. and Eng. Chem. Research.*, v.39, p.3953–3957, **2000**.

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

MINUANO C. Combustíveis. Da madeira ao biocombustível. Disponível em <http://historia.abril.com.br>. Acessado em outubro de 2009.

MME – EPE (Empresa de Pesquisa Energética / Ministério de Minas e Energia). Disponível em <http://www.epe.gov.br>. Acessado em abril de 2009.

MUNFORD, J. R. Patente N° GB2447905-A, **2008**.

NARCISO, N. A regulação e o desenvolvimento da Indústria dos biocombustíveis no Brasil. Disponível em <http://www.anp.gor.br/doc/palestras>. Acessado em 10 março de 2009.

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

PORTAL ANP (Agência Nacional de Petróleo). Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acessado em maio de 2009.

PORTAL BIODIESELBR. Disponível em <http://www.biodieselbr.com>. Acessado em outubro de 2009.

PORTAL BIODIESEL.GOV. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/>. Acessado em maio de 2009.

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

PORTAL PETROBRÁS. Disponível em <http://www2.petrobras.com.br>. Acessado em setembro de 2009.

PORTAL WOLKSWAGEN. Disponível em <http://www.vwtrucksandbuses.com>. Acessado em outubro de 2009.

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], vol.32, n.3, p.793-808, **2009**.

RATHMANN, R.; BENEDETTI O.; PLÁ, J. A. & PADULA, A. D. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?, **2005**.

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

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**.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 5th Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, **2000**.

STANKIEWICZ, A. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, v.42, p.137–144, **2003**.

STANKIEWICZ, A. & MOULINJIN, J. Process intensification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.41 (8), p.1920–1924, **2002**.

SUBAWALLA, H. & FAIR, J. Design guidelines for solid-catalyzed reactive distillation systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.38 (10), p.3696–3709, **1999**.

SUNDMACHER, K. & HOFFMAN, U. Multiple reactions in catalytic distillation processes for the Production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation. *Chemical Engineering Science* 54, p.2839–2847, **1999**.

SZYBIST, J. P.; KIRBY, S. R.; BOEHMAN, A. L. NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel, *Energy & Fuels*, v.19, p.1484–1492, **2005**.

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**.

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**.

VARMA, M. N.; MADRAS, G. Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 1–6, **2007**.

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(6), p.933-939, **2000**.

ZHANG, Y.; BOEHMAN, A. L. Impact of Biodiesel on NO_x Emissions in a Common Rail Direct Injection Diesel Engine, *Energy & Fuels*, v.21, p.2003-2012, **2007**.

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 (cm³/gmol)(CHIN *et al.*, 2006) para os componentes do exemplo 4.1.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			C _{p,i} ^L	V _j ^{II}
	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_{ij} – cal/gmol) para o modelo UNIQUAC empregados na simulação do exemplo 4.1 (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 _{ij}		
B ₁₁ = 0,000	B ₁₂ = 186,877	B ₁₃ = 299,386
B ₂₁ = - 596,576	B ₂₂ = 0,000	B ₂₃ = 273,573
B ₃₁ = -1202,630	B ₃₂ = - 328,612	B ₃₃ = 0,000
B ₄₁ = - 761,120	B ₄₂ = - 831,374	B ₄₃ = -830,427
		B ₁₄ = - 118,650
		B ₂₄ = -1557,040
		B ₃₄ = -2962,160
		B ₄₄ = 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) (cm^3/gmol) para os componentes do exemplo 4.2.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			$C_{p,i}^L$	V_j^{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.

Subgrupos	CH ₃	CH ₂	MeOH	H ₂ O	CH ₂ 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 ₃	0,000	0,000	2409,400	1391,300	98,656	-680,900
CH ₂	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 ₂ O	-17,253	-17,253	-774,500	0,000	-675,500	274,370
CH ₂ 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 ₃	0,000	0,000	-3,010	-3,615	1,929	4,019
CH ₂	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 ₂ O	0,839	0,839	3,872	0,000	3,609	-0,586
CH ₂ 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 ₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	-0,0031	-0,00697
CH ₂	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 ₂ O	0,0009	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₂ 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^3/gmol) para os componentes do exemplo 4.3.

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 4.3.

Subgrupos	CH ₃	CH ₂	CH	MeOH	H ₂ O	CH ₂ 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 ₃	0,000	0,000	0,000	2409,400	1391,300	98,656	1182,200
CH ₂	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 ₂ O	-17,253	-17,253	-17,253	-774,500	0,000	-675,500	-1795,200
CH ₂ 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 ₃	0,000	0,000	0,000	-3,009	-3,616	1,929	-3,265
CH ₂	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 ₂ O	0,839	0,839	0,839	3,872	0,000	3,609	12,708
CH ₂ 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 ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	-0,003	0,009
CH ₂	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 ₂ O	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	-0,015
CH ₂ 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) (cm^3/gmol) para os componentes do exemplo 4.4.

Componente (i)	Parâmetros de Antoine			$C_{p,i}^L$	V_j^{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 Laureato(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 4.4.

Subgrupos	CH ₃	CH ₂	OH	H ₂ O	COOH	CH ₂ 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 ₃	0,000	0,000	2777,000	1391,300	1182,200	98,656
CH ₂	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 ₂ 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 ₂ COO	632,220	632,220	310,400	322,300	59,594	0,000
	b_{mn}					
CH ₃	0,000	0,000	-4,674	-3,615	-3,265	1,929
CH ₂	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 ₂ 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 ₂ COO	-3,391	-3,391	1,538	-1,305	-0,712	0,000
	c_{mn} (K^{-1})					
CH ₃	0,0000	0,0000	0,0016	0,0011	0,0092	-0,0031
CH ₂	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 ₂ 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 ₂ 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 DO EXEMPLO 4.4.**

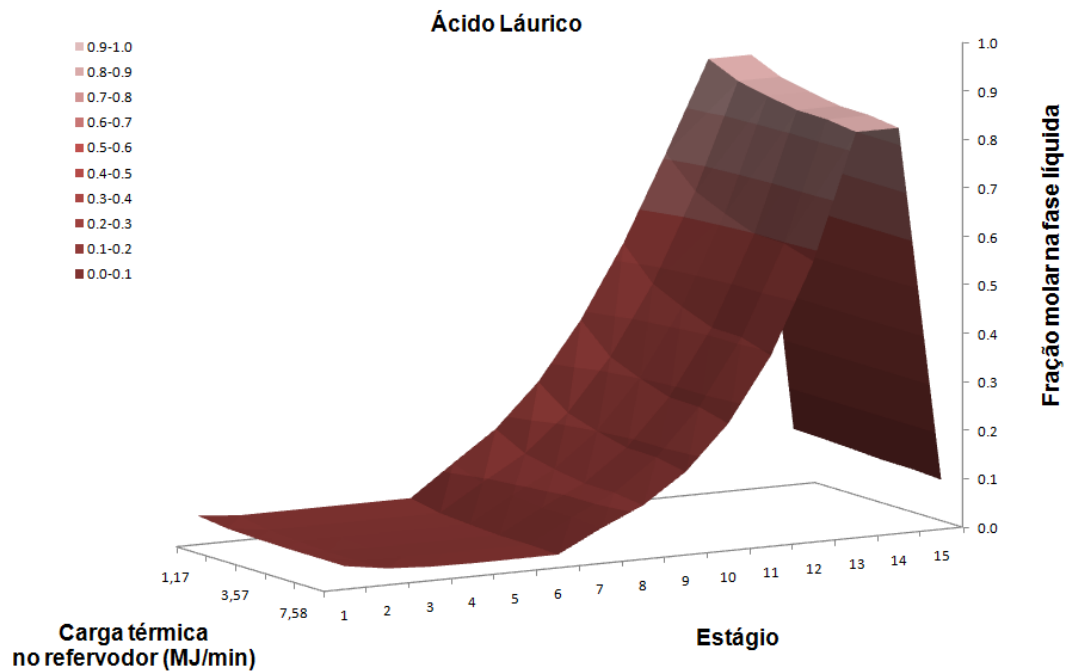


Figura A.II.1: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da Carga térmica no refeedor.

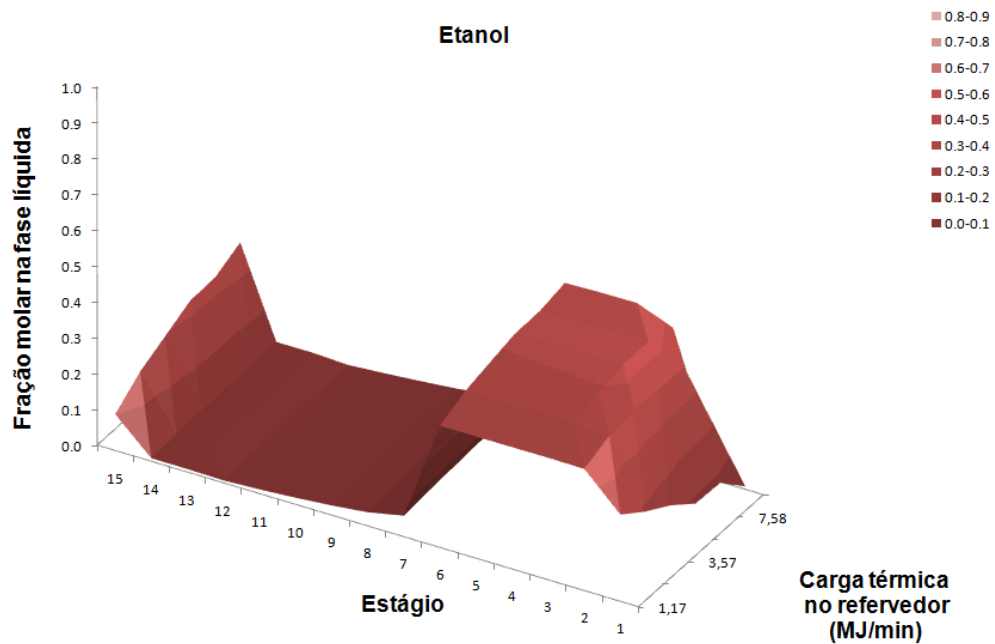


Figura A.II.2: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da Carga térmica no refeedor.

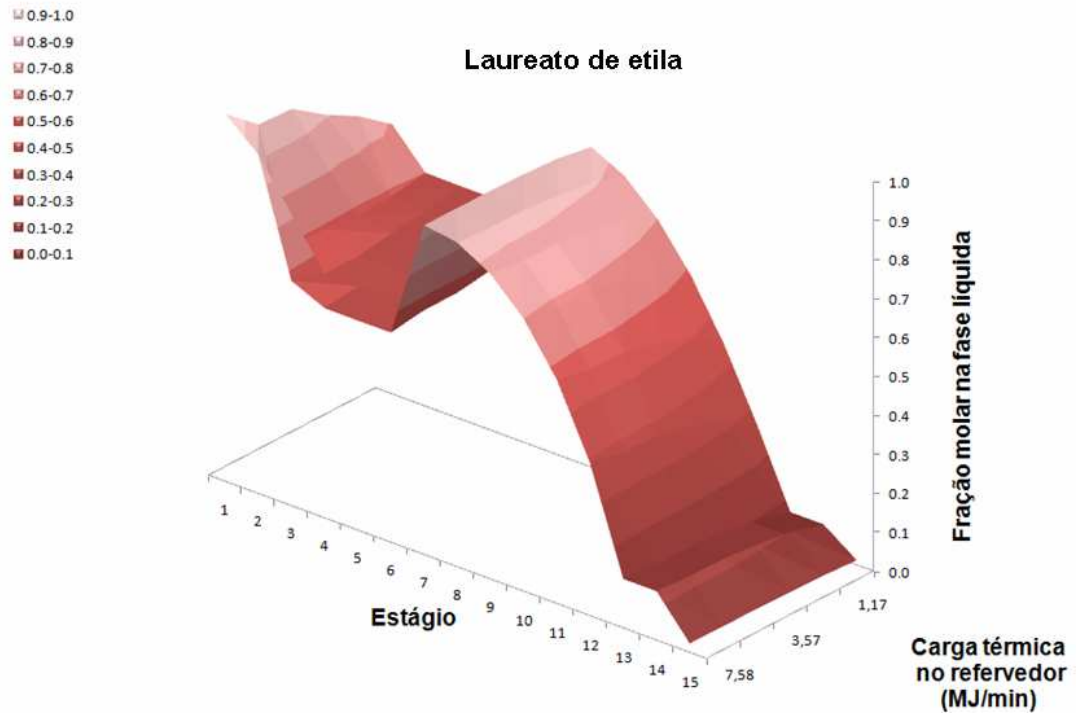


Figura A.II.3: Superfície da fração molar na fase líquida de laureato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da Carga térmica no refeedor.

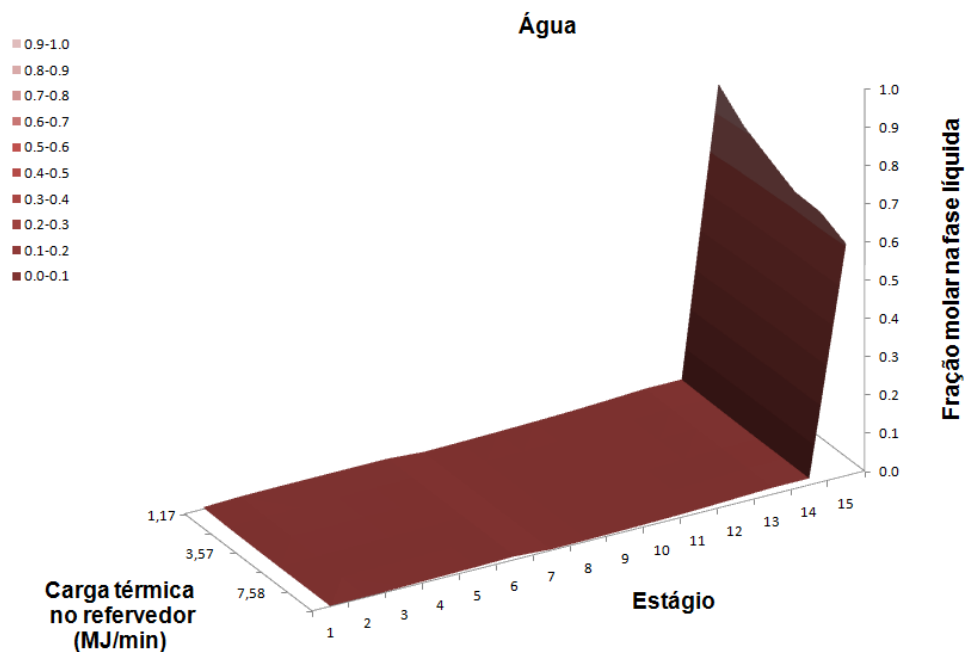


Figura A.II.4: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da Carga térmica no refeedor.

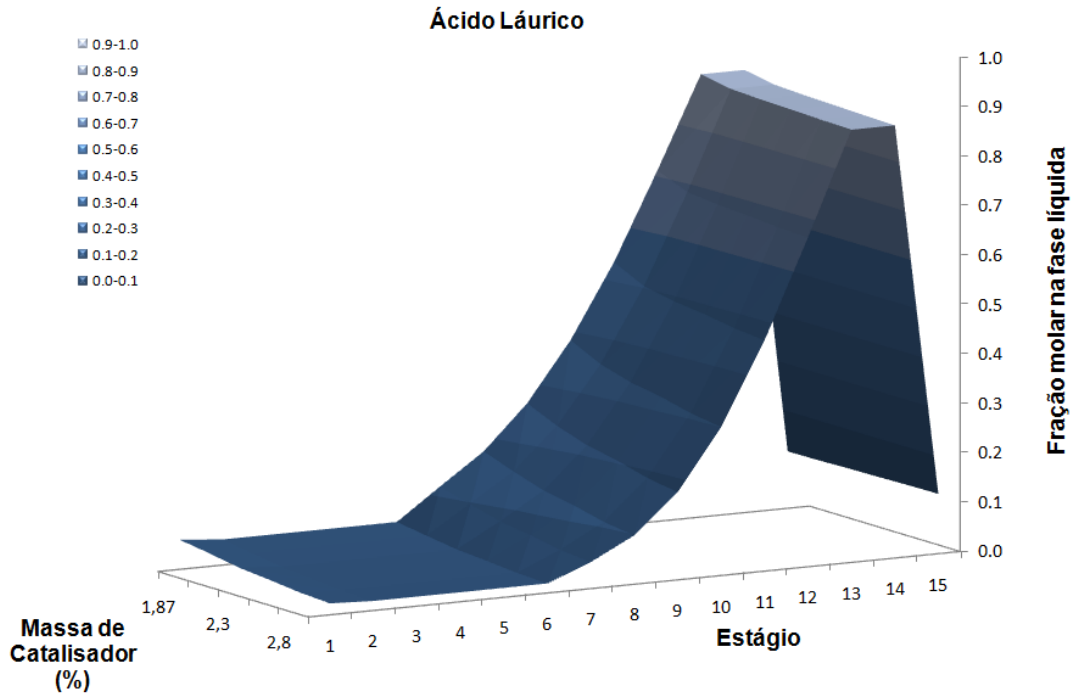


Figura A.II.5: Superfície da fração molar na fase líquida de ácido láurico (1) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da massa de catalisador.

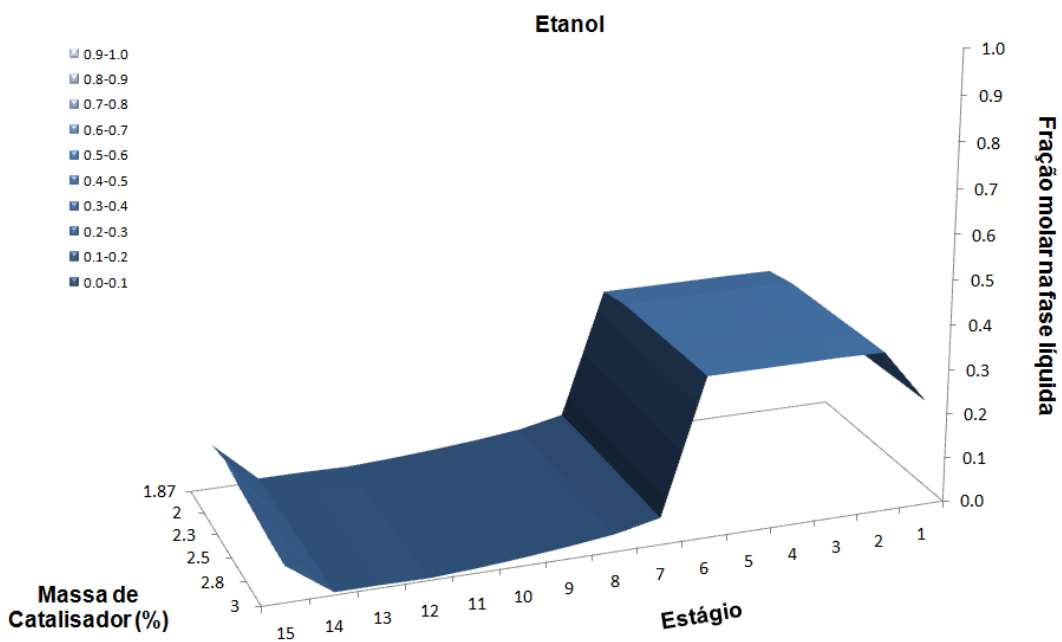


Figura A.II.6: Superfície da fração molar na fase líquida de etanol (2) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da massa de catalisador.

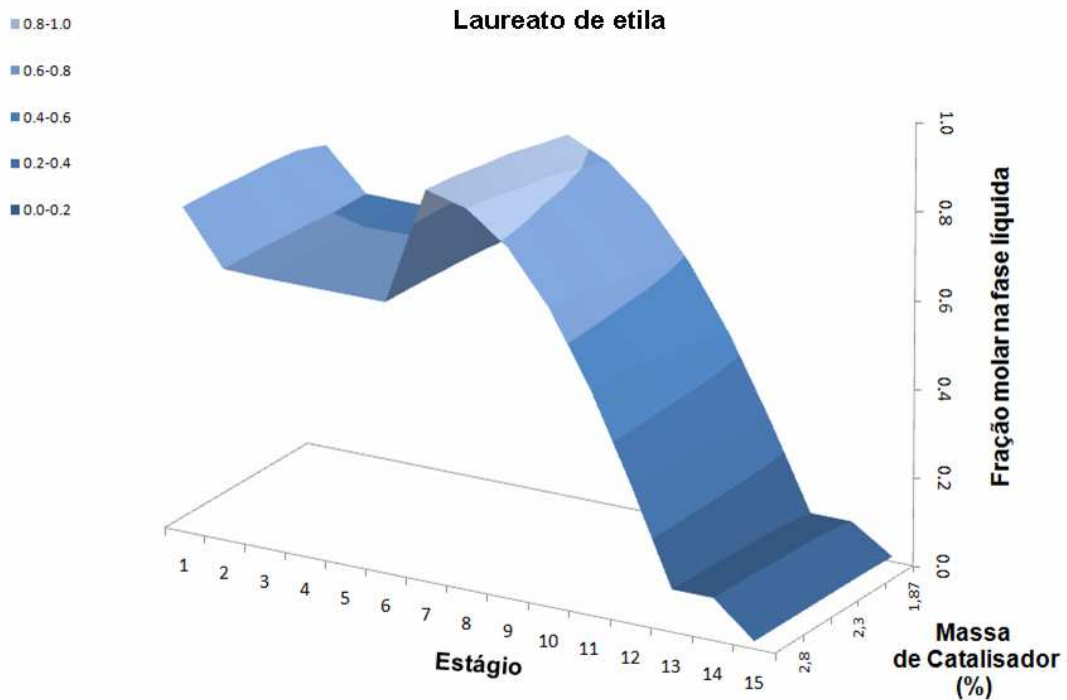


Figura A.II.7: Superfície da fração molar na fase líquida de laureato de etila (3) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da massa de catalisador.

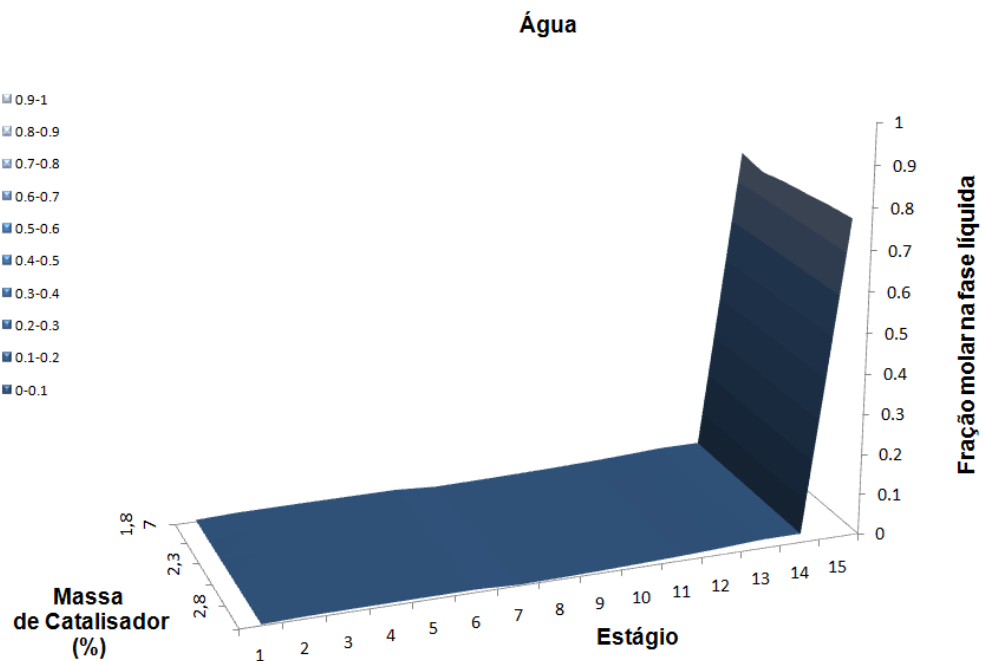


Figura A.II.8: Superfície da fração molar na fase líquida de água (4) ao longo da coluna de destilação reativa do exemplo 4.4. Efeito da massa de catalisador.