



SÍNTESE DO SISTEMA DE REATORES APLICADO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alan Barbagelata El-Assad
Pedro Santiago
Rachel Duarte da Silva Ladeira

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.
Ana Mehl, D. Sc.

Dezembro de 2011

SÍNTESE DO SISTEMA DE REATORES APLICADO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alan Barbagelata El-Assad
Pedro Santiago
Rachel Duarte da Silva Ladeira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Rafaella Magliano Balbi de Faria, M.Sc.

Carlos Eduardo Fontes, D. Sc.

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini
Pessoa, D. Sc.

Ana Mehl, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2011

El-Assad, Alan Barbagelata; Santiago, Pedro; Ladeira, Rachel Duarte da Silva.

Síntese do sistema de reatores aplicado à Produção de biodiesel/Alan Barbagelata El-Assad, Pedro Santiago, Rachel Duarte da Silva Ladeira - Rio de Janeiro: UFRJ, EQ, 2011.

vii, 93 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Ana Mehl.

1. Síntese de reatores. 2. Biodiesel. 3. Otimização. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc. e Ana Mehl, D. Sc.. I. Síntese do sistema de reatores aplicado à produção de biodiesel

A todos que nos ajudaram a chegar até aqui.

“O homem é do tamanho do seu sonho”
(Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

Aos nossos orientadores Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Ana Mehl que cumpriram seu papel, facilitando o nosso trabalho e tornando-o mais interessante.

Aos nossos familiares, amigos, namorada e namorado pelo incentivo, convivência e imenso apoio durante o período da faculdade.

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela estrutura e excelente formação acadêmica oferecidas.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SÍNTESE DO SISTEMA DE REATORES APLICADO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alan Barbagelata El-Assad
Pedro Santiago
Rachel Duarte da Silva Ladeira

Dezembro, 2011

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.
Ana Mehl, D. Sc.

Tendo em vista o cenário de crescimento da utilização de biodiesel no Brasil e no mundo, fica evidente a importância de estudos mais aprofundados em relação aos seus processos de produção.

A definição da rede de reatores a ser utilizada é o primeiro passo na formulação do fluxograma básico e influencia fortemente os resultados do processo, de modo que a consideração das possíveis redes tem efeito dominante para o aperfeiçoamento do mesmo. O presente trabalho busca resolver o problema de síntese do sistema de reatores para o caso da produção de biodiesel via rota alcalina, utilizando metanol e óleo de soja como reagentes. Para tal, é proposto um método que consiste na aplicação de heurísticas visando a redução do número de fluxogramas possíveis e que devem ser otimizados. Após a escolha da função objetivo adequada, o processamento numérico é realizado com auxílio do *software MATLAB®*. O método é inicialmente aplicado à cinética de Trambouze e os resultados obtidos são comparados com os disponíveis na literatura. Em seguida o método é aplicado à produção de Biodiesel e os dados obtidos são analisados.

Índice

Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Biodiesel	5
II.1 Matérias Primas	5
II.2 Metanol x Etanol	8
II.3 Rotas Tecnológicas para produção de biodiesel.....	10
Capítulo III - Síntese do Sistema de Reatores.....	11
III.1 Superestrutura da Rede de Reatores.....	13
III.2 Métodos para a Síntese do Sistema de Reatores.....	16
III.2.1 Síntese de Processos por Via Heurística	17
III.2.2 Métodos de otimização:	19
III.2.3 Técnica da região acessível (RA):.....	24
III.3 Metodologia Proposta no Presente Projeto	25
Capítulo IV – Aplicação da Metodologia Proposta à Reação de Trambouze	30
IV.1 Comparação da Metodologia com a Literatura.....	30
IV.2 Aplicação para Diferentes Funções Objetivo	33
Capítulo V - Síntese do Sistema de Reatores para produção de biodiesel via rota alcalina	41
V.1 Escolha da rota cinética para areação.....	41
V.2 Definição de Parâmetros do Projeto	45
V.2.1 Capacidade de produção.....	45
V.2.2 Variáveis a serem otimizadas	46
V.2.3 Função Objetivo	47
V.2.4 Critérios de Volume máximo.....	49
V.3 Aplicação do Método e Resultados	50
V.3.1 Aplicação do método para a Função Objetivo Seletividade	50
V.3.2 Aplicação do método para as outras funções objetivo	54
Capítulo VI - Conclusões	57
Referências Bibliográficas	58
Apêndice A1 – Rotinas em Matlab para a reação de Trambouze	61
Apêndice A2 – Rotinas em Matlab para a produção de Biodiesel	80

Capítulo I - Introdução

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia (FERRARI et al., 2005).

Os óleos vegetais aparecem como uma fonte alternativa de combustível, o seu uso direto em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Em 1900, Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001 e DEMIRBAS, 2003).

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Combustível líquido, o biodiesel é produzido através de fontes renováveis como óleos vegetais diversos (mamona, dendê, soja, girassol, amendoim, algodão etc), gorduras animais e óleos e gorduras residuais. Ele consiste em ésteres alquila de ácidos carboxílicos de cadeia longa e é tipicamente produzido pela reação química de transesterificação. A reação, que é a separação da glicerina do óleo de origem vegetal, se resume em fazer reagir o óleo e um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol), na presença de um catalisador. Como principal co-produto do processo obtém-se o glicerol, que tem alto valor agregado e diversas aplicações na indústria química.

A reação de transesterificação (Figura 1) é uma reação química entre um éster (RCOOR') e um álcool ($\text{R}''\text{OH}$) da qual resulta um novo éster (RCOOR'') e um novo álcool ($\text{R}'\text{OH}$).

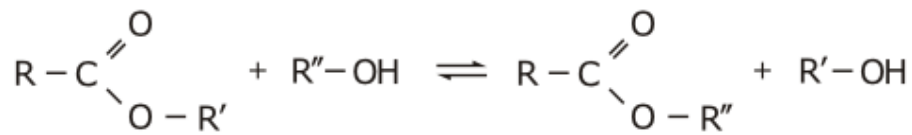


Figura 1: Reação de transesterificação

Para exemplificar a reação para a produção de biodiesel (Figura 2) podemos utilizar o óleo vegetal que reage com um álcool na presença de um catalisador (que pode ser ácido, básico ou enzimático):

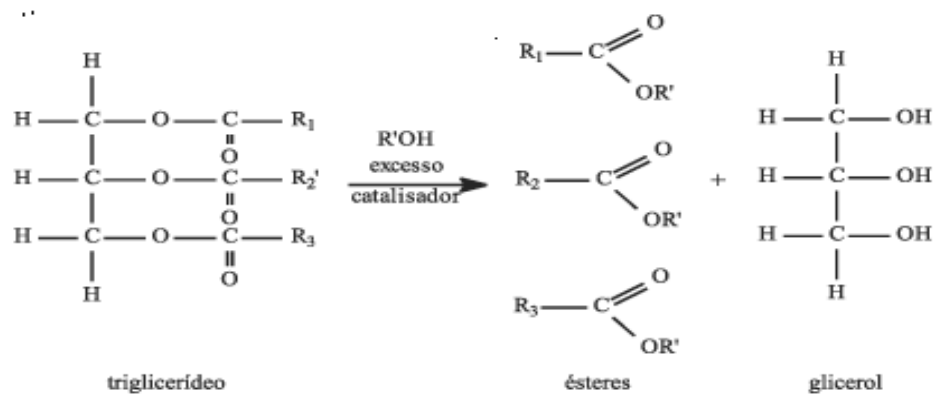


Figura 2: Reação de produção de Biodiesel a partir de óleo vegetal

O biodiesel é utilizado nos motores diesel padrão e sendo assim é um substituto ao óleo diesel convencional. Ele pode ser usado puro ou misturado em qualquer concentração com o diesel derivado do petróleo.

Em diversos países, esta mistura é feita, principalmente para utilização no mercado de combustíveis automotivos. Por isso, adotou-se mundialmente uma nomenclatura para designar a mistura diesel-biodiesel: utiliza-se a letra B (de *blend*) sucedida pela percentagem em volume do biodiesel na mistura. Assim, um diesel B5 contém 5% em volume de biodiesel e assim sucessivamente, até o B100 que denota o biodiesel puro. As misturas mais usuais são as de porcentagem volumétrica entre 5% e 20%.

A aplicação do biodiesel vem aumentando nos últimos anos no mundo todo. Além de ser uma fonte de energia renovável, o biodiesel possui um teor de enxofre nulo ou quase nulo, tratando-se, portanto de uma energia limpa, menos poluente. O seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono, de hidrocarbonetos não queimados e compostos de enxofre, o que contribui muito para a redução da poluição atmosférica. Além disso, sua mistura em até 20% com diesel não exige nenhuma modificação nos motores de veículos já existentes que operam com o diesel. Por estes motivos há políticas de governos do mundo todo que incentivam a mistura do diesel com o biodiesel em determinadas proporções.

No Brasil há o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, mais conhecido como Programa Biodiesel, um projeto do governo brasileiro que promove a mistura de combustíveis renováveis com combustíveis fósseis. Suas diretrizes são: A implantação de um programa sustentável, que promova inclusão social; a garantia de preços competitivos, qualidade e suprimento e a produção do biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas. A Lei nº 11.097, já citada anteriormente, estabelece que um percentual mínimo de biodiesel deve ser obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel que será disponibilizado ao consumidor, em todo o território nacional. O percentual obrigatório seria de 2% a partir de 2008 e de 5% após oito anos de publicação da lei. No entanto, o Biodiesel B5 já passou a ser instituído no Brasil em janeiro de 2010.

O uso da mistura B2 no mercado nacional representa um volume de aproximadamente 840 milhões de litros anuais de biodiesel e para a mistura B5 calcula-se o volume de 2,6 bilhões de litros de biodiesel por ano.

Tendo em vista este cenário de crescimento da utilização de biodiesel no Brasil, fica evidente a importância de estudos mais aprofundados em relação aos seus processos de produção.

De maneira geral, o sistema de reação é a base da maioria dos processos químicos e a partir dele determina-se os processos subseqüentes, como por exemplo o sistema de separação. A escolha do sistema de reação tem influência definitiva sobre o fluxograma final do processo, sendo, portanto crucial para a maximização do lucro. Na produção de biodiesel não é diferente; dentre todas as

etapas envolvidas, a de reação é a mais importante no ponto de vista econômico, uma vez que é durante a reação que a matéria prima é transformada no produto.

O objetivo deste trabalho é a proposição e aplicação de um método de síntese do sistema de reatores na produção de biodiesel, baseado em métodos de síntese já existentes e nas condições específicas do processo em questão, visando sua otimização.

Mais especificamente, o presente trabalho busca resolver o problema de síntese do sistema de reatores para o caso da produção de biodiesel via rota alcalina, utilizando metanol e óleo de soja como reagentes. O método consiste, primeiramente, numa redução do problema de síntese através do uso de regras heurísticas. Em seguida, os fluxogramas possíveis são otimizados de acordo com as funções objetivo propostas. O método é inicialmente aplicado à cinética de Trambouze e os resultados obtidos são comparados com a literatura. Em seguida o método é aplicado à produção de Biodiesel e os dados obtidos são analisados.

No capítulo II é feita uma breve apresentação sobre o Biodiesel e suas matérias primas, os processos de produção mais utilizados são citados e é feita uma comparação entre o uso metanol e o uso de etanol como reagente. Em seguida, os métodos atualmente usados para a síntese de sistemas de reatores são apresentados e descritos e a metodologia proposta no presente trabalho é apresentada. A aplicação desta metodologia é feita à reação de Trambouze no Capítulo IV e é feita também uma posterior comparação entre os resultados obtidos através dessa metodologia e os resultados existentes na literatura. No capítulo V, são feitas algumas considerações necessárias para que a metodologia proposta possa ser aplicada ao processo de produção de Biodiesel e, por último são apresentados os resultados obtidos. Finalmente, as Conclusões e Sugestões para futuros trabalhos são apresentados no capítulo VI.

Capítulo II - Biodiesel

Dentre as diversas vantagens na utilização do biodiesel em relação ao diesel comum, podemos citar: redução das emissões de poluentes, grande redução de monóxido de carbono (CO), redução significativa de hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos, grande redução de fumaça preta, redução da mutagenicidade pela eliminação dos compostos aromáticos; como os teores de enxofre e de aromáticos são praticamente nulos, permite ampliar a vida útil do catalisador do sistema de escapamento de automóveis; melhora a lubricidade do motor, apresentando número de etano mais elevado que o diesel; é biodegradável, combustível renovável; apresenta diversificação da matriz energética, melhoria da logística de transporte, tendo pontos de combustão e fulgor apropriados (mais seguro para manipular) e não é tóxico.

II.1 Matérias Primas

Os alcoóis e as fontes de triglicerídeos são as principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Dentre as fontes de triglicerídeos podemos citar os óleos vegetais, a gordura animal, os óleos e as gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos.

São muitas as fontes que podem ser utilizadas para extração de óleo vegetal. Segundo DEMIRBAS (2002), há mais de 350 tipos de grãos dos quais se o óleo pode ser extraído.

Algumas dessas fontes, consideradas como clássicas são: Soja, bagaço de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, gergelim e milho.

Outras fontes são consideradas como exóticas, com baixo domínio tecnológico ou com extração extrativista, são elas: amêndoa do coco da praia, caroço de oiticica, óleos de andiroba, pinhão, macaúba, Babaçu, Moringa e Pequi.

A Figura 3 apresenta a distribuição das matérias primas utilizadas para produção de Biodiesel no Brasil em 2011 assim como a Figura 4 apresenta a sua distribuição no território nacional:

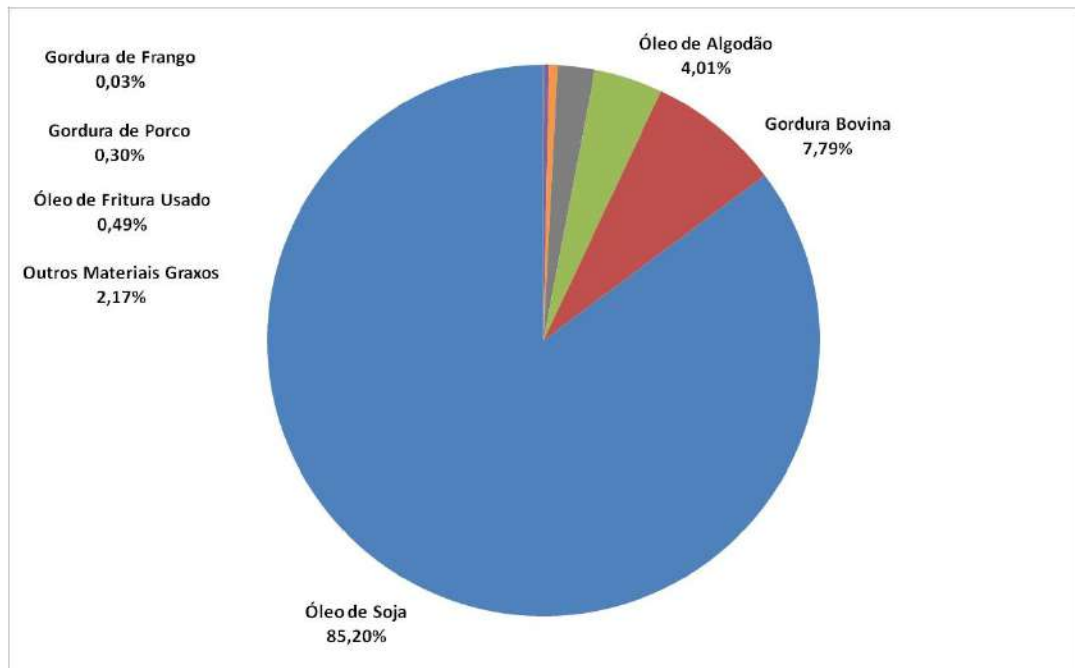


Figura 3: Distribuição das matérias primas na produção de Biodiesel no Brasil
Fonte: BOLETIM MENSAL DE BIODIESEL, ANP SETEMBRO DE 2011

Entre as gorduras animais com potencial para produção de biodiesel, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, gordura de frango entre outros. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima.

O Brasil, devido à sua grande extensão territorial e sua ampla biodiversidade, apresenta uma grande variedade de oleaginosas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel. Apesar desse fato, a soja é a matéria prima predominante nos processos de produção do Biodiesel brasileiros. O Brasil está entre os maiores produtores de soja do mundo, juntamente com os Estados Unidos, a Argentina e a China e tem uma indústria de processamento de soja bem desenvolvida.

Atualmente, cerca de 80% da produção nacional de Biodiesel tem a soja como matéria-prima, sendo a produção restante proveniente de sebo bovino e algodão (FOLHA DE S. PAULO, 2009). Isso ocorre porque, apesar de existirem outros grãos com grande potencial para produção de biodiesel, o desenvolvimento tecnológico para cada um deles varia muito e conseqüentemente, a produtividade para alguns desses tipos de oleaginosas ainda é relativamente baixa.

Atlas do Biodiesel - Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais
Biodiesel Atlas - Brazil's potential for production and consumption of vegetable fuel



Figura 4: Distribuição das Matérias Primas ao longo do Território Brasileiro
 Fonte: <http://www.biodieselbr.com/>

II.2 Metanol x Etanol

Como citado anteriormente, o processo de produção de Biodiesel empregado mundialmente é a transesterificação, também chamada alcoólise. A reação ocorre entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, dando origem a um éster e a glicerol.

O álcool escolhido e a quantidade utilizada do mesmo no processo de produção são dois fatores que afetam a eficiência da conversão, assim como o custo de produção do Biodiesel. Por se tratar de uma reação reversível, um excesso de álcool é comumente usado com o intuito de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos (GERPEN, 2005). Sendo assim, nos dois casos (processo com metanol ou etanol), é utilizado um excesso de álcool de cerca de 50%. Um processo chamado de recuperação do excesso leva a parte do álcool não reagida de volta ao início da produção.

Atualmente, a principal discussão feita é sobre a utilização de etanol ou metanol na rota de obtenção de biodiesel. O álcool geralmente utilizado nos processos de produção de Biodiesel é o álcool metílico. Essa preferência se dá, principalmente, em função do seu baixo custo e alta polaridade, característica esta que acelera a velocidade da reação. As propriedades químicas do metanol também fazem com que a separação da glicerina formada durante a reação seja facilitada (ela pode ser facilmente realizada por simples decantação), o que não acontece no caso da rota etílica. Consequentemente, os problemas e custos relacionados à separação no processo de produção de Biodiesel são minimizados para esta rota.

No entanto, o metanol é tóxico e por isso, ele vem sendo sistematicamente substituído pelo etanol. Além disso, o Brasil é um grande produtor de etanol, o que torna a transesterificação via rota etílica bastante atrativa em território nacional. O uso do etanol também é mais vantajoso do ponto de vista ambiental, uma vez que ele pode ser produzido a partir de biomassa e sendo assim é renovável, enquanto o metanol é obtido de derivados do petróleo. O processo de produção via rota etílica, apesar das inúmeras vantagens, principalmente no caso do Brasil, ainda está sendo desenvolvido e são poucos os produtores comerciais de biodiesel que apostam no emprego do etanol para o processo de produção.

Segundo o engenheiro agrônomo Décio Luiz Gazzoni, (pesquisador da Embrapa Soja, unidade sediada em Londrina, Paraná) utiliza-se mais metanol porque é uma tecnologia desenvolvida no hemisfério Norte, onde o etanol até há pouco tempo não existia em grande quantidade. “Acredito, pelas informações que possuo, que dentro de dois anos, com investimentos públicos e privados, conseguiremos avançar para processo de obtenção do biodiesel com etanol. Vários grupos – como a USP, a Universidade Federal do Paraná, a Universidade Federal do Rio de Janeiro e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) – estão estudando o uso do etanol, uma tecnologia mais adaptável para o país”, afirma ele.

Em relação à quantidade de álcool necessária para o processo, sabe-se que para produzir mil litros de biodiesel, as usinas incorporam atualmente no processo de produção até 300 litros de metanol. Já na fabricação com etanol, esse número sobe ao patamar de 500 litros do álcool feito no Brasil a partir da cana-de-açúcar. Com preços equivalentes, dependentes da região onde o biodiesel é produzido, os produtores estão preferindo o metanol pela diminuição dos gastos.

O que se pode notar é que independentemente da rota a se utilizar é que ambas são factíveis e apresentam suas vantagens e desvantagens. O que se deve fazer é adaptar a melhor rota de produção de acordo com a disponibilidade de insumos de cada região. No entanto, atualmente no Brasil, há uma tendência a utilização do etanol devido a sua menor toxicidade, disponibilidade e por ser renovável.

Em outros países a rota metílica é mais utilizada, no entanto, empresas como a inglesa BP (British Petroleum) estão investindo na rota por butanol: a principal vantagem deste método é a maior carga energética por unidade de massa e por conferir ao produto características parafínicas, diminuindo também a absorvidade de água (mais hidrofóbico que o etanol e metanol).

II.3 Rotas Tecnológicas para produção de biodiesel

Biodiesel é um combustível que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, técnicas de microemulsificações, pirólise, esterificação e a transesterificação (FUKUDA et al., 2001). Dentre as diferentes técnicas existentes, o processo de transesterificação é o mais utilizado para produção do biodiesel.

A reação de esterificação envolve a obtenção de ésteres a partir de alcoóis e ácidos graxos ou seus derivados, havendo eliminação de água. Enquanto na reação de transesterificação são utilizados três mol de álcool para cada mol de triglicerídeo, a esterificação obedece uma estequiometria de um mol de álcool para cada mol de ácido graxo. Outra diferença entre os dois processos é que o subproduto da reação de esterificação é a água, enquanto na reação de transesterificação o subproduto gerado é o glicerol (MELO, 2008). Geralmente, se usa um catalisador nos processos de produção de biodiesel para aumentar a taxa de reação. A escolha do catalisador é muito importante para o processo em questão. Diversas formas de catálise podem ser usadas para a produção de biodiesel. Elas são: homogênea, heterogênea e enzimática.

Dentre as principais rotas de produção de biodiesel encontram-se as seguintes tecnologias:

- ✓ Transesterificação em meio alcalino (Alcoólise básica homogênea);
- ✓ Transesterificação em meio ácido (Alcoólise ácida homogênea);
- ✓ Alcoólise básica heterogênea;
- ✓ Transesterificação enzimática;
- ✓ Transesterificação *in situ*;
- ✓ Transesterificação em fluidos supercríticos.

No presente trabalho, escolheu-se estudar a rota metílica via alcalina utilizando óleo de soja como matéria prima.

Capítulo III - Síntese do Sistema de Reatores

O desenvolvimento de todo processo químico e de seu fluxograma começa pelo estudo da reação química em questão, por isso se diz que o sistema de reatores é o coração dos processos químicos. A rede de reatores influencia fortemente o processo e a consideração das possíveis redes tem efeito dominante para o aperfeiçoamento do mesmo. Apesar disso, com a exceção de alguns sistemas simples que podem ser analisados através de argumentos qualitativos, pouco foi desenvolvido na área de síntese de sistemas de reatores. Isso se deve ao fato de que sistemas de reação se comportam de forma complexa e não linear. Acoplado a isso, existe a dificuldade em função da multiplicidade de soluções decorrente da natureza combinatória do problema das estruturas da rede.

Um processo químico envolve, além do sistema de reatores, os sistemas de separação, de integração energética e de controle. Em geral, o projeto do sistema de reatores é feito em separado das outras partes, que são projetadas a partir deste. O fluxograma obtido desta forma não é o fluxograma ótimo e, sendo assim, muitas melhorias podem ser feitas através da integração do processo.

A etapa de síntese do sistema de reação tem como objetivo identificar o número, os tipos de reatores e como estes devem ser organizados em uma planta química, de modo que as metas do projeto sejam atingidas, obtendo-se um lucro máximo, sem desrespeitar a legislação vigente.

Para se determinar a estrutura ótima do sistema de reação, deve-se conhecer certas características do processo. São elas:

- ✓ Alimentação inicial;
- ✓ Restrições do sistema;
- ✓ Objetivo desejado;
- ✓ Estequiometria das reações;
- ✓ Equações das taxas de reação.

Para conhecer a estrutura ótima do Sistema de Reatores deve se determinar em particular:

- ✓ Qual é o fluxo padrão do sistema?
- ✓ Onde as misturas devem ocorrer no sistema?
- ✓ Onde devem ser aplicados aquecimento e refrigeração na rede em questão?

Existem três tipos básicos de reatores a serem avaliados: Reator tubular (PFR), reator de mistura (CSTR) e reator de reciclo. Duas características chaves do reator são:

- ✓ Conversão do reagente (baseada na corrente de alimentação do reator)-é um fator determinante para a determinação da corrente de reciclo, uma vez que os reagentes não convertidos devem ser devolvidos ao reator. Deseja-se obter altas conversões, pois desta forma o custo de reciclo do processo é reduzido.

- ✓ Seletividade (o quanto da corrente de alimentação é convertido ao produto de interesse) - é um fator determinante para os sistemas de separação, já que os subprodutos formados devem ser separados do produto principal e uma alta seletividade reduz os custos associados a essa etapa, que representa uma alta parcela de custos no processo.

Douglas (1988) observou que muitas vezes a cinética da reação acarreta um conflito entre esses dois fatores (conversão e seletividade). Segundo suas conclusões, uma baixa seletividade é atingida com alta conversão e vice versa. Sendo assim, o fluxograma ótimo, deve ser encontrado em um ponto de equilíbrio entre essas duas variáveis.

Além disso, para se determinar o tipo de reator a ser utilizado no sistema, dois fatores de influência na sua economia global devem ser levados em conta: o volume do reator e a distribuição de produtos de reação.

O volume do reator determina as dimensões do mesmo e tem influência direta no seu custo, podendo representar uma fração significativa do investimento no projeto. Já a distribuição dos produtos determina os custos de separação e reciclo, influenciando diretamente na escolha do tipo de reator.

III.1 Superestrutura da Rede de Reatores

O conceito de superestrutura, conforme descrito por Schweiger e Floudas (1999), foi desenvolvido baseado em idéias elementares da teoria de grafos. A superestrutura geral inclui nós que representam unidades, entradas e saídas de processos e setas de união que representam o fluxo de matéria entre os diversos nós. Setas unidirecionais representam conexões entre as entradas do processo e as unidades, ou ainda entre as unidades e a saída do processo. As setas bidirecionais representam as conexões entre as próprias unidades de processamento. O resultado é um grafo plano que representa todas as opções possíveis para a superestrutura.

A Figura 5 exibe o esquema da superestrutura de um problema onde há dois tipos de entrada (*Input*) e três “unidades reacionais” (*Reactor Unit*) possíveis, para se obter determinado produto (*Output*). É importante notar que cada “unidade reacional” representa necessariamente um único reator, não podendo haver ocorrência de dois reatores (p. ex. um CSTR seguido de um PFR) numa mesma *Reactor Unit*.

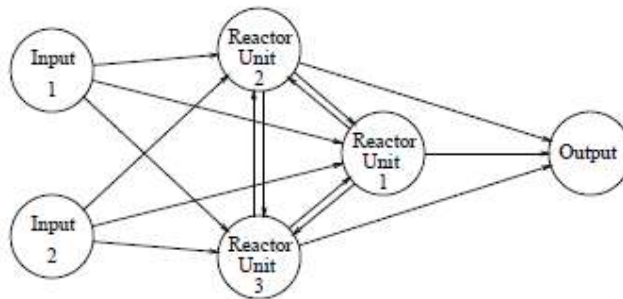


Figura 5: Esquema de Superestrutura

Um dos problemas principais ao se desenvolver a superestrutura para um problema de síntese de sistema de reatores consiste na determinação de quais tipos de reatores serão considerados. A riqueza da superestrutura está diretamente associada à variedade e quantidade de unidades reacionais presentes, além das conexões existentes entre estas unidades. No entanto, uma quantidade excessiva de reatores ou de tipos de reatores possíveis pode complicar desnecessariamente o problema, além de dar margem para o surgimento de redundâncias. O trabalho de

Feinberg e Hildebrandt (1997) mostrou que todas as composições possíveis para uma dada cinética reacional podem ser obtidas com dois tipos fundamentais de reatores: Reator de fluxo cruzado (CFR) e Reator de tanque agitado contínuo (CSTR), em conjunto com correntes de conexão entre estes reatores. Portanto, o projeto da rede de reatores torna-se mais uma questão de como incorporar entre si estes tipos tradicionais de reatores do que uma especulação sobre novos tipos de equipamentos.

Por este motivo, os seguintes tipos de unidades reacionais são considerados:

- ✓ Reator de tanque agitado contínuo (CSTR)
- ✓ Reator de escoamento pistonado (PFR)
- ✓ Reator de mistura máxima (MMR)
- ✓ Reator de fluxo segregado (SFR)
- ✓ Reator de fluxo cruzado (CFR)

Supõe-se que no CSTR há mistura perfeita, de modo que não há variações espaciais nas concentrações, temperatura e taxa de reação. O PFR é um reator tubular onde não há variações radiais na concentração, temperatura e taxa de reação, há apenas variações na direção axial. Os reatores MMR, SFR e CFR (Figura 6), são tipos de reatores tubulares que possuem correntes laterais de injeção e/ou retirada de matéria. O reator do tipo MMR permite a injeção de uma corrente lateral, enquanto o tipo SFR permite a remoção de uma corrente lateral de algum ponto do reator tubular. O reator do tipo CFR utiliza tanto a corrente lateral de injeção quanto a de saída, de modo que ele pode ser visto como uma generalização dos tipos PFR, MMR e SFR, já que incorpora os aspectos destes três tipos de reatores em uma única unidade reacional. Portanto, apenas os reatores do tipo CSTR e CFR precisam ser considerados na superestrutura.

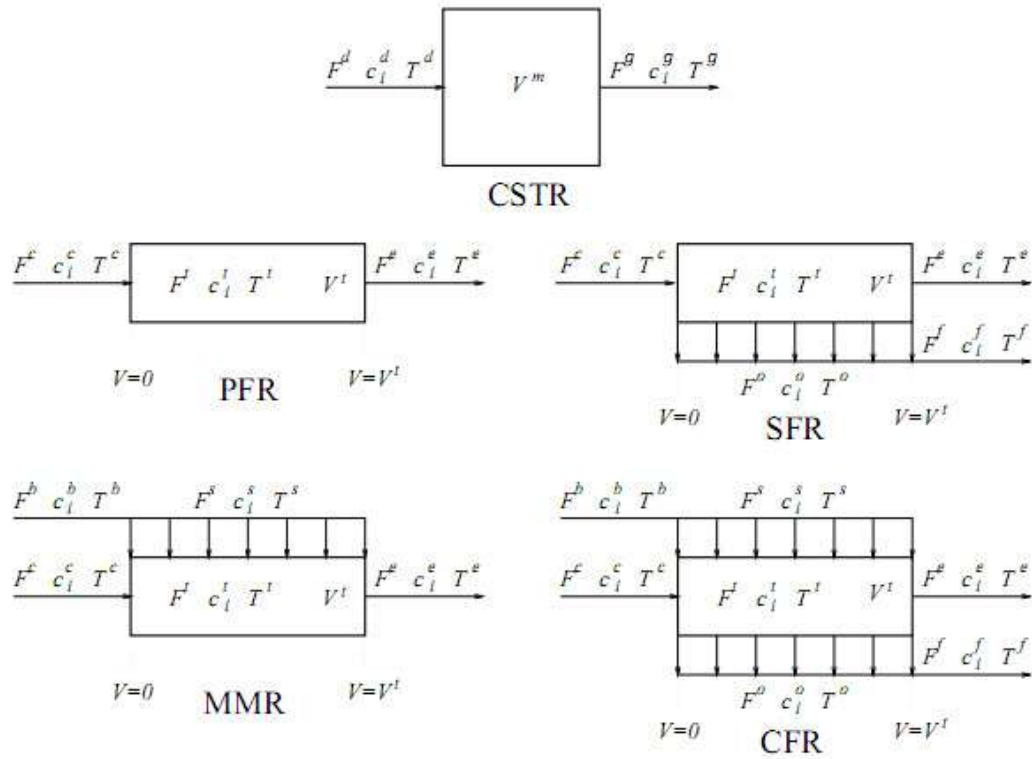


Figura 6: Representação esquemática das diversas unidades reacionais e seus parâmetros. O reator do tipo CFR generaliza os tipos PFR, SFR e MMR.

As unidades reacionais descritas são incorporadas à superestrutura juntamente com nós de mistura e bifurcação. As diversas combinações possíveis entre as unidades reacionais, os nós, e as conexões entre estes elementos da superestrutura permitem a representação de vários fluxogramas possíveis de modo conciso, sem que haja perda na qualidade da descrição dos fluxogramas.

Um exemplo de superestrutura contendo um CFR e um CSTR e alguns nós é exibido na Figura 7.

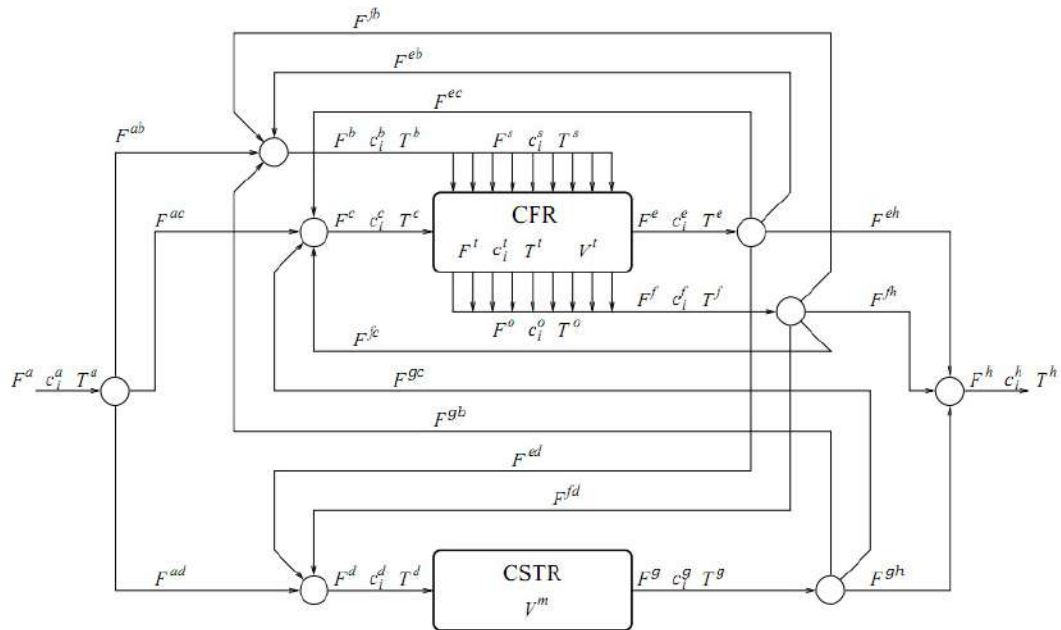


Figura 7: Exemplo de uma superestrutura.

III.2 Métodos para a Síntese do Sistema de Reatores

Há várias possibilidades de fluxogramas capazes de transformar um conjunto específico de reagentes nos produtos desejados. A combinação de fatores como a quantidade e o tipo dos reatores que serão utilizados, os diversos reagentes disponíveis, a ocorrência ou não de correntes de *feedback* e *by-pass*, por exemplo, aumentam enormemente a complexidade do problema de otimização, pois os diversos fluxogramas possíveis devem ser otimizados e comparados entre si, de modo a se encontrar o arranjo ótimo.

Para resolver este problema, introduz-se o conceito de superestrutura, conforme descrito acima, que é a representação, em apenas um fluxograma, de todas as combinações possíveis de fluxogramas isolados, a partir de seus elementos estruturais (reagentes, reatores, etc). A superestrutura deve ser rica o suficiente para conseguir representar todas as possíveis configurações do sistema, e deve ser simples o suficiente para eliminar quaisquer redundâncias e complexidades.

Há três principais métodos utilizados, de maneira geral, durante as etapas de criação e simulação da superestrutura proposta para o problema, na síntese de sistemas de reação:

- ✓ Métodos Heurísticos: Baseiam-se em regras que são criadas de acordo com conhecimentos de práticas comuns em processos químicos e que são aplicadas a casos específicos. Geralmente são utilizados para reações mais simples e de mecanismos completamente entendidos, podendo ser generalizados para casos mais complexos.
- ✓ Otimização estrutural de um sistema de reação base: obtenção de uma provável estrutura ótima através de métodos matemáticos de otimização aplicados à superestrutura do problema.
- ✓ Construção da região acessível no espaço das concentrações que contém todos os sistemas de reação candidatos: constrói-se uma região que contém todas as concentrações de saída possíveis do problema e busca-se a solução ótima dentro desta região, por métodos matemáticos.

III.2.1 Síntese de Processos por Via Heurística

Os métodos heurísticos para resolução de problemas de síntese de processo foram desenvolvidos com o objetivo de determinar a estrutura ótima dos processos. A utilização destes métodos não garante a obtenção do ótimo global, mas, em muitos casos reais há grande sucesso, havendo muitos processos industriais patenteados obtidos por métodos heurísticos. Há, também, casos em que a aplicação de heurísticas fracassa totalmente.

Os fundamentos da síntese heurística foram iniciados por Dale Rudd, e seus métodos foram modificados e atualizados por diversos autores. Rudd et al.(1969) propôs que a primeira etapa da síntese de um processo, para o qual não há tecnologia disponível, é a decomposição do problema em uma árvore de subproblemas, até que se atinjam tecnologias ou estruturas conhecidas. Isto parte do pressuposto que a síntese de um processo pode ser obtida por aglutinação de cada subproblema otimizado. Em cada nível de decomposição realiza-se uma análise das alternativas criadas, prosseguindo-se a decomposição em mais subníveis até que o grau de complexidade seja simples o suficiente para buscar a estrutura ótima. Desta forma, para os diversos níveis de decomposição, a seleção

da estrutura ótima dentre as alternativas requer a criação de uma função objetivo própria. A estrutura final mais adequada deverá corresponder ao ótimo da soma das funções objetivo.

Os métodos heurísticos de síntese surgiram com a proposta de Rudd et al. (1973) de utilização de determinadas regras, denominadas regras heurísticas, para estabelecer critérios de decisão, não só para a estrutura mais adequada em cada subproblema, como também para a divisão do problema em subproblemas. Desta forma, na síntese heurística, definem-se regras decorrentes da experiência acumulada, às quais podem ser atribuídos pesos arbitrários, permitindo a avaliação e comparação das alternativas hipotéticas de um processo. As alternativas que melhor cumprem as regras heurísticas são consideradas favoráveis e aquelas que não as cumprem são descartadas. Desta maneira, obtém-se um conjunto menor de alternativas do processo completo, que podem ser avaliadas por uma função objetivo global. A estrutura ótima do processo deve corresponder ao ótimo da função objetivo global, obtido através de algum método matemático de otimização.

Atualmente, os métodos heurísticos são comumente aplicados em fases iniciais do desenvolvimento de processos, uma vez que nessas etapas há um número muito grande de configurações possíveis e pode-se, através de heurísticas simples e confiáveis, reduzir o número de configurações plausíveis a serem analisadas, para posteriormente otimizar o processo, utilizando-se técnicas matemáticas. Desta forma, é em processos complexos que o método heurístico obtém normalmente êxito, uma vez que métodos de otimização puramente matemáticos são relativamente ineficientes em sistemas mais complexos, tendo em vista a existência de muitos mínimos/máximos locais e funções de difícil convergência. Já em sistemas de dimensão menor, como síntese de redes de trocadores de calor, as técnicas heurísticas têm menor importância na simplificação do problema, uma vez que geralmente estes podem ser diretamente otimizados utilizando-se técnicas matemáticas. No entanto, mesmo nestes casos, há diversas heurísticas que podem ser utilizadas na tomada de decisões que não poderiam ser analisadas matematicamente, pois não são facilmente modeláveis.

III.2.2 Métodos de otimização:

A formulação do problema de otimização envolve a definição das variáveis de entrada, das equações que descrevem a superestrutura do sistema e da função objetivo a ser otimizada.

A modelagem matemática da superestrutura envolve as equações de balanço material (e de energia, se for o caso) ao redor de todas as unidades da superestrutura: nós de separação, nós de mistura e todas as unidades reacionais.

No caso específico dos problemas de síntese de sistema de reatores, as variáveis de entrada costumam ser definidas como as próprias concentrações de entrada dos reagentes, mas não se restringem a apenas essas variáveis, podendo ser utilizados outros parâmetros como o volume dos reatores ou a razão de entrada dos reagentes.

Neste tipo de problema, as equações do sistema são as equações dos reatores envolvidos (CSTR e/ou CFR), além das equações dos nós de amarração existentes entre as correntes do processo (p. ex. correntes de *feedback* ou *by-pass*), gerando um sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs). As variáveis do modelo são as vazões e composições das correntes e volume dos reatores.

A modelagem matemáticas dos dois tipos de reatores é exibida abaixo. As tabelas 1 e 2 indicam a notação utilizada nos sobrescritos e subscrito, respectivamente, das equações matemáticas.

Sobrescrito	Corrente
<i>a</i>	Alimentação
<i>b</i>	Entrada lateral do CFR
<i>c</i>	Entrada principal do CFR
<i>d</i>	Entrada do CSTR
<i>e</i>	Saída principal do CFR
<i>f</i>	Saída lateral do CFR
<i>g</i>	Saída do CSTR
<i>h</i>	Produtos
<i>m</i>	CSTR
<i>s</i>	Injeção lateral do CFR
<i>t</i>	CFR
<i>o</i>	Remoção lateral do CFR

Tabela 1: Sobrescritos utilizados nas equações

Subscrito	Conjunto	
<i>i</i>	<i>I</i>	Componentes
<i>j</i>	<i>J</i>	Reações
<i>k</i>	<i>K</i>	Reatores do tipo CFR
<i>l</i>	<i>L</i>	Reatores do tipo CSTR
<i>r</i>	<i>R</i>	Reagentes
<i>p</i>	<i>P</i>	Produtos

Tabela 2: Subscritos utilizados nas equações

a) CSTR:

O balanço material (no estado estacionário) para as unidades do tipo CSTR tem a seguinte forma:

$$c_{l,i}^g F_l^g - c_{l,i}^d F_l^d = V_l^m \sum_{j \in J} v_{i,j} r_{l,j}^m \quad \forall i \in I \quad \forall l \in L \quad (\text{eq 1})$$

Na equação 1, $c_{l,i}^d$ e $c_{l,i}^g$ representam as concentrações molares do componente *i* na entrada e na saída, respectivamente, do reator *l*. F_l^g e F_l^d são as vazões volumétricas de entrada e saída do reator *l*; $v_{i,j}$ é a matriz estequiométrica das reações que ocorrem e $r_{l,j}^m$ a taxa da reação *j* no reator *l*.

b) CFR:

Na modelagem do reator CFR, as seguintes suposições são feitas:

- ✓ Fluxo estacionário, unidimensional;
- ✓ As injeções laterais são instantâneas e perfeitamente misturadas ao meio reacional;
- ✓ Não há difusão axial das espécies.

A equação diferencial (equação 2) que descreve o reator CFR é obtida a partir do balanço material realizado ao redor do elemento diferencial de volume, dV , exibido na Figura 8.

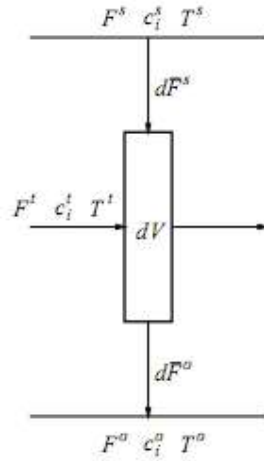


Figura 8: Elemento diferencial do CFR

$$\frac{d(c_{k,i}^t F_k^t)}{dV} = c_{k,i}^s \frac{d\bar{F}_k^s}{dV} - c_{k,i}^t \frac{d\bar{F}_k^o}{dV} + \sum_{j \in J} v_{i,j} r_{k,j}^t \quad \forall i \in I \quad \forall k \in K \quad (\text{eq. 2})$$

Na equação 2, $c_{k,i}^t$ representa a concentração molar do componente i dentro do reator, $c_{k,i}^s$ é a concentração molar do componente i na corrente de injeção lateral do reator k . F_k^t é a vazão volumétrica de entrada no reator k . Os termos $\frac{d\bar{F}_k^s}{dV}$ e $\frac{d\bar{F}_k^o}{dV}$ são vazões diferenciais a partir da corrente lateral de injeção e corrente lateral de remoção de substância, respectivamente. Novamente, $v_{i,j}$ é a matriz estequiométrica das reações que ocorrem e $r_{k,j}^t$ a taxa da reação j no reator k . A variável independente da equação diferencial é o volume do reator CFR, V .

As condições iniciais da equação diferencial são as condições de alimentação do reator:

$$c_{k,i}^t \Big|_{V=0} = c_{k,i}^c \quad \forall i \in I \quad \forall k \in K \quad (\text{eq. 3})$$

$$F_k^t \Big|_{V=0} = F_k^c \quad \forall i \in I \quad \forall k \in K \quad (\text{eq. 4})$$

As condições finais do CFR estão associadas à saída do CFR através das restrições impostas ao sistema quando $V = V^t$

$$c_{k,i}^t \Big|_{V=V^t} = c_{k,i}^e \quad \forall i \in I \quad \forall k \in K \quad (\text{eq. 5})$$

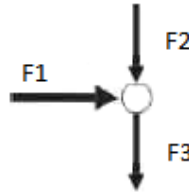
$$F_k^t \Big|_{V=V^t} = F_k^e \quad \forall i \in I \quad \forall k \in K \quad (\text{eq. 6})$$

A definição da superestrutura é bastante genérica, de modo que a aplicação deste modelo também é válida em diversas situações. No entanto, para que o problema possa ser resolvido, a estequiometria das reações que ocorrem no sistema deve ser conhecida e os termos cinéticos, r_j , precisam ser explicitados em função das concentrações, em relações da forma:

$$r_j = f_j^r(c_i, T) \quad (\text{eq. 7})$$

Além das equações dos reatores, o sistema envolve também as equações dos nós entre as correntes, onde ocorrem separações ou misturas (correntes de *feedback* e *by-pass*). Estas equações são algébricas e envolvem três ou mais correntes do processo, e possuem geralmente a seguinte forma:

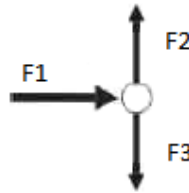
Nó de mistura:



$$F_1 + F_2 = F_3 \quad (\text{eq. 8})$$

$$F_1 \cdot C_{1,j} + F_2 \cdot C_{2,j} = F_3 \cdot C_{3,j} \quad \forall i \in I \quad (\text{eq. 9})$$

Nó de bifurcação:



$$F_3 = \alpha F_1 \quad (0 < \alpha < 1) \quad (\text{eq. 10})$$

$$F_1 = F_2 + F_3 \quad (\text{eq. 11})$$

$$C_{1,j} = C_{2,j} = C_{3,j} \quad \forall i \in I \quad (\text{eq. 12})$$

Para finalizar a formulação do problema é necessário apenas definir a função objetivo a ser otimizada. Esta etapa pode ser considerada crucial durante a elaboração do problema de otimização, pois todos os parâmetros de entrada do modelo proposto serão ajustados de modo a obter o valor ótimo da função objetivo.

Nos problemas de síntese de sistemas de reatores, existem duas possibilidades comumente utilizadas para a função objetivo:

a) Conversão:

A conversão indica a proporção de reagente que foi consumido após a reação.

b) Seletividade:

A seletividade indica a proporção de produto desejado formado após a reação, em relação aos subprodutos.

Outras funções objetivo possíveis são baseadas em critérios econômicos, como custo de venda do produto, custo de aquisição e manutenção dos reatores, utilidades, etc. A modelagem matemática destes custos geralmente se baseia em dados empíricos, a partir dos quais são feitas aproximações e extrapolações de modo a se obter uma equação que possa ser utilizada no cálculo destas variáveis econômicas.

No entanto, estas são apenas duas opções possíveis, mas que não são necessariamente as melhores escolhas para todos os problemas. Fatores como a cinética da reação podem sugerir a utilização de funções objetivo baseadas na seletividade ou na conversão, mas com pequenos ajustes na fórmula de modo a adequar estas variáveis ao problema em questão.

Após a definição do problema de otimização, já é possível resolvê-lo para obter o valor ótimo da função objetivo, existindo diversos métodos para solução deste tipo de problema. Na literatura matemática especializada, os métodos e algoritmos de solução são propostos de acordo com a natureza das equações do sistema e das restrições existentes nas variáveis.

No caso da otimização de problemas de síntese de reatores, as equações algébrico-diferenciais resultam num problema de Programação Não-Linear (NLP), podendo ser resolvido utilizando-se softwares de cálculo numérico, como o MATLAB®, que possui funcionalidades específicas para solucionar este tipo de problema.

III.2.3 Técnica da região acessível (RA):

Esse método permite encontrar soluções para problemas de síntese de processos e para problemas de otimização. O conceito de região acessível foi sugerido por Horn (1964) e desenvolvido por Glasser et al. (1987).

A região acessível (*attainable region*) é definida como o conjunto de todos os valores que podem ser obtidos para as variáveis de estado e saída, levando-se em consideração todas as configurações possíveis (entradas e condições) de um determinado sistema de reatores.

Posteriormente, Hildebrandt et al. (1990) descreveram a região acessível usando um método geométrico para sistemas de reatores, isto é, como o conjunto de todos os resultados possíveis para o sistema considerado, que pode ser alcançado usando a operação dos processos fundamentais dentro do sistema e que satisfaça todas as restrições a ele impostas, ou seja, para uma dada cinética e condições de alimentação conhecidas independentemente do tipo de reator e do fluxo utilizado no sistema. Todas as possíveis estruturas para um determinado processo devem estar contidas na sua região acessível. Uma vez encontrada a região acessível temos a certeza que todas as combinações dentro da família de rede de reatores foram consideradas e que dentro deste conjunto de soluções se encontra a opção ótima de operação do processo.

Um método sistemático para construção da região acessível foi proposto por Hildebrandt e Biegler (cf. Seider), e pode ser simplificado de acordo com as seguintes etapas:

- a) escolha do processo fundamental;
- b) escolha e definição das variáveis de estado (p. ex. concentração das espécies presentes)
- c) determinação da geometria das unidades de processo, escolha dos reatores ou sistemas (p. ex. um CSTR, um PFR, combinação de CSTR e PFR, etc);
- d) determinação das condições entrada (p. ex. composições de entrada);
- e) construção da região acessível, a partir da solução das equações do sistema de reatores para a cinética desejada;

f) análise do sistema, a partir da região acessível obtida, tendo em vista a concentração do produto desejado.

A Figura 3exibe o gráfico da região acessível calculado para a cinética da reação de *Van de Vusse*. A cinética da reação está representada no próprio gráfico. O eixo das abscissas representa a concentração de reagente na saída do sistema reacional enquanto o eixo das ordenadas representa a concentração de produto desejado na saída do sistema.

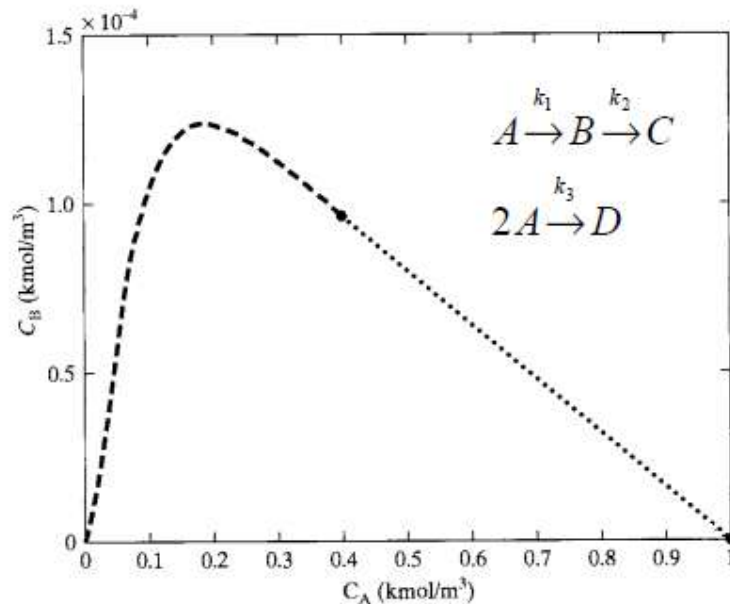


Figura 9: Região acessível

III.3 Metodologia Proposta no Presente Projeto

O presente trabalho propõe um método de resolução de problemas de síntese de sistemas de reatores utilizando métodos heurísticos e métodos computacionais de otimização em conjunto.

O problema inicial de síntese de sistema de reatores pode ser representado pela superestrutura (Figura 7) presente no item III.1, que contém todos os fluxogramas possíveis de um sistema de reação. Aplicam-se então as heurísticas para reduzir o problema a um número menor de fluxogramas, que serão posteriormente otimizados.

As heurísticas adotadas neste trabalho são:

1 – O sistema de reação possuirá no máximo dois reatores.

O problema inicial possui um número infinito de fluxogramas, uma vez que o número de reatores do sistema não está especificado. A primeira heurística proposta serve para reduzir o número de possibilidades de reatores, gerando assim um número finito de fluxogramas possíveis.

2 – Quando o sistema possui mais de um reator, os reatores estão dispostos em série.

A segunda heurística elimina as diversas combinações de reatores em paralelo, reduzindo o número de fluxogramas do problema.

3 – Quando o sistema possui um reator do tipo CSTR e um reator do tipo CFR, a ordem dos reatores será CSTR seguido do CFR.

4 – Não serão consideradas as correntes de *feedback*, *by-pass* e correntes laterais.

A heurística 4 foi proposta baseada em conformações mais usuais da indústria e representa uma grande redução do esforço computacional do problema. Conforme explicado anteriormente (seção III.1), o reator CFR corresponde a um PFR com reciclo e correntes laterais. Desta forma, a aplicação desta heurística reduz o reator do tipo CFR a um reator do tipo PFR, sendo esta a nomenclatura adotada a partir deste ponto para se referir a este tipo de reator.

5 – Dois reatores PFR em série não serão utilizados.

As heurísticas 3 e 5 eliminam possibilidades não usuais, que representariam maior esforço computacional em busca da solução ótima.

Após aplicar as heurísticas, o problema se resume a quatro fluxogramas a serem otimizados, com as seguintes conformações: um reator CSTR (Figura 10), um reator PFR (Figura 11), dois reatores CSTR em série (Figura 12) e um CSTR e um PFR em série (Figura 13).



Figura 10: Representação de um reator CSTR



Figura 11: Representação de um reator PFR

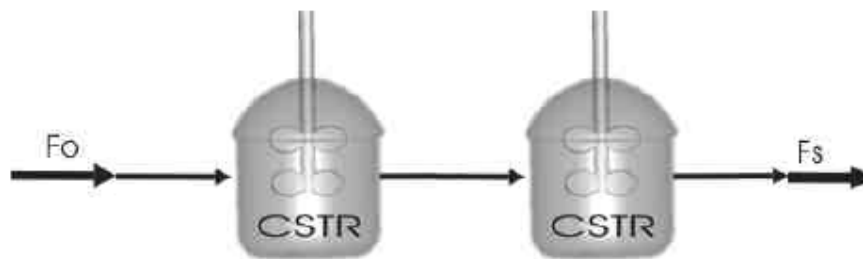


Figura 12: Representação de dois reatores CSTR em série

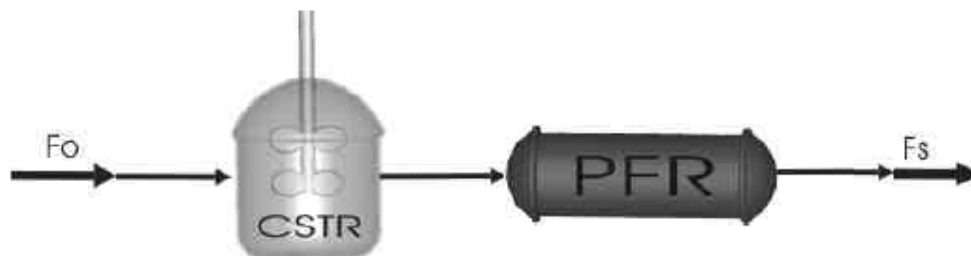


Figura 13: Representação de um CSTR seguido de um PFR

Cada um destes fluxogramas pode ser estudado e otimizado separadamente. Ao se definir uma função objetivo, obtêm-se os valores ótimos tanto da função quanto de todas as variáveis envolvidas. Pode-se então comparar os resultados e definir o fluxograma ótimo, com suas variáveis ótimas.

É importante lembrar que, devido à utilização de heurísticas, os valores ótimos encontrados, não são necessariamente os ótimos globais do problema inicial, mas sim ótimos do problema reduzido, isto é, do problema após a aplicação das heurísticas.

Para realizar a otimização dos fluxogramas, escreveram-se rotinas em *MATLAB*® que são apresentadas nos Apêndices A1 e A2 deste trabalho. O *software* foi escolhido por possuir métodos já implementados para solução de problemas não lineares, diferenciais e pacotes para a otimização de funções multivariáveis, necessários na resolução dos problemas.

Nos problemas estudados, as reações ocorrem em meio líquido. Assumiu-se, então, que o volume específico do meio não varia com a reação. Desta forma, a vazão de cada componente depende apenas da densidade do meio reacional, vazão volumétrica ou mássica global e de sua concentração no meio.

Para cada tipo de reator utilizado (CSTR e PFR) foi escrita uma rotina do tipo *function* contendo seus sistemas de equações. Estas rotinas têm como parâmetro de entrada a vazão global (mássica ou volumétrica), a concentração de entrada de cada componente e o volume do reator. Além disso, as rotinas também dependem explicitamente da cinética das reações envolvidas, sendo, então, diferentes para cada problema estudado. No entanto, a forma geral dos sistemas de equações é próxima, e as lógicas de programação e resolução dos sistemas de equações são análogas.

Para cada um dos quatro fluxogramas propostos criou-se uma segunda rotina computacional do tipo *function*. Estas rotinas resolvem as sub-rotinas anteriormente citadas, referentes aos reatores envolvidos em cada fluxograma, para um determinado conjunto de dados de entrada.

Além disso, essas rotinas definem as funções objetivo e determinam as variáveis de entrada do problema, dependendo apenas das variáveis a serem otimizadas. A definição da função objetivo deve ser estudada para cada caso.

Para resolver o sistema de equações da função do CSTR, utiliza-se o comando *feval* (que resolve uma função, para os argumentos de entrada) uma vez que o problema envolve um sistema não linear de equações dentro de uma função. No caso do PFR, utiliza-se o comando *ode45* (que resolve equações diferenciais), uma vez que o sistema de equações é diferencial. Com os valores de saída do último reator do sistema, a função objetivo é então calculada.

Por fim, desenvolveu-se uma última rotina que otimiza cada rotina que descreve um fluxograma, utilizando-se o comando *fminsearch* (que busca o valor mínimo de uma função). Como o método serve para minimizar funções, definiu-se a função objetivo como o seu inverso, a fim de maximizá-la. Com os resultados da otimização de cada fluxograma, pode-se determinar o fluxograma ótimo e os valores ótimos das variáveis otimizadas.

Há de se ressaltar que a cada iteração pelo menos um sistema algébrico de equações não linear (diferenciais ou não) tem que ser resolvido, o que representa um esforço computacional considerável.

Capítulo IV – Aplicação da Metodologia Proposta à Reação de Trambouze

Na literatura, diversos trabalhos relativos à síntese de sistema de reações foram aplicados à reação de Trambouze. Com o objetivo de validar a metodologia proposta, a mesma foi aplicada a esta reação e o resultado comparado ao disponível na literatura.

IV.1 Comparação da Metodologia com a Literatura

A reação de Trambouze foi proposta em um artigo por Trambouze et. al. (1959), para ser utilizada no estudo de síntese de sistemas de reatores. A reação é composta de 3 reações paralelas e envolve 4 espécies, das quais A é o reagente, B e D são subprodutos e C é o produto desejado. O esquema reacional é o apresentado na Figura 14:

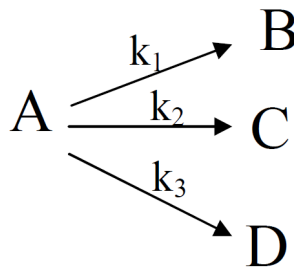


Figura 14: Reação de Trambouze

A cinética proposta para as reações é uma cinética de ordem zero, para a primeira reação, uma cinética de primeira ordem para a segunda reação e uma cinética de segunda ordem para a terceira reação. As equações 13, 14, 15 e 16 descrevem a evolução da concentração de cada espécie no meio.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \quad (\text{eq. 13})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (\text{eq. 14})$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[A]^2 \quad (\text{eq. 15})$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 - k_2[A] - k_3[A]^2 \quad (\text{eq. 16})$$

Os trabalhos de Paynters e Hashins (1970), Achenie e Biegler (1986), Kokossis e Floudas (1990) e Kotsuka et. al. (2008) foram tomados como base para comparação do método proposto e, portanto, definiram-se as condições iniciais deste problema como as mesmas consideradas nestes trabalhos, que são:

$$F_0 = 100 \text{ L.min.}^{-1} \text{ (vazão molar);}$$

$$[A]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (concentração inicial de A puro);}$$

$$k_1 = 0,025 \text{ mol (L min.)}^{-1};$$

$$k_2 = 0,2 \text{ min}^{-1};$$

$$k_3 = 0,41 \text{ L.(mol.min.)}^{-1}.$$

A função objetivo selecionada foi a seletividade, que é a mesma que a utilizada nos trabalhos utilizados como referência. A seletividade é definida pela concentração do produto desejado na saída do sistema de reação, dividida pela soma das concentrações dos produtos indesejados. Com o intuito de normalizar a função objetivo, esta foi definida como a concentração do produto desejado, dividida pela própria concentração do produto desejado somado às concentrações dos produtos indesejados. A função objetivo (f_{Obj1}) a ser maximizada para a reação de Trambouze é, então, definida como pela equação 17:

$$f_{Obj1} = \text{Seletividade} = \frac{[C]}{[C]+[B]+[D]} \quad (\text{eq. 17})$$

Após a execução das rotinas programadas em MATLAB® para o caso proposto, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3:

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: Seletividade	0,4969	0,4172	0,4969	0,4969
Volumes ótimos (L)	VCSTR = 757,7	VPFR = 498,4	VCSTR1 = 757,7 VCSTR2 = 0,005	VCSTR = 757,7 VPFR = 0,000

Tabela 3: Valores de seletividade e volumes ótimos

Como ser observado na Tabela 3, a conformação ótima do sistema encontrada é de apenas um reator do tipo CSTR. Para o fluxograma contendo dois reatores CSTR em série, o volume ótimo obtido para o segundo reator foi

praticamente nulo e para o primeiro reator foi o mesmo do que para o caso de apenas um CSTR; o valor da função objetivo encontrado também foi o mesmo. Considerando-se um reator CSTR seguido de um reator PFR, o volume ótimo do CSTR foi zero; o volume ótimo do CSTR foi o mesmo encontrado nos dois exemplos discutidos, assim como o valor da função objetivo. Considerando-se apenas um PFR, obtém-se um volume ótimo menor que o obtido nos outros casos, porém a função objetivo apresenta um valor máximo menor que o obtido nos outros casos, o que indica que esta conformação é menos favorável. No entanto, uma avaliação econômica que leve em conta o custo do reator que é função do seu tamanho pode levar a outra solução. Uma comparação dos valores obtidos neste trabalho com os trabalhos de referência é feita na Tabela 4.

	Paynters e Hashins (1970)	Achenie e Biegler (1986)	Kokossis e Floudas (1990)	Kotsuka et. al. (2008)	Presente Trabalho
Arranjo ótimo do sistema	CSTR + PFR	CSTR + CSTR	1- CSTR 2 – CSTR + CSTR 3 – CSTR + PFR (com reciclo)	CSTR + PFR (com reciclo)	CSTR
Função objetivo:	0,495	0,499	0,500	0,500	0,497
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 910,0$ $V_{PFR} = 90,0$	$V_{CSTR} = 722,1$ $V_{CSTR} = 9,8$	1 – $V_{CSTR} = 750,3$ 2 – $V_{CSTR} = 748,0$ $V_{CSTR} = 1,8$ 3 – $V_{CSTR} = 600,6$ $V_{PFR} = 149,3$	$V_{CSTR} = 598,4$ $V_{PFR} = 153,9$	$V_{CSTR} = 757,7$

Tabela 4: Comparação do método com trabalhos da literatura

Analisando-se a Tabela 4, nota-se que o valor máximo da função objetivo obtido neste trabalho (0,497) é deveras próximo do maior valor obtido na literatura (0,500), além disso, o volume ótimo obtido, para um CSTR, (757,7 L) é bastante próximo ao volume ótimo obtido por Kokossis e Flouda (1990)(750,3L). O fato de os trabalhos da literatura terem obtido outras conformações ótimas, como por exemplo CSTR + PFR e um maior valor da função objetivo pode ser explicado pela utilização

de correntes de refluxo, que foram desconsideradas neste trabalho, após a aplicação das heurísticas. Como a diferença entre os valores máximos das funções objetivo deste trabalho e dos demais foi pouco significativa, provavelmente o acréscimo no custo associado à utilização de correntes de refluxo não compensaria o aumento na função objetivo. Pode-se, portanto, concluir que o método proposto é adequado.

IV.2 Aplicação para Diferentes Funções Objetivo

Deve-se notar que se definiu a função objetivo como a mesma utilizada nos artigos da literatura, para a comparação dos resultados da otimização ser possível. No entanto, outras funções objetivo podem ser estudadas, como por exemplo a conversão. A definição da conversão é a razão entre a concentração de reagente que foi convertido a qualquer um dos produtos ou subprodutos na saída do sistema de reatores e a concentração do próprio reagente na entrada do sistema de reatores. A conversão para a reação de Trambouze é descrita na equação 18 e já está normalizada.

$$\text{Conversão} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \quad (\text{eq. 18})$$

Conforme já se foi discutido, em muitos casos a maximização da conversão e da seletividade leva a valores ótimos distintos das variáveis do problema, e para cada aplicação deve-se definir qual função objetivo deverá ser maximizada. Com o intuito de observar estas diferenças, testou-se a otimização de outras três funções objetivo normalizadas, além da seletividade já testada, para a reação de Trambouze representadas nas equações 19, 20 e 21, respectivamente. Os resultados de cada otimização encontram-se nas tabelas 5, 6 e 7.

$$fObj2 = \text{Conversão} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \quad (\text{eq. 19})$$

$$fObj3 = \frac{(\text{Conversão} + \text{Seletividade})}{2} = \left(\frac{[C]}{[C] + [B] + [D]} + 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \right) * \frac{1}{2} \quad (\text{eq. 20})$$

$$fObj4 = \text{Conversão} * \text{Seletividade} = \left(\frac{[C]}{[C] + [B] + [D]} \right) * \left(1 - \frac{[A]}{[A]_0} \right) \quad (\text{eq. 21})$$

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: Conversão	1,000	1,000	1,000	1,000
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 4000$	$V_{PFR} = 795,8$	$V_{CSTR1} = 402,8$ $V_{CSTR2} = 1486,8$	$V_{CSTR} = 1016,1$ $V_{PFR} = 436,5$

Tabela 5: Resultados da otimização tendo a conversão como função objetivo

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: (Seletividade + Conversão) / 2	0,659	0,700	0,705	0,734
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 1459,4$	$V_{PFR} = 795,8$	$V_{CSTR1} = 1045,4$ $V_{CSTR2} = 481,8$	$V_{CSTR} = 762,3$ $V_{PFR} = 494,7$

Tabela 6: Resultados da otimização da média entre conversão e seletividade

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: Seletividade x Conversão	0,398	0,401	0,438	0,469
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 1231,8$	$V_{PFR} = 795,8$	$V_{CSTR1} = 918,8$ $V_{CSTR2} = 326,7$	$V_{CSTR} = 757,7$ $V_{PFR} = 495,9$

Tabela 7: Resultados da otimização do produto entre conversão e seletividade

Ao analisar os resultados para todas as funções objetivo, percebe-se que dentre todas as testadas, a conversão é a que apresenta o maior resultado ótimo, que é o maior resultado teórico possível para a função. No entanto, deve-se analisar as outras variáveis envolvidas no processo, no caso as vazões de saída de cada componente, para se decidir se a função objetivo pode ser aplicada.

Além disso, percebe-se que a mudança da função objetivo gera mudanças drásticas tanto nos volumes ótimos, quanto na conformação ótima. Por exemplo, utilizando-se fObj3 ou fObj4, a conformação ótima obtida nas duas foi de um CSTR e um PFR em série. Para o caso da conversão como função objetivo (fObj2), todas as estruturas de reatores obtiveram o mesmo valor na função objetivo, porém a conformação com menor volume foi a de um PFR, escolhida como conformação ótima. Uma comparação das variáveis de saída das estruturas ótimas para cada função objetivo encontra-se na Tabela 8.

	fObj1 Seletividade	fObj2 Conversão	fObj3 (Seletividade + Conversão) / 2	fObj4 Seletividade xConversão
Arranjo ótimo do sistema	CSTR	PFR	CSTR + PFR	CSTR + PFR
Valor da Função objetivo:	0,497	0,700	0,734	0,469
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 757,7$	$V_{PFR} = 795,8$	$V_{CSTR} = 762,3$ $V_{PFR} = 494,7$	$V_{CSTR} = 757,7$ $V_{PFR} = 495,9$
FA (mol/min)	24,7	0,0	0,0	0,0
FB (mol/min)	18,9	19,9	31,4	31,3
FC (mol/min)	37,4	40,1	46,9	46,9
FD (mol/min)	18,9	40,0	21,7	21,8

Tabela8: Comparação das variáveis de saída para cada função objetivo

Após comparar os resultados da vazão de cada componente, conclui-se que dependendo da aplicação desejada, pode-se escolher qualquer uma das funções objetivo testadas. Por exemplo, se a matéria prima possuir baixo custo e algum dos subprodutos possuir valor agregado, provavelmente os custos de separação e recuperação do reagente A não compensariam, portanto deve-se escolher a função objetivo 4 (seletividade x conversão) como função a ser maximizada no projeto. Por outro lado, caso o reagente tenha valor agregado considerável ou os subprodutos sejam de difícil separação, deve-se escolher a seletividade como função objetivo a ser maximizada.

Ao escolher-se a função objetivo4 (seletividade x conversão), percebeu-se que a função poderia ser reescrita como a vazão de C, dividida pela vazão molar total de entrada, conforme demonstrado na equação 24 que corresponde a mesma função utilizada no método da região acessível.

$$fObj4 = Conversão * Seletividade = \left(\frac{[C]}{[C]+[B]+[D]} \right) * \left(1 - \frac{[A]}{[A]_0} \right) \quad (\text{eq. 21})$$

$$fObj4 = \left(\frac{[C]}{[C]+[B]+[D]} \right) * \left(\frac{[A]_0}{[A]_0} - \frac{[A]}{[A]_0} \right) \quad (\text{eq. 22})$$

$$\text{como } [B]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0$$

$$\text{e } [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 + [D]_0 = [A] + [C] + [B] + [D]$$

$$[A]_0 - [A] = [C] + [B] + [D]$$

$$fObj4 = \left(\frac{[C]}{[C]+[B]+[D]} \right) * \left(\frac{[C]+[B]+[D]}{[A]_0} \right) \quad (\text{eq. 23})$$

$$fObj4 = \left(\frac{[C]}{[A]_0} \right) \quad (\text{eq. 24})$$

Pode-se, então, construir gráficos análogos aos do método da região acessível para a reação de Trambouze. Os gráficos da região acessível são de concentração do produto desejado na saída do sistema de reação ([C]) versus concentração de reagente na saída do sistema de reação ([A]). Para chegarmos à fObj4, basta dividir os termos pela concentração de reagente na entrada ([A]₀). Como esta concentração é constante, não há modificação alguma na forma do gráfico, apenas na escala, que se torna normalizada nos dois eixos.

Foram escritas novas rotinas, ligeiramente modificadas para obter estas variáveis e uma rotina para a construção os gráficos do tipo região acessível, que estão representados nas figuras 15, 16 e 17, respectivamente. Para os sistemas com um só reator, cada valor de concentração de reagente na saída do sistema ([A]) está relacionado a apenas um valor de concentração do produto desejado na saída do sistema ([C]). Já para os sistemas com dois reatores a situação não é a mesma, um valor de concentração de reagente na saída do sistema pode estar associado a vários valores de concentração de produto na saída do sistema. Isto é explicado pelo fato de várias combinações possíveis de volumes de cada um dos reatores podem levar à mesma concentração de saída de reagente ([A]), mas que não necessariamente levam à mesma concentração de saída de produto ([C]). Desta forma, os gráficos obtidos para sistemas com dois reatores são exibidos separadamente (Figuras16 e 17), para facilitar a visualização.

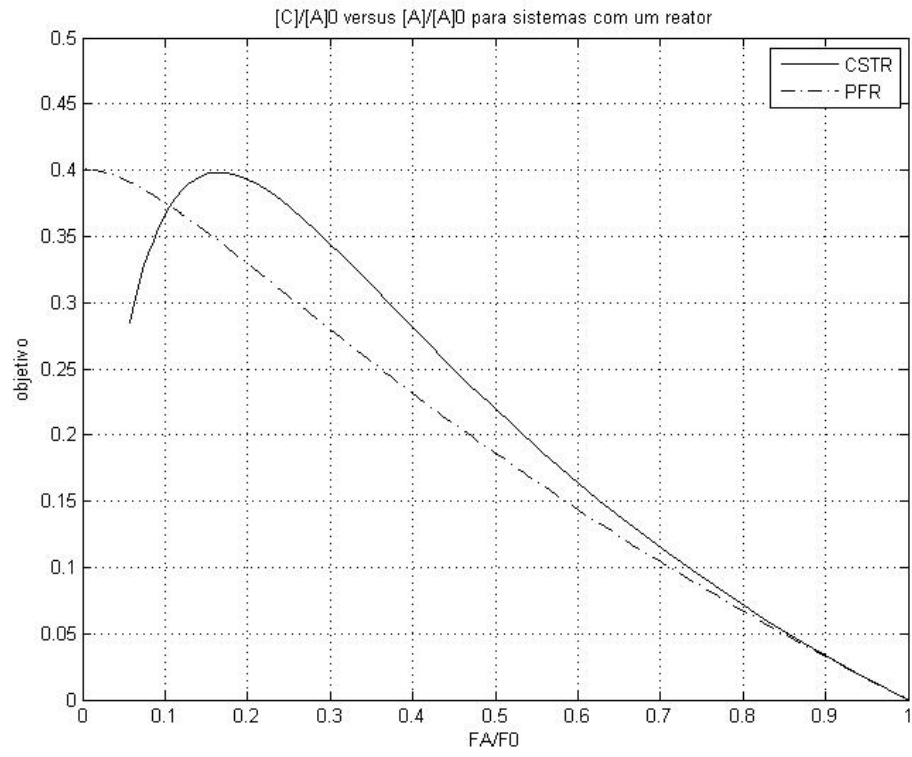


Figura 15: Gráfico de fObj4 versus vazão de entrada de reagente para CSTR e PFR

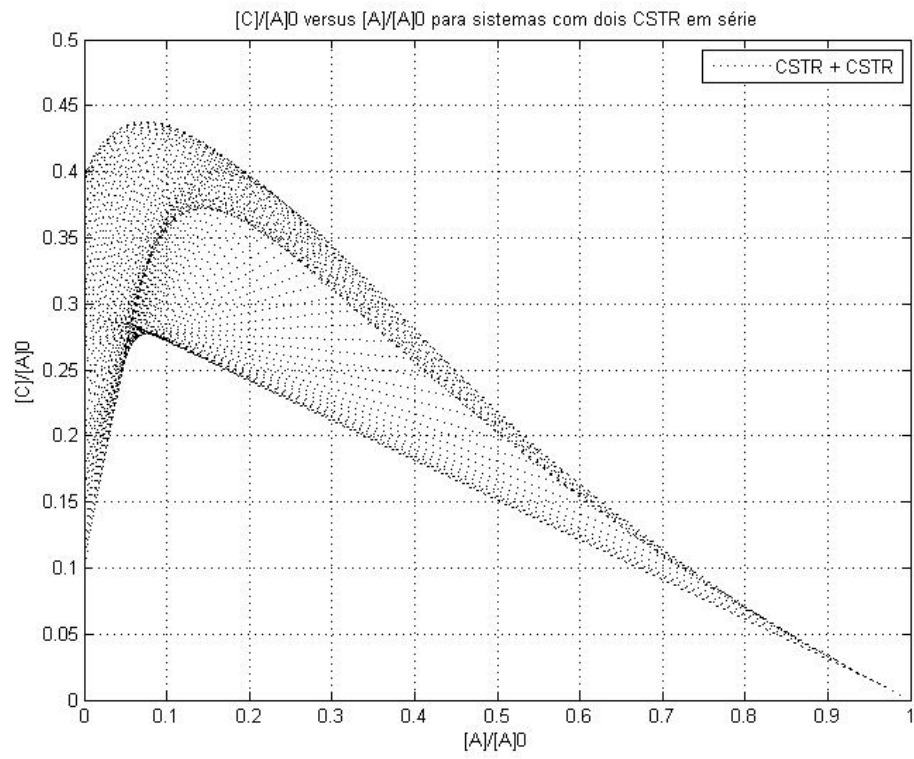


Figura 16: Gráfico de f_{Obj4} versus vazão de entrada de reagente para CSTR + CSTR

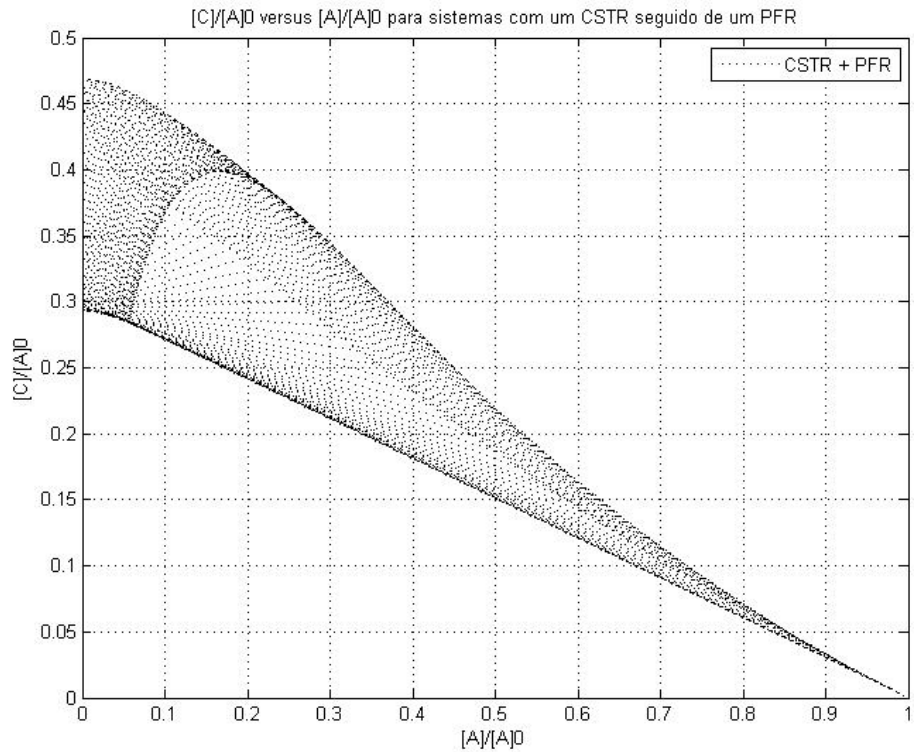


Figura17: Gráfico de fObj4 versus vazão de entrada de reagente para CSTR + PFR

Também é possível traçar os gráficos de função objetivo versus volume do reator, que tornam mais fácil a percepção do comportamento da função objetivo. Estes gráficos, no entanto, só fazem sentido quando há apenas um reator no sistema, pelo mesmo motivo anteriormente explicado. O gráfico de fObj4 versus Volume para os sistemas com apenas um reator está representado na Figura 18.

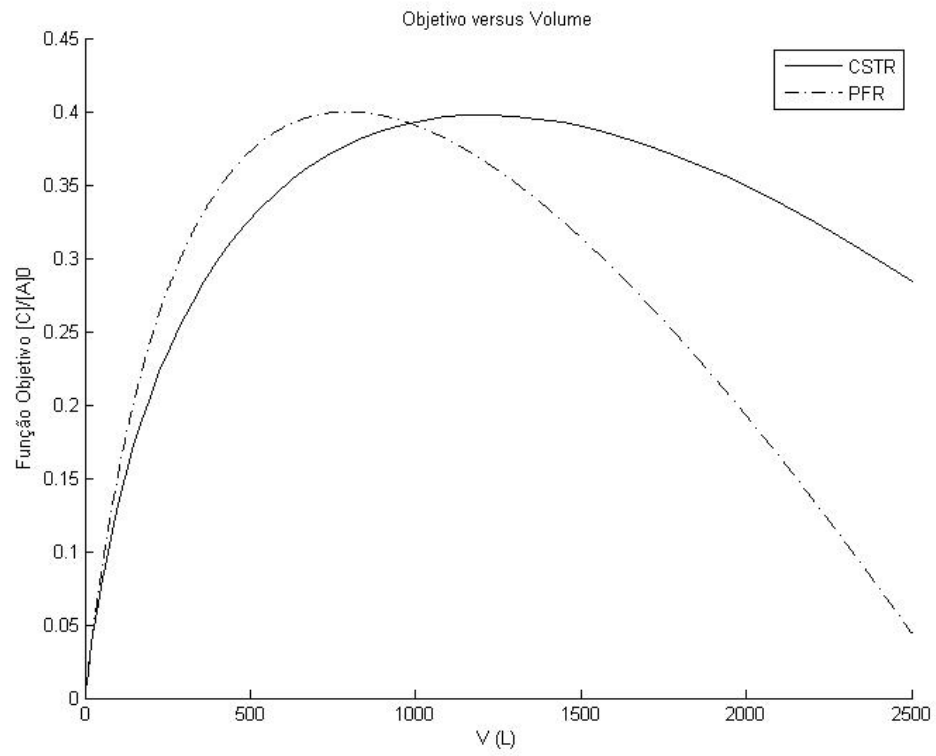


Figura 18: Gráfico da função objetivo versus Volume

Capítulo V - Síntese do Sistema de Reatores para produção de biodiesel via rota alcalina

O método de síntese do sistema de reatores proposto neste trabalho foi aplicado à produção de biodiesel, com o intuito de descobrir parâmetros ótimos na sua produção. Para tal são necessários: o estudo das rotas cinéticas de produção e a escolha de uma dessas rotas; o estudo dos parâmetros de interesse envolvidos no processo; a determinação das variáveis a serem otimizadas; a definição de um objetivo e conseqüentemente de uma função objetivo a ser maximizada; a definição de critérios de dimensionamento e, por fim, a implementação do método e análise dos resultados.

V.1 Escolha da rota cinética para reação

O estudo da cinética da reação de formação do biodiesel é uma etapa crucial na síntese do sistema de reatores, uma vez que as equações da cinética de reação são a base das equações que descrevem cada reator envolvido no sistema.

O biodiesel pode ser obtido por muitas rotas diferentes, dentre as quais a mais comumente utilizada na indústria é a reação de transesterificação entre óleos vegetais ou animais e alcoóis, com catalisador alcalino. Ainda assim, há muitas opções de matérias primas oleaginosas e alcoóis que podem ser utilizados, e a utilização de cada um implica em uma cinética de reação diferente.

Foi necessário, portanto, definir a rota e as matérias primas a serem consideradas neste trabalho, para então dar início ao estudo da cinética da reação. Determinou-se que a reação de formação do biodiesel estudada será a reação de transesterificação entre óleo de soja e metanol, utilizando hidróxido de sódio como catalisador. Esta rota foi escolhida por ser a mais utilizada atualmente no Brasil.

Diversos autores realizaram estudos sobre a cinética da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, mas apenas dois trabalhos foram feitos especificamente direcionados para a cinética da reação estudada no presente trabalho. Freedman et. al.(1986) estudou a transesterificação do óleo de soja, mas apenas um ensaio foi realizado utilizando-se metanol como reagente. Os outros ensaios foram realizados utilizando-se butanol. A cinética da reação foi proposta,

porém não há dados das constantes de reação para a reação com metanol.

Noureddini et. al (1997) realizou apenas para a reação entre metanol e óleo de soja, conforme desejado. Neste estudo, foram realizados muitos ensaios em um reator de mistura, em batelada, todos à pressão atmosférica e variaram-se a temperatura e a velocidade do misturador (expressa em número de Reynolds). A Figura 19 e a Figura 20 ilustram, respectivamente, a reação global de formação do biodiesel e as três etapas de reação consecutivas, onde k_{1-8} são as constantes de reação.

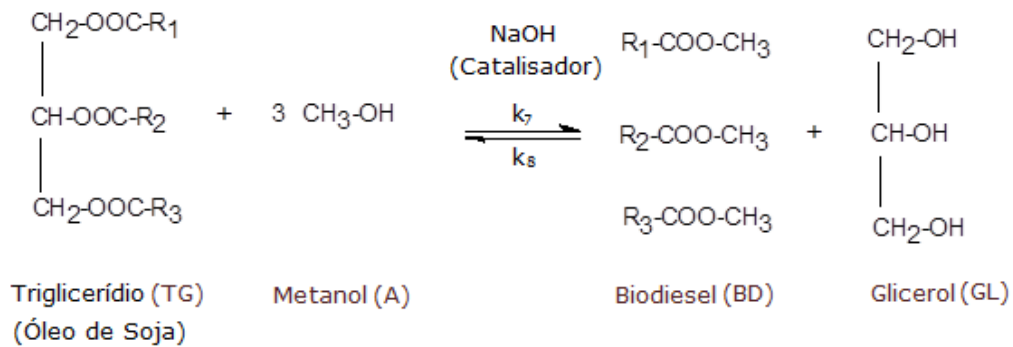


Figura 19: Reação de transesterificação

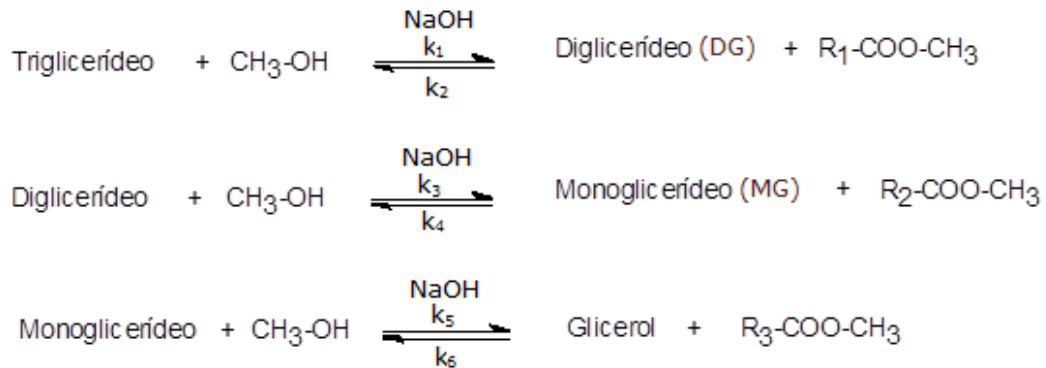


Figura 20: Etapas da reação de transesterificação

A forma geral do conjunto de equações diferenciais que caracterizam as reações de transesterificação é descrita nas equações 25 a 30.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][BD] - k_7[TG][A]^3 + k_8[GL][BD]^3 \quad (\text{eq. 25})$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][BD] - k_3[DG][A] + k_4[MG][BD] \quad (\text{eq. 26})$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][BD] - k_5[MG][A] + k_6[GL][BD] \quad (\text{eq. 27})$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][BD] + k_7[TG][BD]^3 - k_8[GL][BD]^3 \quad (\text{eq. 28})$$

$$\frac{d[BD]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][BD] + k_3[DG][A] - k_4[MG][BD] + k_5[MG][A] - k_6[GL][BD] + 3k_7[TG][BD]^3 - 3k_8[GL][BD]^3 \quad (\text{eq. 29})$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[BD]}{dt} \quad (\text{eq. 30})$$

Como se pode ver considerou-se a ocorrência das três etapas reacionais, cujas constantes cinéticas são k_{1-6} , além da reação instantânea, cujas constantes são k_7 e k_8 . Para o caso desconsiderando a ocorrência da reação instantânea, k_7 e k_8 são definidas como zero. O conjunto de equações proposto está ligeiramente diferente das equações propostas por Nouredini et. al.(1997) e também encontradas no trabalho de Marchetti et. al. (2007) O modelo encontrado em ambos os trabalhos está representado nas equações 31 a 36, com os termos diferentes marcados em **negrito**.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][A] - k_7[TG][A]^3 + k_8[A][GL]^3 \quad (\text{eq. 31})$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][BD] - k_3[DG][A] + k_4[MG][BD] \quad (\text{eq. 32})$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][BD] - k_5[MG][A] + k_6[GL][BD] \quad (\text{eq. 33})$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][BD] + k_7[TG][BD]^3 - k_8[GL][BD]^3 \quad (\text{eq. 34})$$

$$\frac{d[BD]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][BD] + k_3[DG][A] - k_4[MG][BD] + k_5[MG][A] - k_6[GL][BD] + \mathbf{k_7[TG][BD]^3 - k_8[GL][BD]^3} \quad (\text{eq. 35})$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[BD]}{dt} \quad (\text{eq. 36})$$

Há de se notar que sem as modificações propostas no presente trabalho, o balanço molar das reações não respeita a estequiometria das reações, fazendo com que o balanço de massa global não seja zero. Considerou-se que no trabalho

de Nouredini et. al. (1997) houve equívocos apenas de digitação nas equações do modelo, mas que no cálculo das constantes cinéticas, ajustaram-se as curvas para o modelo proposto no presente trabalho, pois este é condizente com o balanço de massa. Esta consideração, no entanto não foi provada.

As constantes cinéticas foram calculadas por Nouredini et. al. (1997) para o modelo proposto, ajustando os pontos experimentais aos modelos, com e sem a reação instantânea. Em seu trabalho, as constantes cinéticas encontram-se sem unidades, porém, analisando-se as unidades utilizadas ao longo do experimento pode-se deduzir a unidade das constantes cinéticas. A Tabela 9 contém os valores das constantes cinéticas, calculadas por Nouredini et. al. (1997) para a produção de do biodiesel através reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. As condições para as quais as constantes foram calculadas são 50°C e número de Reynolds igual a 6400, que estão de acordo com as utilizadas industrialmente. Considerou-se, portanto, no presente trabalho, a reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, via alcalina, a 50°C e 6400 Re. Utilizaram-se os parâmetros cinéticos, considerando a ocorrência da reação instantânea.

Constante Cinética	Com reação instantânea	Sem reação instantânea
k1 (L/min.mol)	0,049	0,050
k2 (L/min.mol)	0,102	0,110
k3 (L/min.mol)	0,218	0,215
k4 (L/min.mol)	1280	1228
k5 (L/min.mol)	0,239	0,242
k6 (L/min.mol)	7,00 x 10 ⁻³	7,00 x 10 ⁻³
k7 (L³/min.mol³)	7,84 x 10 ⁻⁵	-
k8 (L³/min.mol³)	1,58x 10 ⁻⁵	-

Tabela 9: Constantes cinéticas

V.2 Definição de Parâmetros do Projeto

Para a resolução do problema de síntese, é preciso definir determinados parâmetros do projeto, a saber: capacidade de produção, variáveis a serem otimizadas e função objetivo.

V.2.1 Capacidade de produção

O primeiro parâmetro que deve ser definido no projeto é a capacidade de produção. No Brasil, há cerca de 100 usinas produtoras de biodiesel e, segundo estimativas, a capacidade instalada nacional é de 176 milhões de litros anuais e a produção é feita por produtores de grande, médio e pequeno porte.

O órgão regulamentador do biodiesel no Brasil é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, que determina às especificações técnicas do produto e as regulamentações para a produção e comercialização do biodiesel no país. A produção é determinada pela Resolução ANP N^o 18, de 22.6.2007, que estabelece um valor mínimo de produção de 10.000 L/mês, para a comercialização do produto. Baseando-se nesta resolução, decidiu-se realizar o presente estudo para a capacidade mínima de produção mensal, isto é 10.000 L/mês.

O valor da vazão de biodiesel no processo é calculado a partir da capacidade de produção da planta, levando-se em conta as seguintes considerações:

- A unidade produtora irá operar cinco dias na semana;
- A partida e a parada da planta consomem, cada uma, 1 hora por dia, resultando em um regime de produção de 6 horas;
- A planta funciona 21 dias por mês.

Para este cenário, a vazão volumétrica operacional de produção do biodiesel corresponde a 79,36 L/h, ou seja, 1,323 L/min. A partir deste valor, calcula-se as vazões molar e volumétrica de entrada de reagente (óleo de soja) no sistema de reação. Para tal, foram utilizados os valores das massas molares e densidades tanto do óleo de soja, quanto do biodiesel, apresentadas na Tabela 10:

	Massa Molecular, g/mol	Densidade, g/L
Óleo de Soja	872,6 (calculado por balanço de massa)	925 g/L (calculado)
Biodiesel (de óleo de soja)	292,2 (National Biodiesel Board)	882 (U.S. Department of Energy)

Tabela 10: Massas molares e densidades do óleo de soja e do biodiesel

Para a determinação da vazão do óleo de soja na entrada do sistema de reação, considerou-se um rendimento molar de 90%. O valor esperado para o rendimento da reação após a otimização é superior a 90%, de modo que esta escolha é conservativa e garante que a produção real será maior que a capacidade mínima definida pela ANP. A vazão de entrada de óleo é determinada a partir da equação 37 e será de 1,479 mol/min de óleo de soja.

$$F_{BD} \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) = Q_{BD} \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \cdot \frac{\rho_{BD}(\text{g/L})}{MM_{BD}(\text{g/mol})} \quad (\text{eq. 37})$$

$$F_{BD} \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) = 1,323 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \cdot \frac{882 \text{ (g/L)}}{292,2 \text{ (g/mol)}} \quad (\text{eq. 38})$$

$$F_{BD} = 3,993 \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \quad (\text{eq. 39})$$

$$\text{Pela estequiometria, } F_{BD} = \text{rendimento} \times 3 \cdot F_{TG} \quad (\text{eq. 40})$$

$$F_{BD} = 0,9 \times 3 \cdot F_{TG}; \quad F_{TG} = 1,479 \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \quad (\text{eq. 41})$$

$$Q_{TG} = 1,395 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \quad (\text{eq. 42})$$

V.2.2 Variáveis a serem otimizadas

O problema de síntese do sistema de reação para a produção de biodiesel via rota alcalina apresenta diferenças substanciais quando comparado à reação de Trambouze:

- ✓ Presença de dois reagentes;
- ✓ Presença de um coproduto, no caso o glicerol;
- ✓ Presença de dois subprodutos, os mono e diglicerídeos;
- ✓ Ocorrência de três reações consecutivas.

Devido a estas diferenças é necessário reescrever as rotinas utilizadas anteriormente para tratar do novo problema. Para tal, devem ser definidas as novas variáveis de entrada do problema e as variáveis a serem otimizadas.

Com a vazão de operação de óleo de soja já definida, é necessário definir a vazão de operação de metanol. Na produção de biodiesel via rota alcalina, utiliza-se usualmente metanol em excesso, que conforme mencionado anteriormente passa por etapas de separação e retorna ao processo. Segundo Van Gerpen (2004) uma razão de álcool/óleo de no mínimo 4,8:1 é necessária para que a reação de formação seja completa. Em seus estudos sobre a cinética da reação, Freedman (1986) utilizou uma proporção de álcool/óleo de 30:1, valor dez vezes superior à relação estequiométrica.

Vale ressaltar que em todos os artigos analisados a produção de biodiesel foi realizada em batelada. Este trabalho propõe a operação em regime contínuo, de modo que os valores ótimos da razão de metanol/óleo podem ser diferentes dos encontrados na literatura.

Os valores ótimos de vazão de entrada de metanol também podem variar de acordo com a função objetivo a ser maximizada, o fluxograma e o volume dos reatores. Desta forma, definiu-se que a vazão de alimentação de metanol no sistema, o volume dos reatores envolvidos e seus tipo são variáveis a serem otimizadas no problema. Os dados de entrada do problema são a capacidade e a cinética da reação e os dados de saída são, além das variáveis otimizadas, as vazões de saída de cada componente do sistema de reação e o valor da função objetivo maximizada. Deve-se, então, definir qual função objetivo será maximizada neste trabalho.

V.2.3 Função Objetivo

Para se definir a forma da função objetivo, é preciso, inicialmente, determinar quais ganhos deseja-se obter através da otimização do sistema reacional. A seleção da função objetivo a ser utilizada é baseada em uma avaliação econômica preliminar de cada espécie química envolvida no processo, bem como do cenário do biodiesel no Brasil.

O óleo de soja e o metanol são matérias primas de baixo custo, encontradas em abundância no cenário nacional. No processo, utiliza-se metanol em excesso e deseja-se que o óleo de soja seja consumido completamente. O glicerol é um coproduto da reação que possui valor agregado. O aumento da produção de glicerol indica a menor ocorrência de reações incompletas, e conseqüentemente, há formação de mono e diglicerídeos residuais.

Os monoglicerídeos e os diglicerídeos podem ser considerados subprodutos da reação, embora sejam intermediários. A presença dos mesmos acarreta características indesejáveis ao biodiesel formado. A resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008, não estipula um valor máximo para o teor de mono e diglicerídeos presentes no biodiesel, embora estes devam ser medidos e anotados. Na Europa e nos Estados Unidos, por sua vez, nas especificações do biodiesel B100 há um teor máximo especificado para o mono e o diglicerídeos. Segundo a norma européia EN 14214, o teor máximo de monoglicerídeos em massa no biodiesel é de 0,80% e de diglicerídeos é de 0,20%.

Os modelos das funções objetivo que relacionam seletividade e conversão, já utilizados no presente trabalho, se mostram válidos também para o caso do biodiesel. As funções devem ser então ajustadas para o caso da reação de transesterificação e estão descritas nas equações 43,44,45 e 46.

$$fObj1 = Seletividade = \frac{[BD]}{[MG]+[DG]+[BD]} \quad (eq. 43)$$

$$fObj2 = Conversão = 1 - \frac{[TG]}{[TG]_0} \quad (eq. 44)$$

$$fObj3 = \frac{(Conversão+Seletividade)}{2} = \left(\frac{[BD]}{[MG]+[DG]+[BD]} + 1 - \frac{[TG]}{[TG]_0} \right) * \frac{1}{2} \quad (eq. 45)$$

$$fObj4 = Conversão * Seletividade = \left(\frac{[BD]}{[MG]+[DG]+[BD]} \right) * \left(1 - \frac{[TG]}{[TG]_0} \right) \quad (eq. 46)$$

Devido à problemática da presença dos mono e diglicerídeos, decidiu-se escolher a seletividade como função objetivo a ser utilizada neste trabalho, de forma a minimizar a presença destas substâncias no biodiesel. No entanto, para comparação dos resultados, testaram-se todas as funções objetivo e todos os resultados são apresentados na seção V.3.

V.2.4 Critérios de Volume máximo

A fim de estabelecer um valor limite para os volumes dos reatores, definiram-se critérios de volume máximo. Segundo Van Gerpen (2004), um reator em batelada atinge mais de 90% de conversão, após uma hora de reação, utilizando-se 6 mols de metanol para cada mol de óleo de soja, o dobro da razão estequiométrica. No estudo da cinética de reação feito por Nouredini (1995), no entanto, os valores obtidos são de cerca de 80% de conversão após uma hora nas mesmas condições. Considerando-se uma hora o tempo de residência mínimo para um reator em batelada que opere com uma razão de metanol/óleo de 6:1, pode-se calcular o volume mínimo para que a unidade possa operar com a capacidade tomada por base neste projeto, 10.000 L/mês.

$$F_{TG} = 1,479 \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right), \quad F_A = 6 * F_{TG} = 8,874 \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \quad (\text{eq. 47})$$

$$Q_{TG} = 1,395 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right), \quad Q_A = 0,359 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)$$

$$Q_{Total} = 1,754 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)$$

$$Q_{Total} * t_{residencia} = V_{min_{batelada}} (L) = 105,3 L \quad (\text{eq. 48})$$

Considerou-se que o volume máximo do reator CSTR corresponde ao volume mínimo do reator batelada, uma vez que para volumes superiores a este valor a operação em batelada se torna preferível. Desta maneira, o volume máximo do reator CSTR é de 105,3L.

Deve-se notar que o tempo de residência será menor caso o valor da razão metanol/óleo obtido na otimização seja maior do que 6.

Para os reatores PFR definiu-se que o volume máximo ($V_{máx_{PFR}}$) corresponde a um quarto (1/4) do volume máximo do CSTR, uma vez que, geralmente, é necessário um menor volume de reator PFR para se atingir uma mesma conversão. Além disso, para uma determinada conversão, só é viável o uso do PFR se o volume deste for consideravelmente menor que o volume do CSTR.

No caso de dois reatores CSTR, considerou-se o volume máximo total como o volume máximo de um reator CSTR ($V_{máx_{CSTR}}$).

Para um CSTR seguido de um PFR, considerou-se que o valor máximo da soma dos volumes segue a equação 49. Nota-se que:

- Caso o volume do PFR seja zero, o sistema possuirá apenas um CSTR, e valor máximo do volume total ($V_{máx_{CSTR+PFR}}$) será igual a $V_{máx_{CSTR}}$.
- Caso o volume do CSTR seja zero, o sistema possuirá apenas um PFR e o valor máximo do volume total será $V_{máx_{PFR}}$.
- Caso o volume de ambos os reatores seja maior que zero, o valor de $V_{máx_{CSTR+PFR}}$ será uma média ponderada pelo máximo de cada reator.

$$V_{máx_{CSTR+PFR}} = \frac{V_{CSTR}}{V_{CSTR}+V_{PFR}} \cdot V_{máx_{CSTR}} + \frac{V_{PFR}}{V_{CSTR}+V_{PFR}} \cdot V_{máx_{PFR}} \quad (\text{eq. 49})$$

V.3 Aplicação do Método e Resultados

V.3.1 Aplicação do método para a Função Objetivo Seletividade

Definida a cinética e todos os parâmetros do sistema pôde-se aplicar o método proposto à produção de biodiesel, utilizando-se o *software* MATLAB© para a programação das rotinas. Os resultados obtidos para a função objetivo escolhida (a seletividade), estão apresentados na Tabela 11.

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: Seletividade	0,9932	1,000	0,9988	1,000
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 105,3$	$V_{PFR} = 15$	$V_{CSTR1} = 59,9$ $V_{CSTR2} = 43,4$	$V_{CSTR} = 0,22$ $V_{PFR} = 0$
Vazão ótima de metanol (mol/min)	97,2	Infinito	102,5	Infinito
Razão molar ótima de metanol/óleo de soja	65,7	Infinito	69,3	Infinito

Tabela 11: Resultados para a função objetivo igual à seletividade

Como pode ser observado na Tabela 11, os valores da função objetivo atingiram o valor máximo possível para as conformações de um PFR e CSTR

seguido de PFR. No entanto, o valor ótimo da vazão de metanol tendeu para infinito nestes dois casos, o que é fisicamente impossível. Para que fosse possível comparar o rendimento de todos os fluxogramas, definiu-se que o valor máximo da vazão de metanol nestas duas configurações é o maior valor ótimo numérico obtido: 102,5 mol/min. Essas novas restrições foram introduzidas nas rotinas e os resultados obtidos após a execução das mesmas encontram-se na Tabela 12.

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: Seletividade	0,9932	0,9994	0,9988	0,9994
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 105,3$	$V_{PFR} = 26,3$	$V_{CSTR1} = 59,9$ $V_{CSTR2} = 43,4$	$V_{CSTR} = 0,68$ $V_{PFR} = 26,1$
Vazão ótima de metanol (mol/min)	97,2	102,5	102,5	102,5
Razão molar ótima de metanol/óleo de soja	65,7	69,3	69,3	69,3

Tabela 12: Resultados para a seletividade, limitando-se a vazão de metanol

Analisando-se a Tabela 12, observa-se que o maior valor da função objetivo é atingido com a configuração de apenas um PFR ou de um reator CSTR seguido de um PFR. No entanto, o volume ótimo do CSTR nesta última configuração tendeu para zero, mostrando que o sistema é equivalente ao de apenas um PFR. Desta forma, para esta função objetivo, este sistema será descartado.

Além disso, pode-se observar que os volumes ótimos obtidos para cada conformação são os seus volumes máximos. A mesma rotina, ao ser executada sem esta restrição do volume máximo gera valores que tendem para o infinito, tanto para os volumes ótimos, quanto para as vazões de entrada ótimas de metanol. Com as restrições de volume, no entanto, o volume ótimo tende para o volume máximo e a vazão de metanol é otimizada para os sistemas com apenas reatores CSTR. Nos sistemas que possuem um PFR a vazão de metanol também tende para o infinito, mesmo com as restrições de volume.

Os resultados para a razão ótima de metanol/óleo de soja na entrada do sistema reacional mostram que no processo contínuo, atinge-se a maior seletividade

com proporções mais de vinte vezes maiores que a estequiométrica. No entanto, a utilização destas proporções deve acarretar maiores custos de separação e reciclo do metanol e uma análise econômica deve ser feita para avaliar se a mesma é viável.

Como se deseja obter concentrações muito baixas de mono e diglicerídeos é necessário comparar os valores das vazões de saída de cada fluxograma, para que se possa avaliar melhor a diferença entre eles; estes dados estão mostrados Tabela 13.

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR
Vazão de saída de Biodiesel (mol/min)	4,22009	4,43389	4,41789
Vazão de saída de Metanol(mol/min)	92,99292	98,10899	98,12504
Vazão de saída de Óleo de Soja(mol/min)	0,05743	0,00004	0,00386
Vazão de saída de Diglicerídeos (mol/min)	0,01582	0,00052	0,00211
Vazão de saída de Monoglicerídeos (mol/min)	0,01297	0,00195	0,00333
Vazão de saída de Glicerol (mol/min)	1,39278	1,47649	1,46971

Tabela 13: Valores das vazões de saída dos fluxogramas

Com estes resultados, pode-se ver que apesar da pequena diferença numérica na função objetivo, as vazões de saída dos subprodutos apresentaram diferenças consideráveis. Para uma melhor análise dos dados, as concentrações de saída dos subprodutos e do óleo não reagido foram expressas em porcentagem peso/peso em relação ao biodiesel formado (Tabela 14). Na mesma tabela estão os valores limites segundo a especificação europeia EN 14214.

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 14, conclui-se que apenas o produto do reator PFR se enquadra nas especificações de biodiesel vigentes na Europa. Este fato mostra que pequenas diferenças na função objetivo podem gerar diferenças significativas no produto e, neste caso, se mostram relevantes na resolução do problema de síntese do sistema de reatores.

	Especificação EN 14214	CSTR	PFR	CSTR + CSTR
% p/p de Óleo não reagido no biodiesel	0,2% (max.)	3,858%	0,003%	0,258%
% p/p de Diglicerídeos no biodiesel	0,2% (max.)	0,746%	0,024%	0,099%
% p/p de Monocerídeos no biodiesel	0,8% (max.)	0,352%	0,053%	0,090%

Tabela 14: Concentrações peso/peso de óleo e subprodutos no biodiesel

Para melhor observação e comparação do comportamento da função objetivo em relação à vazão de entrada de metanol, plotou-se, em um mesmo gráfico (Figura 21), as três curvas referentes a cada fluxograma.

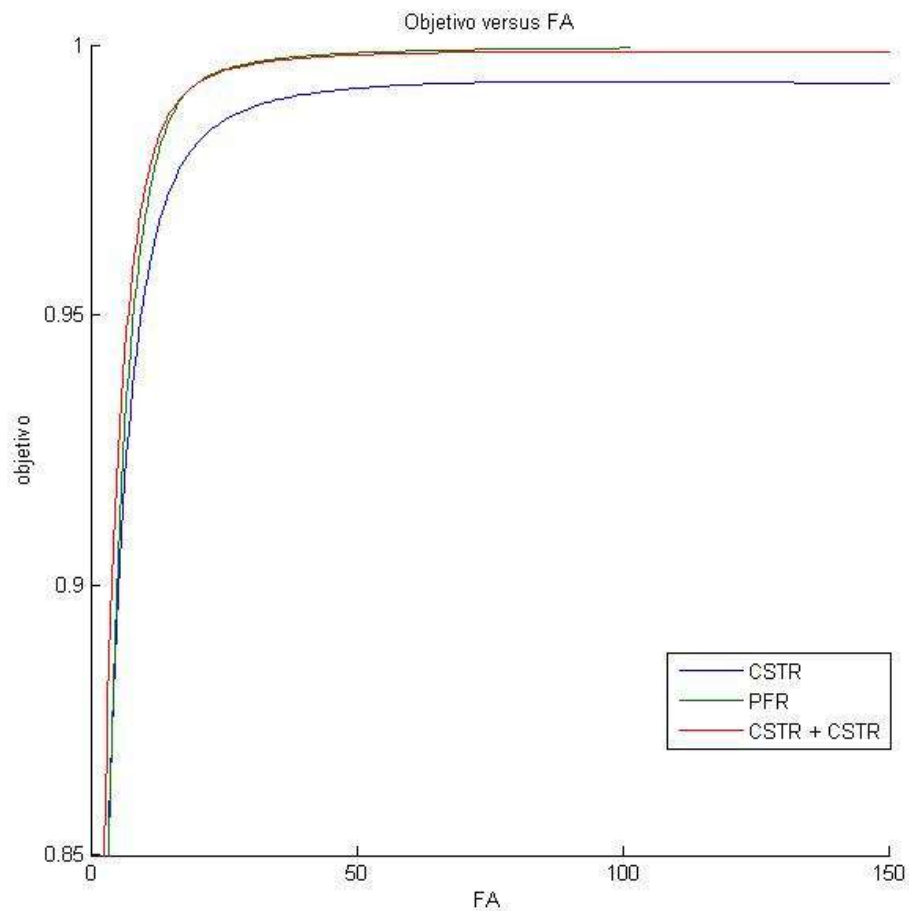


Figura 21: Gráfico da função objetivo versus vazão de entrada de metanol

V.3.2 Aplicação do método para as outras funções objetivo

Com o intuito de comparar os resultados obtidos, testou-se a otimização das outras três funções objetivo, representadas nas equações 44, 45 e 46, respectivamente. Como realizado no item anterior, para cada função objetivo, a vazão de metanol dos fluxogramas que contêm um reator PFR foi limitada ao maior valor obtido anteriormente da vazão ótima de metanol (102,5 mol/min). Os resultados de cada otimização encontram-se nas tabelas 15, 16 e 17.

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: Conversão	0.9624	0.99997	0.9980	0.99997
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 105,3$	$V_{PFR} = 26,3$	$V_{CSTR1} = 80,4$ $V_{CSTR2} = 24,9$	$V_{CSTR} = 0,47$ $V_{PFR} = 26,2$
Vazão ótima de metanol (mol/min)	69,4	102,5	46,9	102,5
Razão molar ótima de metanol/óleo de soja	46,9	69,3	31,7	69,3

Tabela 15: Resultados para função objetivo igual à conversão

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: (Conversão + Seletividade)/2	0,9777	0,9997	0,9980	0,9997
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 105,3$	$V_{PFR} = 26,3$	$V_{CSTR1} = 81,88$ $V_{CSTR2} = 23,44$	$V_{CSTR} = 0,68$ $V_{PFR} = 26,2$
Vazão ótima de metanol (mol/min)	73,8	102,5	59,0	102,5
Razão molar ótima de metanol/óleo de soja	49,9	69,3	39,9	69,3

Tabela 16: Resultados para função objetivo igual à média entre conversão e seletividade

	CSTR	PFR	CSTR + CSTR	CSTR + PFR
Função objetivo: Conversão * Seletividade	0,9557	0,9994	0,9960	0,9994
Volumes ótimos (L)	$V_{CSTR} = 105,3$	$V_{PFR} = 26,3$	$V_{CSTR1} = 81,88$ $V_{CSTR2} = 23,44$	$V_{CSTR} = 0,68$ $V_{PFR} = 26,2$
Vazão ótima de metanol (mol/min)	73,7	102,5	59,0	102,5
Razão molar ótima de metanol/óleo de soja	49,9	69,3	39,9	69,3

Tabela 17: Resultados para função objetivo igual ao produto entre conversão e seletividade

Ao analisar os resultados para as funções objetivo testadas, pode-se perceber que, em todos os casos, o fluxograma contendo apenas um PFR apresentou os melhores resultados. Para todas as funções objetivo consideradas, os valores de volume ótimo e de vazão ótima de entrada de metanol obtidos se repetiram, sempre atingindo os valores máximos estipulados.

Capítulo VI - Conclusões

O método proposto para a resolução do problema de síntese do sistema de reatores foi validado e aplicado à reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Na etapa de validação comparou-se o método com trabalhos realizados para a reação de *Trambouze*. Comparando-se os resultados obtidos, o método mostrou-se eficiente e, mesmo possuindo simplificações, aproximou-se dos resultados da literatura.

Com base nos resultados obtidos quando aplicado à produção de biodiesel, o fluxograma contendo um reator do tipo PFR se mostrou mais eficiente, embora a configuração mais utilizada industrialmente seja a de um CSTR. O fluxograma apresentou um maior valor da função objetivo quando comparado aos demais. O biodiesel resultante desta configuração ótima foi o único que se adequou às normas vigentes na Europa, o que corrobora a sua maior qualidade perante aos demais.

Como sugestão para trabalhos futuros recomenda-se:

- ✓ Levar em conta fatores econômicos na função objetivo;
- ✓ Utilizar critérios de projeto e dimensionamento mais robustos;
- ✓ Aplicar o método proposto a outras rotas de produção de biodiesel;
- ✓ Considerar uma superestrutura mais complexa, com correntes de *feedback* e/ou *by-pass*.

Referências Bibliográficas

TRAMBOUSE, P.J.; PIRET, E.L. Continuous stirred tank reactors: designs for maximum conversions of raw material to desired product: homogeneous reactions. *AIChE J.*, New York, v. 5, p. 384-390, 1959.

PAYNTERS, J.D.; HASHINS, D.E. Determination of optimal reactor type. *Chem. Eng. Sci.*, New York, v. 25, n. 1, p. 1415-1422, 1970.

ACHENIE, L.K.E.; BIEGLER, L.T. Algorithm synthesis of chemical reactor networks using mathematical programming. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington, D.C., v. 25, n. 1, p. 621-627, 1986.

KOKOSSIS, A.; FLOUDAS, C. Optimization of complex reactor network. 1: isothermal operation. *Chem. Eng. Sci.*, New York, v. 45, n. 3, p. 595-614, 1990

VAN GERPEN JH, HAMMOND EG, LIANGPING Y, MONYEM A. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. Society of Automotive Engineers Paper No. 971685, SAE, Warrendale, PA, 1997.

FANGRUI MA AND MILFORD A HANNA, "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, 70, 1-15, 1999.

Biodiesel Handling and Use Guide Fourth Edition NREL/TP-540-43672 National Renewable Energy Laboratory Innovation for Our Energy Future, 2009.

BONDIOLI P.; CORTESI N.; MARIANI C. Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 120–126; 2008.

SCHWEIGER C. A.; FLOUDAS, C. A. Optimization Framework for the Synthesis of Chemical Reactor Networks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 38, 744-766, 1999.

VAN GERPEN J.; Biodiesel processing and production, *Fuel Process Technol* 86, pp. 1097–1107, 2005.

FREEDMAN B.; BUTTERFIELD R.; PRYDE E. Transesterification kinetics of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 63(10):1375–80, 1986.

NOUREDDINI H.; ZHU D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 74(11):1457–63, 1997.

DARNOKO D.; CHERYAN M Kineticsof palm oil transesterification in a bath reactor. *J Am Oil Chem Soc* 77 (11):.1263– 1267, 2000.

WESTERBERG, A. W.; A Retrospective on design and process synthesis. *Computers and Chemical Engineering* 28 (2004) 447-458

MASSO, A. H., & RUDD, D. F. The synthesis of systems designs: Heuristic structuring. *AIChE Journal*, 1969.

FEINBERG, M.; HILDEBRANDT, D. Optimal Reactor Design from a Geometric Viewpoint. *Chem. Eng. Sci.*, 1637, 52 (10), 1997.

HENDRY, I. E., RUDD, D. F., & SEADER, J. D. Synthesis in the design of chemical processes. *AIChE Journal*, 19, 1973.

MARCHETTI JM, MIGUEL VU, ERRAZU AF. Possible methods for biodiesel production. *Renew Sust Energy Rev*;11:1300, 2007.

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Acesso em Setembro de 2011. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>>.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

PNPB - Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel. Acesso em Setembro de 2011. Disponível em <<http://www.mda.gov.br/>>

Apêndice A1 – Rotinas em Matlab para a reação de Trambouze

CSTR.m

```
function fcns = CSTR(z, F, V, FA0, FB0, FC0)

%Variáveis do sistema de equações
CA = z(1);
FA = z(2);
FB = z(3);
FC = z(4);

%Constantes das reações
k1 = 0.025;      %mol(L.min)^-1  %0
k2 = 0.2;        %min^-1         %1
k3 = 0.41;       %L(mol.min)^-1  %2

%Ordem das reações
n = 0;
m = 1;
p = 2;

%Taxa de reação de A
rA = k1*CA^n + k2*CA^m + k3*CA^p;

%Equações do sistema
fcns(1) = FA - FA0 + V*rA;
fcns(2) = FB - FB0 - V*k1*CA^n;
fcns(3) = FC - FC0 - V*k2*CA^m;
fcns(4) = FA - F*CA;

end
```

PFR_Trambouze.m

```
function df=PFR_Trambouze(V,F)

%Constantes das reações
k1 = 0.025;      %mol(L.min)^-1  %0
k2 = 0.2;       %min^-1         %1
k3 = 0.41;      %L(mol.min)^-1  %2

%Ordem das reações
n = 0;
m = 1;
p = 2;

%Vazão total
F0 = 100;

%Concentração de A
CApfr = F(1)/F0;

%Formulação das equações diferenciais
df(1,:) = -k1-k2*CApfr(1)^m-k3*CApfr(1)^p;
df(2,:) = k1*CApfr(1)^n;
df(3,:) = k2*CApfr(1)^m;
df(4,:) = k3*CApfr(1)^p;

end
```

optimCSTR.m

```
function S = optimCSTR(K)

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1e3;      %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1e3;  %Máximo de evaluations por iteração

%Chute inicial
x0 = [0.5 30 30 30];

%Parâmetros de entrada do sistema
F0 = 100;      %Vazão total de alimentação
FA0 = 100;     %Alimentação pura em A
FB0 = 0;      %Não há alimentação de B
FC0 = 0;      %Não há alimentação de C

%Definição do volume a partir da variável auxiliar de otimização "K"
V(1)=K^2;

%Resolução das equações do CSTR
tmp = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(1), FA0, FB0, FC0);

%Valores finais das vazões
FA = tmp(2);
FB = tmp(3);
FC = tmp(4);
FD = F0 - FA - FB - FC;

% Eliminando possibilidades fisicamente impossíveis
if FA < 0 || FB < 0 || FC < 0 || FD < 0
    FA = 100;
    FD = 100;
end

%S = FC/F0;
%S = ( FC/(FB + FD + FC)+(1-FA/F0) )/2;
%S = ( FC/(FB + FD + FC))*(1-FA/F0);
%S = (1-FA/F0);

%Cálculo da função objetivo
S = FC/(FB + FD + FC);
S = -S;      %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_
```

optimPfr.m

```
function S = optimPfr(F0)

%Definição das variáveis globais utilizadas
global Vpfr

%Parâmetros de entrada do sistema
FBO = 0;      %Não há alimentação de B
FCO = 0;      %Não há alimentação de C
FDO = 0;      %Não há alimentação de D
FA0 = F0 - FDO - FBO - FCO; %Vazão de A obtida a partir da vazão total

Vspan=[0 2500];      %Span de resolução das EDOS
ic = [FA0; FBO; FCO; FDO]; %Chutes iniciais

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = odeset('MaxStep', 0.5);

%Resolução das equações diferenciais do PFR
[V,F]=ode45('PFR_Trambouze',Vspan,ic, options);

%Valores finais das vazões após solução das equações
FA = F(:,1);
FB = F(:,2);
FC = F(:,3);
FD = F(:,4);

% Eliminando possibilidades fisicamente impossíveis
a=size(FA);
for i = 1:a(1);

if FA(i) < 0 || FB(i) < 0 || FC(i) < 0 || FD(i) < 0
    FA(i) = 100;
    FD(i) = 100;
end
end

%%Outras funções objetivos utilizadas (conversão, seletividade, média...)
%S = FC./(FB + FD + FC);
%S = FC./F0;
%S = ( FC./(FB + FD + FC)+(1-FA./F0) )/2;
%S = (1-FA./F0);

%Cálculo da função objetivo
S = (FC./(FB + FD + FC)).*(1-FA./F0);

%plot(V,S);
xlabel('V (L)');
ylabel('objetivo');

%Obtenção do máximo valor da função objetivo
[Smax, I] = max(S);

Vpfr = V(I);      %Volume em que ocorre o máximo da função objetivo
```



```
S = -Smax;      %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_s
```

optim2CSTR.m

```
function S = optim2CSTR(K)

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1000;      %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1000; %Máximo de evaluations por iteração

%Chute inicial
x0 = [0.5 20 20 20];

%Parâmetros de entrada do sistema
F0 = 100;      %Vazão total de alimentação
FA0 = 100;     %Alimentação pura em A
FB0 = 0;      %Não há alimentação de B
FC0 = 0;      %Não há alimentação de C

%Definição dos volumes a partir da variável auxiliar de otimização "K"
V(1)=K(1)^2;
V(2)=K(2)^2;

%Resolução do primeiro CSTR
CSTR1 = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(1), FA0, FB0, FC0);

%Redefinição das vazões de entrada do segundo CSTR,
% a partir dos resultados do primeiro obtidos anteriormente.
FA = CSTR1(2);
FB = CSTR1(3);
FC = CSTR1(4);

%CA = FA/F0;
%ic= [CA/2 FA/2 FB*1.5 FC*1.5];

%Resolução do segundo CSTR
CSTR2 = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(2), FA, FB, FC);

%Valores finais das vazões
FA = CSTR2(2);
FB = CSTR2(3);
FC = CSTR2(4);
FD = F0 - FA - FB - FC;

% Eliminando possibilidades fisicamente impossíveis
if FA < 0 || FB < 0 || FC < 0 || FD < 0
    FA = 100;
    FD = 100;
end

%%Outras funções objetivos utilizadas (conversão, seletividade, média...)
%S = FC/(FB + FD + FC);
%S = FC/F0;
%S = (1-FA/F0);
%S = ( FC/(FB + FD + FC)+(1-FA/F0) )/2;

%Cálculo da função objetivo
```

```
S = (FC/(FB + FD + FC))*(1-FA/F0);  
S = -S;      %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_
```

optimBoth.m

```
function S = optimBoth(K)

%Definição das variáveis globais utilizadas
global Vpfrboth

%----- CSTR -----
%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1000;           %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1000;      %Máximo de evaluations por iteração

%Chute inicial
x0 = [0.5 20 20 20];

%Parâmetros de entrada do sistema
F0 = 100;           %Vazão total de alimentação
FA0 = 100;          %Alimentação pura em A
FB0 = 0;           %Não há alimentação de B
FC0 = 0;           %Não há alimentação de C

%Definição do volume a partir da variável auxiliar de otimização "K"
V(1)=K(1)^2;

%Resolução das equações do CSTR
CSTR1 = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(1), FA0, FB0, FC0);

%----- PFR -----
%Redefinição das vazões de entrada do PFR,
% a partir dos resultados obtidos do CSTR.
FA = CSTR1(2);
FB = CSTR1(3);
FC = CSTR1(4);
FD = F0 - FA - FB - FC;

Vspan=[0 1000];           %Span de resolução das EDOs do PFR
ic = [FA; FB; FC; FD];   %Chutes iniciais do PFR

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações diferenciais
options2 = odeset('MaxStep', 0.5);

%Resolução das equações diferenciais do PFR
[V,F]=ode45('PFR_Trambique',Vspan,ic, options2);

%Valores finais das vazões após solução das equações
FA = F(:,1);
FB = F(:,2);
FC = F(:,3);
FD = F(:,4);

% Eliminando possibilidades fisicamente impossíveis
a=size(FA);
for i = 1:a(1);
```

```

if FA(i) < 0 || FB(i) < 0 || FC(i) < 0 || FD(i) < 0
    FA(i) = 100;
    FD(i) = 100;
end
end

%%Outras funções objetivos utilizadas (conversão, seletividade, média...)
%S = FC./(FB + FD + FC);
%S = FC./F0;
%S = ( FC./(FB + FD + FC)+(1-FA./F0) )/2;
%S = (1-FA./F0);

%Cálculo da função objetivo
S = (FC./(FB + FD + FC)).*(1-FA./F0);

%Obtenção do máximo valor da função objetivo
[Smax, I] = max(S);

Vpfrboth = V(I);    %Volume em que ocorre o máximo da função objetivo

S = -Smax;    %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_

```

Trambouze.m

```
%Rotina para cálculo dos volumes ótimos dos reatores,
%para reação com cinética de Trambouze
%Casos considerados:
% 1 CSTR
% 1 PFR
% 2 CSTR
% 1 CSTR + 1 PFR

%Definição das variáveis globais utilizadas
global Vpfr
global Vpfrboth

%Resolução p/ 1 CSTR
[V, S] = fminsearch(@optimCSTR, 10);
V1CSTR = V.^2;      %Volume do CSTR
Obj1CSTR = -S;     %Valor da função objetivo

%Resolução p/ 1 PFR
Obj1Pfr = -optimPfr(100);
V1Pfr= Vpfr;      %Volume do PFR

%Resolução p/ 2 CSTRs
[V, S] = fminsearch(@optim2CSTR, [10 10]);
V2CSTR = V.^2;    %Volume CSTR
Obj2CSTR = -S;    %Valor da função objetivo

%Resolução p/ 1 CSTR seguido de 1 PFR
[V, S] = fminsearch(@optimBoth, 30);
VBothCSTR = V.^2; %Volume do CSTR
VBothPfr = Vpfrboth;%Volume do PFR
ObjBoth = -S;     %Valor da função objetivo

clc

%Exibição dos valores obtidos na Command Window
disp('Os valores de volumes (L) e função objetivo otimizados dos reatores
foram calculados, para a reação de Trambouze,')
disp('com vazão de 100 L/h. ')
disp(' ')
disp(' ')
disp('Para 1 reator CSTR, o volume ótimo é de:')
disp(V1CSTR)
disp('e a função objetivo vale:')
disp(Obj1CSTR)
disp('-----')
disp(' ')
disp('Para 1 reator PFR, o volume ótimo é de:')
disp(V1Pfr)
disp('e a função objetivo vale:')
disp(Obj1Pfr)
disp('-----')
disp(' ')
disp('Para 2 reatores CSTR em série, os volumes ótimos são de
```

```
respectivamente:')
disp(V2CSTR(1))
disp(V2CSTR(2))
disp('e a função objetivo vale:')
disp(Obj2CSTR)
disp('-----')
disp(' ')
disp('Para reatores CSTR e PFR em série, os volumes ótimos são de:')
disp('do CSTR:')
disp(VBothCSTR)
disp('do PFR:')
disp(VBothPfr)
disp('e a função objetivo vale:')
disp(ObjBoth)
```

pfr.m

```
function S = pfr(F0)
%Rotina usada apenas para plotagem
%l PFR, cinética de Trambouze
%Parâmetro F0: vazão total de alimentação

%Entrada do sistema
FB0 = 0;          %Não há alimentação de B
FC0 = 0;          %Não há alimentação de C
FD0 = 0;          %Não há alimentação de D
FA0 = F0 - FD0 - FB0 - FC0; %Alimentação de A

Vspan=[0 2500]; %Span de resolução das EDOs
ic = [FA0; FB0; FC0; FD0]; %Cond. iniciais

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações diferenciais
options2 = odeset('MaxStep', 0.5);

%Resolução das equações diferenciais do PFR
[V,F]=ode45('PFR_Trambouze',Vspan,ic, options2);

%Valores finais das vazões após solução das equações
FA = F(:,1);
FB = F(:,2);
FC = F(:,3);
FD = F(:,4);

%%Outras funções objetivo possíveis (conversão, seletividade, média...)
%S = FC./(FB + FD + FC);
%S = FC./F0;
%S = ( FC./(FB + FD + FC)+(1-FA./F0) )/2;

%Cálculo da função objetivo
S = ( FC./(FB + FD + FC)).*(1-FA./F0);

%Plota o gráfico Função Objetivo x Volume
plot(V,S);
xlabel('V (L)');
ylabel('objetivo');

%Obtenção do extremo da função objetivo
[Smax, I] = max(S);

%Volume máximo obtido
Vl = V(I)

S = -Smax; %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_
```


pfr_FA.m

```
function S = pfr_FA(F0)
%Rotina usada apenas para plotagem
%l PFR, cinética de Trambouze
%Parâmetro F0: vazão total de alimentação

%Entrada do sistema
FB0 = 0;           %Não há alimentação de B
FC0 = 0;           %Não há alimentação de C
FD0 = 0;           %Não há alimentação de D
FA0 = F0 - FD0 - FB0 - FC0; %Alimentação de A

Vspan=[0 2500];   %Span de resolução das EDOs
ic = [FA0; FB0; FC0; FD0]; %Cond. iniciais

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações diferenciais
options2 = odeset('MaxStep', 0.5);

%Resolução das equações diferenciais do PFR
[V,F]=ode45('PFR_Trambouze',Vspan,ic, options2);

%Valores finais das vazões após solução das equações
FA = F(:,1);
FB = F(:,2);
FC = F(:,3);
FD = F(:,4);

%%Outras funções objetivo possíveis (conversão, seletividade, média...)
%S = FC./(FB + FD + FC);
%S = FC./F0;
%S = ( FC./(FB + FD + FC)+(1-FA./F0) )/2;

%Cálculo da função objetivo
S = ( FC./(FB + FD + FC)).*(1-FA./F0);
A = FA./F0;

%Plota o gráfico Função Objetivo x Conc. A
plot(A,S);
xlabel('FA/F0');
ylabel('objetivo');

%Obtenção do extremo da função objetivo
[Smax, I] = max(S);

%Máximo obtido das variáveis
V1 = V(I)
FAmax = F(I,1);

S = -Smax;           %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_
```

otimCSTR_FA.m

```
function A = otimCSTR_FA(K)
%Rotina usada apenas para plotagem

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1e2;           %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1e2;      %Máximo de evaluations por iteração

%Chute inicial
x0 = [0.5 30 30 30];

%Parâmetros de entrada do sistema
F0 = 100;           %Vazão total de alimentação
FA0 = 100;          %Alimentação pura em A
FB0 = 0;           %Não há alimentação de B
FC0 = 0;           %Não há alimentação de C

%Definição do volume a partir da variável auxiliar de otimização "K"
V(1)=K^2;

%Resolução das equações do CSTR
tmp = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(1), FA0, FB0, FC0);

%Valores finais das vazões
FA = tmp(2);
FB = tmp(3);
FC = tmp(4);
FD = F0 - FA - FB - FC;

%Variáveis de saída para plotagem
A(1) = FA/F0;
A(2) = ( FC/(FB + FD + FC))*(1-FA/F0);
```

optim2CSTR_FA.m

```
function A = optim2CSTR_FA(K)
%Rotina usada apenas para plotagem

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1000;           %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1000;      %Máximo de evaluations por iteração

%Chute inicial
x0 = [0.5 20 20 20];

%Parâmetros de entrada do sistema
F0 = 100;           %Vazão total de alimentação
FA0 = 100;          %Alimentação pura em A
FB0 = 0;            %Não há alimentação de B
FC0 = 0;            %Não há alimentação de C

%Definição dos volumes a partir da variável auxiliar de otimização "K"
V(1)=K(1)^2;
V(2)=K(2)^2;

%Resolução do primeiro CSTR
CSTR1 = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(1), FA0, FB0, FC0);

%Redefinição das vazões de entrada do segundo CSTR,
% a partir dos resultados do primeiro obtidos anteriormente.
FA = CSTR1(2);
FB = CSTR1(3);
FC = CSTR1(4);

%Resolução do segundo CSTR
CSTR2 = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(2), FA, FB, FC);

%Valores finais das vazões
FA = CSTR2(2);
FB = CSTR2(3);
FC = CSTR2(4);
FD = F0 - FA - FB - FC;

%Variáveis de saída para plotagem
A(1) = FA/F0;
A(2) = ( FC/(FB + FD + FC) )*(1-FA/F0);
```

optimBoth_FA.m

```
function A = optimBoth_FA2(K)
%Rotina usada apenas para plotagem

%----- CSTR -----
%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1000;           %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1000;      %Máximo de evaluations por iteração

%Chute inicial
x0 = [0.5 20 20 20];
%Parâmetros de entrada do sistema
F0 = 100;           %Vazão total de alimentação
FA0 = 100;          %Alimentação pura em A
FB0 = 0;            %Não há alimentação de B
FC0 = 0;            %Não há alimentação de C

%Definição do volume a partir da variável auxiliar de otimização "K"
V(1)=K(1)^2;

%Resolução das equações do CSTR
CSTR1 = fsolve(@CSTR, x0, options, F0, V(1), FA0, FB0, FC0);

%----- PFR -----
%Redefinição das vazões de entrada do PFR,
% a partir dos resultados obtidos do CSTR.
FA = CSTR1(2);
FB = CSTR1(3);
FC = CSTR1(4);
FD = F0 - FA - FB - FC;

Vspan=[0 1000];           %Span de resolução das EDOs do PFR
ic = [FA; FB; FC; FD];   %Chutes iniciais do PFR

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações diferenciais
options2 = odeset('MaxStep', 0.5);

%Resolução das equações diferenciais do PFR
[V,F]=ode45('PFR_Trambique',Vspan,ic, options2);

%Valores finais das vazões após solução das equações
FA = F(:,1);
FB = F(:,2);
FC = F(:,3);
FD = F(:,4);

%Cálculo da função objetivo
S = (FC./(FB + FD + FC)).*(1-FA./F0);

%Volume do CSTR
I = K(2).^2;

%Volume máximo obtido para o PFR
V2 = V(I);
```

```
%Variáveis de saída para plotagem  
A(1) = FA(I)./F0;  
A(2) = S(I);
```

plotar2.m

```
%Rotina que faz a plotagem dos gráficos para a reação de Trambouze
```

```
for i = 1:50
```

```
    A = optimCSTR_FA(i);  
    result1(i) = A(2);  
    result2(i) = A(1);
```

```
end
```

```
for i = 1:50
```

```
for j = 1:50
```

```
    k=(j-1)*50+i;  
    m=[i j];  
    A = optim2CSTR_FA(m);  
    result3(k) = A(2);  
    result4(k) = A(1);
```

```
    A=optimBoth_FA(m);  
    result5(k) = A(2);  
    result6(k) = A(1);
```

```
end
```

```
end
```

```
set(0, 'DefaultAxesColorOrder', [0 0 0], ...  
      'DefaultAxesLineStyleOrder', '-|-.|--|:');
```

```
hold all
```

```
figure(1)
```

```
plot(linspace(1,50,50).^2,result1)
```

```
pfr(100);
```

```
title('Objetivo versus Volume');
```

```
xlabel('V (L)');
```

```
ylabel('Função Objetivo [C]/[A]0');
```

```
legend('CSTR', 'PFR')
```

```
hold off
```

```
hold all
```

```
set(0, 'DefaultAxesColorOrder', [0 0 0], ...  
      'DefaultAxesLineStyleOrder', '-|-.|--|:');
```

```
figure(2)
```

```
plot(result2,result1)
```

```
title('[C]/[A]0 versus [A]/[A]0 para sistemas com um reator');
```

```
xlabel('[A]/[A]0');
```

```
ylabel('[C]/[A]0');
```

```
hold all
```

```
pfr_FA(100)
```

```
legend('CSTR', 'PFR')
```

```
ax=0.5;
```

```
grid on
```

```
axis([0 1 0 ax])
```

```

set(0, 'DefaultAxesColorOrder', [0 0 0], ...
'DefaultAxesLineStyleOrder', ':');
figure(3)
plot(result6,result5)
title('[C]/[A]0 versus [A]/[A]0 para sistemas com um CSTR seguido de um
PFR');
xlabel('[A]/[A]0');
ylabel('[C]/[A]0');
legend('CSTR + PFR')
ax=0.5;
grid on
axis([0 1 0 ax])

figure(4)
plot(result4,result3)
title('[C]/[A]0 versus [A]/[A]0 para sistemas com dois CSTR em série');
xlabel('[A]/[A]0');
ylabel('[C]/[A]0');
legend('CSTR + CSTR')

ax=0.5;
grid on
axis([0 1 0 ax])

hold off

```

Apêndice A2 – Rotinas em Matlab para a produção de Biodiesel

CSTR_BD.m

```
function fcns = CSTR_BD(z, FA0, V, FTG0, FBD0, FDG0, FMG0, FGL0)
%Equações do CSTR aplicadas à cinética do Biodiesel

%Variáveis (funções) do sistema de equações
FBD = z(1);
FA = z(2);
FTG = z(3);
FDG = z(4);
FMG = z(5);
FGL = z(6);

F = FA0*32/791.8 + FTG0*872.6/925;    %Vazão em L/min considerando que o V
% não varia com a reação

%Concentrações
CBD = FBD/F;
CA = FA/F;
CTG = FTG/F;
CDG = FDG/F;
CMG = FMG/F;
CGL = FGL/F;

%Constantes das reações
k1 = 0.049;
k2 = 0.102;
k3 = 0.218;
k4 = 1.280;
k5 = 0.239;
k6 = 0.007;
k7 = 7.84e-5;
k8 = 1.58e-5;

%Taxas de reação
rTG = - k1*CTG*CA + k2*CDG*CBD - k7*CTG*CA^3 + k8*CGL*CBD^3;
%Triglicerídeos
rDG = k1*CTG*CA - k2*CDG*CBD - k3*CDG*CA + k4*CMG*CBD;    %Diglicerídeos
rMG = k3*CDG*CA - k4*CMG*CBD - k5*CMG*CA + k6*CGL*CBD;
%Monoglicerídeos
rGL = k5*CMG*CA - k6*CGL*CBD + k7*CTG*CA^3 - k8*CGL*CBD^3;    %Glicerol

%Biodiesel:
rBD = k1*CTG*CA - k2*CDG*CBD + k3*CDG*CA - k4*CMG*CBD + k5*CMG*CA -
k6*CGL*CBD + 3*k7*CTG*CA^3 - 3*k8*CGL*CBD^3;
rA = -rBD;    %Álcool (Metanol)

%Formulação das equações algébricas
fcns(1) = FBD - FBD0 - V*rBD;
fcns(2) = FTG - FTG0 - V*rTG;
```



```
fcns(3) = FDG - FDG0 - V*rDG;  
fcns(4) = FMG - FMG0 - V*rMG;  
fcns(5) = FGL - FGL0 - V*rGL;  
fcns(6) = FA - FA0 - V*rA;
```

```
end
```

pfr_BD.m

```
function df=pfr_BD(V,F)
%Equações do PFR aplicadas à cinética do Biodiesel

%Variáveis (funções) do sistema de EDOs
CBD = F(1);
CA = F(2);
CTG = F(3);
CDG = F(4);
CMG = F(5);
CGL = F(6);

%Constantes das reações
k1 = 0.049;
k2 = 0.102;
k3 = 0.218;
k4 = 1.280;
k5 = 0.239;
k6 = 0.007;
k7 = 7.84e-5;
k8 = 1.58e-5;

%Taxas de reação
rTG = -k1*CTG*CA + k2*CDG*CBD - k7*CTG*CA^3 + k8*CGL*CBD^3; %Triglicerídeos
rDG = k1*CTG*CA - k2*CDG*CBD - k3*CDG*CA + k4*CMG*CBD; %Diglicerídeos
rMG = k3*CDG*CA - k4*CMG*CBD - k5*CMG*CA + k6*CGL*CBD; %Monoglicerídeos
rGL = k5*CMG*CA - k6*CGL*CBD + k7*CTG*CA^3 - k8*CGL*CBD^3; %Glicerol

%Biodiesel:
rBD = k1*CTG*CA - k2*CDG*CBD + k3*CDG*CA - k4*CMG*CBD + k5*CMG*CA -
k6*CGL*CBD + 3*k7*CTG*CA^3 - 3*k8*CGL*CBD^3;
rA = -rBD; %Álcool (Metanol)

%Formulação das equações diferenciais
df(1,:) = rBD;
df(2,:) = rA;
df(3,:) = rTG;
df(4,:) = rDG;
df(5,:) = rMG;
df(6,:) = rGL;

end
```

optimCSTR_BD.m

```
function S = optimCSTR_BD(K)
%Otimização para 1 CSTR

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1e3;           %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1e3;      %Máximo de evaluations por iteração

%Parâmetros de entrada do sistema
FBD0 = 0;           %Não há alimentação de Biodiesel
FTG0 = 1.479;      %Alimentação de Óleo de Soja
FDG0 = 0;           %Não há alimentação de diglicerídeos
FMG0 = 0;           %Não há alimentação de monoglicerídeos
FGL0 = 0;           %Não há alimentação de glicerol

%Chute inicial
x0 = [0.9*FA0 0.1*FA0 0.1*FTG0 0 0 0.9*FTG0];

%Definição do volume a partir da variável auxiliar de otimização "K1"
V(1)=K(1)^2;

%Definição da vazão de entrada de Metanol a partir da variável auxiliar de
otimização "K2"
FA0 = K(2)^2;

%Resolução das equações do CSTR
f = fsolve(@CSTR_BD, x0, options, FA0, V(1), FTG0, FBD0, FDG0, FMG0, FGL0);

%Valores finais das vazões após resolução das equações
FBD = f(1);
FA = f(2);
FTG = f(3);
FDG = f(4);
FMG = f(5);
FGL = f(6);

%%Outras funções objetivo possíveis (conversão, seletividade, média...)
%S = ( FBD/(FMG + FDG + FBD))*(1-FTG./FTG0);
%S = (1-FTG./FTG0);
%S = (( FBD/(FMG + FDG + FBD))+(1-FTG./FTG0))/2;

%Cálculo da função objetivo
S = ( FBD./(FMG + FDG + FBD));
S = -S;           %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_

%Calculando a vazão de entrada de TG em L/min
QTG0 = FTG0*872.6/924;

%Calculando uma vazão de entrada de Metanol de 6 mols pra 1 de TG em L/min:
QA0 = FTG0*6*32/791.8;

%Considerando o tempo de residência para esta reação
% de 60 minutos em batelada
Vmax = (QTG0+QA0)*60;
```

```
%Se ultrapassar o Vmax estipulado, explode função objetivo
if V(1) > Vmax
    S = inf;
end
```

optimPfr_BR.m

```
function S = optimPfr_BD(FA0)
%Otimização para 1 PFR

%Definição das variáveis globais utilizadas
global Vpfr

%Parâmetros de entrada do sistema
FBD0 = 0; %Não há alimentação de Biodiesel
FTG0 = 1.479;%Alimentação de Óleo de Soja
FDG0 = 0; %Não há alimentação de diglicerídeos
FMG0 = 0; %Não há alimentação de monoglicerídeos
FGL0 = 0; %Não há alimentação de glicerol

%Vazão volumétrica total (L/min)
Q =FA0*32/791.8 + FTG0*872.6/925;

%Concentrações
CBD0 = FBD0/Q;
CA0 = FA0/Q;
CTG0 = FTG0/Q;
CDG0 = FDG0/Q;
CMG0 = FMG0/Q;
CGL0 = FGL0/Q;

%Vazao de entrada de TG em L/min
QTG0 = FTG0*872.6/924;

%Vazão de entrada de Metanol de 6:1 mols de TG em L/min:
QA0 = FTG0*6*32/791.8;

%Considerando o tempo de residência para esta reação
% de 60 minutos em batelada
Vmax = (QTG0+QA0)*60;

%Considerando que o volume máximo do reator PFR é um quarto
% do reator CSTR operando em batelada
Vmaxpfr = Vmax/4;

Vspan=[0 Vmaxpfr]; %Span de resolução das EDOs
ic = [CBD0; CA0; CTG0; CDG0; CMG0; CGL0]; %Cond. iniciais

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options2 = odeset('MaxStep', 0.1);

%Resolução das equações diferenciais do PFR
[V,C] = ode45('pfr_BD',Vspan,ic, options2);

%Valores finais das vazões após solução das equações
FBD = C(:,1).*Q;
FA = C(:,2).*Q;
FTG = C(:,3).*Q;
FDG = C(:,4).*Q;
FMG = C(:,5).*Q;
FGL = C(:,6).*Q;
```

```

%%Outras funções objetivo possíveis (conversão, seletividade, média...)
%S = ( FBD./(FMG + FDG + FBD)).*(1-FTG./FTG0);
%S = (( FBD./(FMG + FDG + FBD))+(1-FTG./FTG0))./2;
%S = (1-FTG./FTG0);

%Cálculo da função objetivo
S = ( FBD./(FMG + FDG + FBD));

%Obtenção do máximo valor da função objetivo
[Smax, I] = max(S);

Vpfr = V(I);    %Volume em que ocorre o máximo da função objetivo

S = -Smax;      %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_

%Se ultrapassar o limite estipulado, explode função objetivo
if FA0 > 1.025429326973434e+002
    S = inf;
end

```

optim2CSTR_BD.m

```
function S = optim2CSTR_BD(K)
%Otimização para 2 CSTRs

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1e3;           %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1e3;      %Máximo de evaluations por iteração

%Parâmetros de entrada do sistema
FBD0 = 0;           %Não há alimentação de Biodiesel
FTG0 = 1.479;      %Alimentação de Óleo de Soja
FDG0 = 0;           %Não há alimentação de diglicerídeos
FMG0 = 0;           %Não há alimentação de monoglicerídeos
FGL0 = 0;           %Não há alimentação de glicerol

%Chute inicial
x0 = [0.9*FA0 0.1*FA0 0.1*FTG0 0 0 0.9*FTG0];

%Definição dos volumes a partir das variáveis
% auxiliares de otimização "K1" e "K2"
V(1)=K(1)^2;
V(2)=K(2)^2;

%Definição da vazão de entrada de Metanol a partir da
% variável auxiliar de otimização "K3"
FA0 = K(3)^2;

%Resolução das equações do primeiro CSTR
f = fsolve(@CSTR_BD, x0, options, FA0, V(1), FTG0, FBD0, FDG0, FMG0, FGL0);

%Valores das vazões após resolução do primeiro CSTR
% (valores de entrada no reator seguinte)
FBD = f(1);
FA = f(2);
FTG = f(3);
FDG = f(4);
FMG = f(5);
FGL = f(6);

%Resolução das equações do segundo CSTR
f = fsolve(@CSTR_BD, x0, options, FA, V(2), FTG, FBD, FDG, FMG, FGL);

%Valores finais das vazões após resolução dos dois reatores
FBD = f(1);
FA = f(2);
FTG = f(3);
FDG = f(4);
FMG = f(5);
FGL = f(6);

%%Outras funções objetivo possíveis (conversão, seletividade, média...)
%S = ( FBD/(FMG + FDG + FBD))*(1-FTG./FTG0);
%S=(1-FTG./FTG0);
%S = (( FBD/(FMG + FDG + FBD))+(1-FTG./FTG0))/2;
```

```

%Cálculo da função objetivo
S = ( FBD./(FMG + FDG + FBD));
S = -S;      %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_

%Calculando a vazao de entrada de TG em L/min
QTG0 = FTG0*872.6/924;

%Calculando uma vazão de entrada de Metanol de 6 mols pra 1 de TG em L/min:
QA0 = FTG0*6*32/791.8;

%Considerando o tempo de residência para esta reação
% de 60 minutos em batelada
Vmax = (QTG0+QA0)*60;

%Soma dos volumes obtidos
Vtotal = V(1)+V(2);

%Se ultrapassar o Vmax estipulado, explode função objetivo
if Vtotal> Vmax
    S = inf;
end

```


optimBoth_BD.m

```
function S = optimBoth_BD(K)
%Otimização para 1 CSTR + 1 PFR

%Definição das variáveis globais utilizadas
global Vpfrboth

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações do CSTR
options = optimset(@fsolve);
options.MaxIter = 1e3;           %Máximo de iterações
options.MaxFunEvals = 1e3;      %Máximo de evaluations por iteração

%Parâmetros de entrada do sistema
FBDO = 0;           %Não há alimentação de Biodiesel
FTGO = 1.479;      %Alimentação de Óleo de Soja
FDGO = 0;           %Não há alimentação de diglicerídeos
FMGO = 0;           %Não há alimentação de monoglicerídeos
FGL0 = 0;           %Não há alimentação de glicerol

%Definição do volume a partir da variável auxiliar de otimização "K1"
V(1) = K(1)^2;

%Definição da vazão de entrada de Metanol a partir da variável auxiliar de
otimização "K2"
FA0 = K(2)^2;

%Chute inicial
x0 = [0.9*FA0 0.1*FA0 0.1*FTGO 0 0 0.9*FTGO];

%Resolução das equações do CSTR
f = fsolve(@CSTR_BD, x0, options, FA0, V(1), FTGO, FBDO, FDGO, FMGO, FGL0);

%Valores das vazões após resolução das equações do CSTR
FBD = f(1);
FA = f(2);
FTG = f(3);
FDG = f(4);
FMG = f(5);
FGL = f(6);

%Vazão volumétrica (L/min)
Q =FA0*32/791.8 + FTGO*872.6/925;

%Cálculo das concentrações
CBD0 = FBD/Q;
CA0 = FA/Q;
CTGO = FTG/Q;
CDGO = FDG/Q;
CMGO = FMG/Q;
CGL0 = FGL/Q;

%Calculando a vazao de entrada de TG em L/min
QTGO = FTGO*872.6/924;

%Calculando uma vazão de entrada de Metanol de 6 mols pra 1 de TG em L/min:
```

```

QA0 = FTG0*6*32/791.8;

%Considerando o tempo de residência para esta reação
% de 60 minutos em batelada
Vmax = (QTG0+QA0)*60;

%Considerando que o volume máximo do reator PFR é um quarto do reator CSTR
%operando em batelada
Vmaxpfr = Vmax/4;

%Redefinindo o VmaxPFR a partir do volume já encontrado para o CSTR
Vmaxpfr = Vmaxpfr - V(1)/4;

%Redefine caso ultrapasse o limite inferior estipulado (0.1)
if Vmaxpfr < 0.1
    Vmaxpfr = 0.1;
end

Vspan=[0 Vmaxpfr]; %Span de resolução das EDOs
ic = [CBD0; CA0; CTG0; CDG0; CMG0; CGL0]; %Cond. iniciais

%Configuração dos parâmetros de resolução das equações diferenciais
options2 = odeset('MaxStep', 0.1);

%Resolução das equações diferenciais do PFR
[Vpfr,C]=ode45('pfr_BD',Vspan,ic, options2);

%Valores finais das vazões após solução das equações
FBD = C(:,1).*Q;
FA = C(:,2).*Q;
FTG = C(:,3).*Q;
FDG = C(:,4).*Q;
FMG = C(:,5).*Q;
FGL = C(:,6).*Q;

%%Outras funções objetivo possíveis (conversão, seletividade, média...)
%S = ( FBD./(FMG + FDG + FBD)).*(1-FTG./FTG0);
%S = (( FBD./(FMG + FDG + FBD))+(1-FTG./FTG0))./2;
%S = (1-FTG./FTG0);

%Cálculo da função objetivo
S = ( FBD./(FMG + FDG + FBD));

%Obtenção do máximo valor da função objetivo
[Smax, I] = max(S);

%Valor final do PFR
Vpfrboth = Vpfr(I);

S = -Smax; %Inversão da função objetivo, para que seja _minimizada_

%Soma dos volumes obtidos
Vtotal = K(1)^2+ Vpfrboth;

%Se ultrapassar o Vmax estipulado, explode função objetivo
if Vtotal> Vmax || K(2)^2 > 1.025429326973434e+002
    S = inf;
end

```

Biodiesel.m

```
%Rotina para cálculo dos volumes ótimos dos reatores e e da vazão ótima
%de metanol na entrada para a produção de Biodiesel. A vazão de entrada de
%todos os sistemas é de 1,479 mol/h de óleo de soja.
%Casos considerados:
% 1 CSTR
% 1 PFR
% 2 CSTR
% 1 CSTR + 1 PFR

%Definição das variáveis globais utilizadas
global Vpfrboth
global Vpfr

%Resolução p/ 1 CSTR
[K, S] = fminsearch(@optimCSTR_BD, [1 8]);
V1CSTR =K(1)^2;           %Volume do CSTR
FA01CSTR = K(2)^2;       %Vazão de entrada de Metanol
Obj1CSTR = -S;           %Valor da função objetivo

%Resolução p/ 1 PFR
[F, S] = fminsearch(@optimPfr_BD, 50);
FA01PFR = F;             %Vazão de entrada de Metanol
V1PFR= Vpfr;             %Volume do PFR
Obj1PFR = -S;            %Valor da função objetivo

%Resolução p/ 2 CSTRs
[K, S] = fminsearch(@optim2CSTR_BD, [1 1 8]);
V2CSTR(1) = K(1)^2;      %Volume do 1o CSTR
V2CSTR(2) = K(2)^2;      %Volume do 2o CSTR
FA02CSTR = K(3)^2;       %Vazão de entrada de Metanol
Obj2CSTR = -S;           %Valor da função objetivo

%Resolução p/ 1 CSTR seguido de 1 PFR
[K, S] = fminsearch(@optimBoth_BD, [1 8]);
VBothCSTR = K(1)^2;      %Volume do CSTR
VBothPFR = Vpfrboth;     %Volume do PFR
FA0Both = K(2)^2;        %Vazão de entrada de Metanol
ObjBoth = -S;            %Valor da função objetivo

clc

%Exibição dos valores obtidos na Command Window
disp('Os valores de volumes (L), vazão ótima de metanol na entrada (mol/h)
função objetivo otimizados dos reatores,')
disp(' foram calculados, para a produção de Biodiesel, com vazão inicial de
1,479 mols/h de óleo. ')
disp(' ')
disp(' ')
disp('Para 1 reator CSTR, o volume ótimo é de:')
disp(V1CSTR)
disp('a vazão de metanol ótima é:')
disp(FA01CSTR)
disp('e a função objetivo vale:')
disp(Obj1CSTR)
disp('-----')
```

```

-----')
disp(' ')
disp('Para 1 reator PFR, o volume ótimo é de:')
disp(V1PFR)
disp('a vazão de metanol ótima é:')
disp(FA01PFR)
disp('e a função objetivo vale:')
disp(Obj1PFR)
disp('-----')
-----')
disp(' ')
disp('Para 2 reatores CSTR em série, os volumes ótimos são de
respectivamente:')
disp(V2CSTR(1))
disp(V2CSTR(2))
disp('a vazão de metanol ótima é:')
disp(FA02CSTR)
disp('e a função objetivo vale:')
disp(Obj2CSTR)
disp('-----')
-----')
disp(' ')
disp('Para reatores CSTR e PFR em série, os volumes ótimos são de:')
disp('do CSTR:')
disp(VBothCSTR)
disp('do PFR:')
disp(VBothPFR)
disp('a vazão de metanol ótima é:')
disp(FA0Both)
disp('e a função objetivo vale:')
disp(ObjBoth)

```

plotar.m

```
%Rotina para plotagem dos gráficos da função objetivo versus vazão de
%entrada de metanol

%Range da variável para plotagem
for i = 1:200

%Valor ótimo do volume, variação na vazão de entrada de Metanol
    K=[10.262638963858045, i/15];
%Resolução para 1 CSTR, utilizando já o valor ótimo do volume
    A = optimCSTR_BD(K);
%Armazena no vetor result1
    result1(i) = -A(1);

%Variável auxiliar para otimização do PFR
    L = (i/15)^2;
%Resolução para 1 PFR, armazenando no vetor result2
    result2(i) = - optimPfr_BD(L);

%Valores ótimos dos volumes, variação na vazão de entrada de Metanol
    K=[7.738380362835832 6.740862549686821, i/15];
%Resolução para 2 CSTR
    A = optim2CSTR_BD(K);
%Armazena no vetor result3
    result3(i) = -A(1);

%Armazena o valor de vazão utilizado em cada ponto
a(i)=i/15;

end

hold all
figure(1)
plot(a.^2,result1)
title('Objetivo versus FA');
xlabel('FA');
ylabel('objetivo');
hold all
plot(a.^2,result2)
plot(a.^2,result3)
legend('CSTR', 'PFR', 'CSTR + CSTR')

axis([0 150 0.85 1])

hold off
```