



SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Caroline Guilherme Pimentel

Fernanda Caroline Mello

Gabriel Do Lago Fernandes

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Donato Aranda, D.Sc.

João Monnerat Araujo Ribeiro De Almeida, D.Sc

Março de 2017

SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Caroline Guilherme Pimentel

Fernanda Caroline Mello

Gabriel Do Lago Fernandes

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^a. Suely Pereira Freitas, D.Sc.

Pedro Nothaft Romano, D.Sc.

Flavio Waltz Moreira e Silva, M.Sc.

Orientado por:

Prof. Donato Aranda, D.Sc

João Monnerat Araujo Ribeiro De Almeida, D.Sc.

CIP - Catalogação na Publicação

G943s Guilherme Pimentel, Caroline
SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL / Caroline Guilherme
Pimentel. -- Rio de Janeiro, 2018.
72 f.

Orientador: Donato Aranda.
Coorientador: João Monnerat Araujo Ribeiro De
Almeida.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2018.

1. Introdução. 2. Objetivos. 3. Revisão da
Literatura. 4. Metodologia. 5. Resultados e
Discussão. I. Aranda, Donato, orient. II. Monnerat
Araujo Ribeiro De Almeida, João, coorient. III.
Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CIP - Catalogação na Publicação

C345s Caroline Mello, Fernanda
SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL / Fernanda Caroline
Mello. -- Rio de Janeiro, 2018.
72 f.

Orientador: Donato Aranda.

Coorientador: João Monnerat Araujo Ribeiro De
Almeida.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2018.

1. Introdução. 2. Objetivos. 3. Revisão da
Literatura. 4. Metodologia. 5. Resultados e
Discussão. I. Aranda, Donato , orient. II. Monnerat
Araujo Ribeiro De Almeida, João, coorient. III.
Titulo.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CIP - Catalogação na Publicação

D631s Do Lago Fernandes, Gabriel
SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL / Gabriel Do Lago
Fernandes. -- Rio de Janeiro, 2018.
72 f.

Orientador: Donato Aranda.
Coorientador: João Monnerat Araujo Ribeiro De
Almeida.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2018.

1. Introdução. 2. Objetivos. 3. Revisão da
Literatura. 4. Metodologia. 5. Resultados e
Discussão. I. Aranda, Donato , orient. II. Monnerat
Araujo Ribeiro De Almeida, João, coorient. III.
Titulo.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

“Lembro-me todos os dias de que as
minhas vidas interior e exterior são
tributárias dos trabalhos de outras
pessoas, vivas e falecidas, e que devo
me esforçar para dar na mesma
proporção que recebi e continuo
recebendo”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Aos nossos orientadores, Professor Donato Aranda e João Monnerat, pelo empenho dedicado à elaboração, orientação e apoio a este trabalho.

Aos participantes da banca examinadora, Pedro Nothaft Romano, Flavio Waltz Moreira e Silva e Suely Pereira Freitas, por dividirem conosco esse momento importante nas nossas vidas, por terem doado parte do tempo de vocês para estarem na nossa apresentação e contribuir para o enriquecimento deste trabalho.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro, seu corpo docente, direção e administração por ter nos proporcionado o conhecimento no processo de formação profissional.

Caroline Guilherme Pimentel

A Deus, por me dar a força para superar cada obstáculo.

Aos meus pais, Hilda e Antomylson, pela generosidade de me deixarem subir em seus ombros para que eu fosse mais alto. À minha irmã, Aline, pela parceria de todo o sempre.

Aos meus amigos e familiares, por serem facilitadores do percurso que é a vida.

Enfim, aos amigos, Fernanda e Gabriel, por transformarem uma obrigação em momentos memoráveis e divertidos, muito obrigada!

Fernanda Caroline Mello

Primeiramente agradeço aos meus pais, Aureo e Simone, que sempre me incentivaram e investiram na minha formação. Agradeço também a minha irmã por em muitas vezes ser minha segunda mãe.

Aos meus amigos do colégio Santa Tereza, do terceiro ano no pH e do intercâmbio, por entenderem minha ausência nos momentos de estudo. Ao meu namorado, Avner, obrigada por estar do meu lado e me acalmar nos momentos necessários.

A UFRJ, por me dar oportunidade de ter aula com grandes professores, por ter me levado para o outro lado do mundo, por ter me apresentado a Enactus e principalmente por ser o lugar onde eu conheci pessoas incríveis e que levarei para minha vida toda.

Gabriel do Lago Fernandes

Aos meus pais, Fernando e Andréa pelo apoio, incentivo, batalha e amor durante não só a realização deste trabalho como também ao longo de toda a vida.

A amiga e namorada, Patricia, companheira desde o início, por toda o carinho, paciência, dedicação e amor. Enfim, sem ela a faculdade seria menos prazerosa e mais difícil.

E a todos meus amigos, BQF, CSP, e UFRJ que fizeram essa trajetória mais leve e divertida, sempre me apoiando.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola de Química/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Caroline Guilherme Pimentel

Fernanda Caroline Mello

Gabriel Do Lago Fernandes

Março de 2018

Orientadores: Donato Aranda e João Monnerat Araujo Ribeiro De Almeida

Curso: Engenharia Química

Resumo

Nos últimos anos a demanda de biodiesel vem aumentando gradativamente, no Brasil reforçada pela lei No 13.26, na qual se determinou que até março de 2019 o teor de biodiesel no diesel será de 10%. Buscando aumentar sua produção foram desenvolvidos diversos processos, dentro os quais destilação reativa que se destaca pelas vantagens como: tempo de reação curto, alta produtividade, não necessidade de excesso de álcool, menor custo de capital devido ao tamanho de coluna ser inferior em relação a outros processos e não necessidade de unidades de separação adicionais. Dessa forma, o presente trabalho simula uma coluna de destilação reativa realizando uma análise de sensibilidade e conclui que o uso da coluna de destilação reativa foi eficiente para alcançar a especificação desejada de no mínimo de 99,5% de conversão do ácido oleico.

Palavras-chave: Biodiesel, Destilação reativa, Ácido Oleico, Esterificação.

Abstract of Monograph present to Escola de Química/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Chemical Engineer.

SIMULATION OF A REACTIVE DISTILLATION COLUMN FOR BIODIESEL PRODUCTION

Caroline Guilherme Pimentel

Fernanda Caroline Mello

Gabriel Do Lago Fernandes

March/2018

Advisors: Donato Aranda and João Monnerat Araujo Ribeiro De Almeida

Career Chemical Engineering

Abstract

In the recent years the demand for biodiesel has been increasing gradually. In Brazil it was reinforced by law No 13.26, that determined that by March 2019 the biodiesel content in diesel will be 10%. In order to increase biodiesel's production, several processes have been developed, in which reactive distillation is distinguished by advantages such as: short reaction time, high productivity, no need for excess alcohol, lower cost of capital due to column size to be inferred from other processes and no need for additional separation units. Thus, the present work simulates a reactive distillation column performing a sensitivity analysis and concludes that the column was effective to reach the required specification of minimum 99,5% oleic acid conversion.

Keywords: Biodiesel, Reactive Distillation, Oleic Acid, Esterification.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 BIOCOMBUSTÍVEL	5
3.1.1 Biodiesel e composição do óleo	6
3.1.2 Esterificação	8
3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL E REAÇÕES HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS	9
3.2.1 Transesterificação de óleo vegetal.....	9
3.2.2 Transesterificação de óleo vegetal utilizando catalisador homogêneo.....	12
3.2.3 Transesterificação de óleo vegetal usando catalisador heterogêneo	13
3.2.4 Método fluido Supercrítico.....	16
3.2.5 Processo de transesterificação catalisado por enzimas.....	18
3.2.6 Transesterificação com Ultrassom	22
3.2.7 Produção de biodiesel com tecnologia de membranas	23
3.2.8 Pirólise	24
3.2.9 Micro-emulsificação	26
3.3 COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	27
3.3.1 Características da coluna de destilação reativa.....	27
3.3.2 Vantagens e desvantagens da destilação reativa.....	29
3.4 TERMODINÂMICA E MODELO CINÉTICO	30
3.4.1 Modelo Cinético	31
4. METODOLOGIA	33

4.1 CONSIDERAÇÕES DO MODELO.....	33
4.2 IMPLEMENTAÇÃO EM ASPEN PLUS™.....	33
4.3 PARÂMETROS ESTIMADOS DO PROCESSO.....	39
4.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROCESSO.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 CARGA TÉRMICA DO REFERVEDOR.....	41
5.2 VAZÃO DE ENTRADA DA COLUNA.....	42
5.3 ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO DAS CORRENTES DE ENTRADA DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	44
5.6 RELAÇÃO ÁCIDO/METANOL.....	46
5.7 RELAÇÃO ÁCIDO/TRIOLEÍNA.....	47
5.8 TEMPERATURA DAS CORRENTES DE ENTRADA.....	49
5.9 PRESSÃO DA COLUNA.....	50
5.10 QUANTIDADE DE CATALISADOR.....	53
5.11 DIÂMETRO DA COLUNA.....	55
6. CONCLUSÃO.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
APÊNDICE A – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES FEITAS EM ASPEN PLUS™.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Emissão global dos GEE por setor econômico (IPCC, 2014)-----	2
Figura 3.1.1 – Matriz de energia mundial e brasileira (URBANTIMES, 2014)-----	5
Figura 3.1.2 – Matérias-primas na produção de Biodiesel no Brasil (Fonte: ANP, 2017)-----	6
Figura 3.1.2.1 -. Reação de esterificação-----	8
Figura 3.2.1.1 - Esquema de transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta--- -----	10
Figura 3.2.1.2 - Esquema do processo de produção do biodiesel por transesterificação-----	10
Figura 3.2.3.1 - Principais propriedades dos catalisadores heterogêneos-----	14
Figura 3.2.4.1 – Produção de biodiesel pelo método de fluido supercrítico-----	17
Figura 1.1.2.4.2 -. Vantagens do processo de produção do biodiesel pelo método de fluido supercrítico . (Fonte: ARANSIOLA et al., 2013) -----	18
Figura 3.2.5.1 - Diagrama do Processo de transesterificação catalisado por enzimas-----	19
Figura 3.2.6.1 – Processo de transesterificação do biodiesel pelo método de ultrassom. (a) Processos contínuo (b) Processo em batelada.-----	22
Figura 3.2.8.1 - Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação-----	24
Figura 3.2.8.2 - Pirólise de triglicerídeo (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. (Fonte: Gusmão et al., 1989)-----	25
Figura 3.2.9.1 - Produção de microemulsões com nanopartículas. (Fonte: Kladt, 2005)-----	26
Figura 3.4.1.1 - Divisão de uma coluna de destilação reativa em três seções-----	27
Figura 4.2.1 - Aba “Properties” do ASPEN PLUS™-----	33

Figura 4.2.2 - Componentes selecionados no ASPEN PLUS™-----	33
Figura 4.2.3 - Pasta “Methods” do ASPEN PLUS™-----	34
Figura 4.2.4 - Esquema do processo de produção do biodiesel-----	34
Figura 4.2.5 - Configuração da coluna de destilação reativa ASPEN PLUS™-----	35
Figura 4.2.6 - Criação de nova reação do tipo REAC-DIST no ASPEN PLUS™-----	36
Figura 4.2.7 - Estequiometria da reação ASPEN PLUS™-----	36
Figura 4.2.8 - Parâmetros cinéticos da reação ASPEN PLUS™-----	37
Figura 4.2.9 - Parâmetros internos da coluna ASPEN PLUS™-----	37
Figura 4.2.10 - Quantidade de catalisador na coluna de destilação reativa ASPEN PLUS™-----	38
Figura 5.1.1 - Gráfico de Conversão x Calor do refeedor-----	40
Figura 1.1.2 - Regressão Linear para cálculo do calor do refeedor-----	41
Figura 5.2.1 - Influência da Variação da Carga – Conversão % x Fator de Variação-----	42
Figura 5.2.2 - Influência da Variação da Carga – Conversão % x Carga (tons/h)-----	42
Figura 5.6.1 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Razão molar Metanol/Óleo-----	45
Figura 1.7.1 - Regressão Linear para cálculo da razão mássica de entrada óleo:ácido-----	46
Figura 1.7.2 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Razão mássica Óleo:Ácido-----	48
Figura 1.8.1 - Gráfico da variação da Conversão (%) vs Temperatura corrente de entrada-----	48
Figura 1.9.1 Gráfico da variação da conversão (%) vs Pressão (bar) na coluna com 143,917 kg de catalisador-----	50
Figura 1.9.2 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Pressão (bar) na coluna com 3,0 kg de catalisador. -----	51

Figura 1.9.3 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Pressão (bar) na coluna com 5,0 kg de catalisador-----52

Figura 1.10.2 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Quantidade de catalisador-----53

Figura 5.11.1 - Gráfico da variação da Conversão vs Diâmetro da coluna-----54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1.1 - Composição de ácidos graxos de óleo de soja (COSTA NETO et al., 1999)---	7
Tabela 3.2.1.1.1 - Vantagens e desvantagens do uso de metanol ou etanol na produção do biodiesel-----	11
Tabela 3.2.5.1. Resumo de transesterificação enzimática do óleo <i>Jatropha curcas</i> -----	20
Tabela 3.2.5.2 - Comparação entre diferentes métodos de produção do biodiesel-----	20
Tabela 4.3.1 - Parâmetros iniciais obtidos da literatura-----	38
Tabela 4.4.1 - Parâmetros variados para análise de sensibilidade-----	39
Tabela 5.1.1 - Resultado da variação do Calor do revededor-----	40
Tabela 5.2.1 - Resultado da variação da vazão mássica de entrada-----	41
Tabela 5.3.1 - Conversão do ácido após inversão das correntes de entrada na coluna-----	43
Tabela 5.3.2 - Conversão de ácido após alteração nos estágios de entrada da alimentação da coluna para estágios anteriores à seção reativa-----	43
Tabela 5.3.3 - Conversão de ácido com a alteração do estágio de entrada da corrente de Óleo na coluna-----	43
Tabela 5.3.4 - Conversão de ácido com a alteração do estágio de entrada da corrente de Metanol na coluna-----	44
Tabela 5.3.4 - Conversão de ácido comparando a altura da entrada na coluna-----	44
Tabela 5.6.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação na razão molar de Metanol:Óleo-----	45
Tabela 1.7.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação na razão mássica de óleo:ácido-----	47

Tabela 1.9.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação na pressão na coluna com 143,917 kg de catalisador-----	49
Tabela 1.9.2 - Resultado das conversões de acordo com a variação na pressão na coluna com 3,0 kg de catalisador-----	50
Tabela 1.9.3 - Resultado das conversões de acordo com a variação na pressão na coluna com 5,0 kg de catalisador-----	51
Tabela 1.10.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação quantidade de catalisador-----	53

LISTA DE SÍMBOLOS

H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
Na	Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
CO_2	Dióxido de Carbono
H^l	Entalpia molar do líquido
h^v	Entalpia molar do vapor
$c_{p,i}^L$	Calor específico molar do componente I
T_{ref}	Temperatura de referência
H^E	Entalpia molar em excesso
X_i	Composição na fase líquida
Y_i	Composição na fase vapor
p^{sat}	Pressão de vapor
R	Constante universal dos gases
K_i	Constante de equilíbrio da reação
H_2O	Água
$C_{17}H_{33}COOH$	Ácido Oléico
CH_3OH	Metanol
$C_{17}H_{33}COOCH_3$	Oleato de Metila
M_{cat}	Massa de catalisador
E_i	Energia de ativação da reação i
CO	Monóxido de Carbono

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
CN	Índice de Cetano
DR	Destilação Reativa
EU	União Européia
EUA	Estados Unidos da América
GEE	Gases do Efeito Estufa
NDC	Contribuição Nacional Determinada
RDC	Coluna de Destilação Reativa
REDD	Redução das Emissões por Desmatamento e Degradação Florestal
TG	Triglicerídeos
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aquecimento global se tornou uma grande preocupação para o mundo (IPCC, 2013). Na busca de uma forma de mitigá-lo, criaram-se diversas políticas e incentivos como Protocolo de Kyoto, Acordo de Comércio de Carbono, Redução das Emissões por Desmatamento e Degradação Florestal (REDD), Política Nacional sobre Mudança de Clima (Lei No 12.187), entre outros (LA ROVERE et al., 2014). Esses protocolos abordam de diferentes formas o assunto, buscando a diminuição da emissão de Gases do Efeito Estufa (GEE), os principais responsáveis pelo aquecimento global.

Entre 1970 e 2004 as emissões globais cresceram 70 %, e o fator que mais colaborou para esse aumento foi, apesar das políticas de redução do uso de energia, o crescimento da população mundial (69%), o que incrementou a emissão pelo uso de combustíveis fósseis (145%) (LA ROVERE et al., 2014).

Em 2014, o transporte foi responsável por 14% das emissões de GEE no mundo, como pode ser observado na Figura 1. No mundo, a maior fonte de combustíveis consumidos é de origem fóssil, dessa forma, os biocombustíveis são ditos como a solução para prevenir um aumento das emissões e conseqüentemente a mitigação do aquecimento global. Em 2009, os biocombustíveis já representavam com 3% do total de combustível rodoviários (SOIMAKALLIO; KOPONEN, 2011).

Devido ao aumento dos preços dos óleos derivados do petróleo e a volatilidade do mercado, fontes de energia renováveis terão cada vez mais atenção e espaço no mercado. O biocombustível é produzido a partir de materiais renováveis, o que o torna uma fonte renovável inesgotável, além disso, possui a vantagem de ser livre de enxofre.

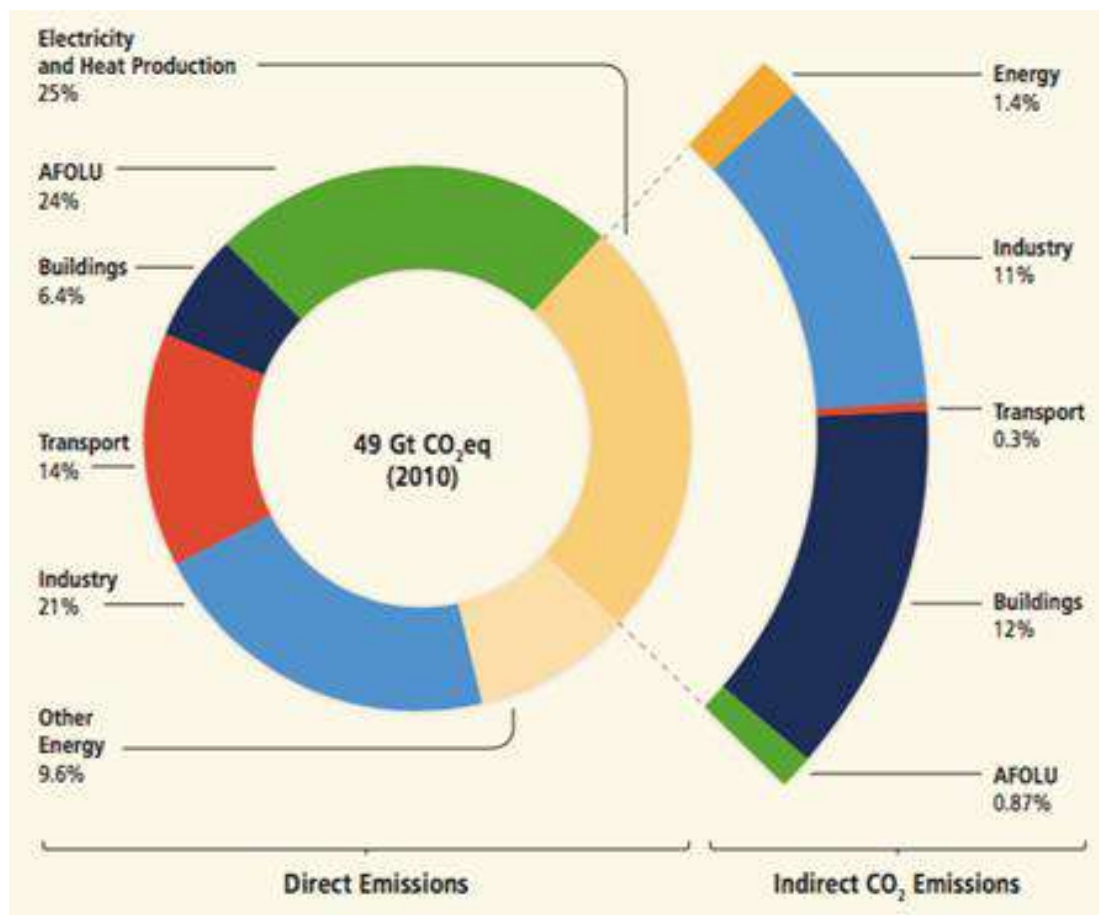


Figura 1.1 Emissão global dos GEE por setor econômico (IPCC, 2014)

Entre os biocombustíveis, etanol e biodiesel são importantes opções para substituição dos combustíveis de origem fóssil (GIRAÇOL et al., 2011). O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biocombustíveis, sendo o segundo maior produtor de etanol no mundo (ALONSO-PIPPPO et al., 2013; LIAQUAT et al., 2010). No caso do biodiesel, a escolha desse combustível se deu como uma solução criada pelo governo brasileiro para reduzir a importação do diesel, que corresponde a 6 bilhões m³/ano pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e também para atingir as metas da Contribuição Nacional Determinada (NDC) (LIAQUAT et al., 2010, RENOABIO, 2018)).

O biodiesel se tornou relevante no mercado brasileiro a partir de 2005, com a publicação em 13 de Janeiro da Lei No. 11.097, que tornou obrigatório o uso de 2% de biodiesel no diesel entre 2005 até 2008 e 5% em 2013 (GIRAÇOL et al., 2011). Em 2017, entrou em vigor a Lei No 13.26, onde foi determinado um cronograma de aumento do teor de biodiesel onde teria 8%

até março de 2017, 9% até março de 2018 e 10% até março de 2019. Devido ao aumento de percentual, aumentou-se também a necessidade de escala de produção (ANP, 2017).

Em escala industrial o biodiesel começou a ser produzido em 1992 na União Europeia (EU), e sua comercialização iniciou no Estados Unidos da América (EUA) em 1993. Em 2014, mais de 380 plantas estavam em operação no mundo inteiro e mais de 14.000 milhões de litros de biodiesel produzidos anualmente (KALE; KULKARNI; NANDI, 2014). Dois anos depois, em 2016, foram produzidos 3,8 bilhões de litros de biodiesel no Brasil (ANP, 2017).

Em vista desse constante aumento da demanda de biodiesel, é esperado no mercado um crescimento do interesse na sua produção, mas para isso é necessária maior atratividade financeira do processo. O presente trabalho tem como objetivo entender o comportamento do processo de produção, ao mesmo tempo que busca não só redução do consumo de energia, mas também de capital, otimizando o processo. A destilação reativa é a operação mais representativa em processos de intensificação porque a reação e a separação são transportadas na mesma unidade, levando a economias de energia devido à integração interna e maiores conversões em reações de equilíbrio, uma vez que os produtos são removidos enquanto formados (COSSIO-VARGAS et al., 2011).

De uma maneira geral, o processo de destilação relativa possui vantagens em relação aos processos convencionais de produção de biodiesel: curto tempo de reação e alta produtividade da unidade; sem requisito do uso de excesso de álcool; custos de capital menores devido ao pequeno tamanho da coluna de destilação reativa e à não necessidade de unidades de separação adicionais; e nenhuma neutralização e separação do catalisador, uma vez que, catalisadores heterogêneos são usados ao invés de catalisadores homogêneos (ARANSIOLA et al., 2014).

O estudo de caso será feito baseando-se nos parâmetros de produção da empresa FSBioenergia, em que o processo de produção de biodiesel possivelmente se originaria de um subproduto da produção de álcool, o óleo de milho (FS BIOENERGIA, 2018). Essa forma de produção minimiza os resíduos do processo e mitiga a emissão de GEE, reduzindo ainda mais o impacto ambiental do ciclo de vida de produção tanto do etanol quanto do biodiesel.

Através da construção de um ambiente de simulação, utilizando o software ASPEN PLUS™, pode-se realizar uma análise de sensibilidade. Essa análise permitirá entender melhor o

processo de destilação reativa e como ele se comporta com relação as mudanças de parâmetros inerentes da realidade industrial.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo a implementação do software ASPEN PLUS™ na simulação da operação de uma coluna de destilação reativa aplicada a um processo de produção de biodiesel, para posterior análise de sensibilidade, respeitando a especificação de projeto de 99,5% de conversão do ácido presente na corrente oleosa.

Serão variados diversos parâmetros da coluna, como diâmetro, altura, carga térmica do refulador, estágio de alimentação, relação ácido/metanol, entre outros

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEL

Em 2010, Brasil era o terceiro maior produtor de biocombustíveis no mundo, atrás somente da Alemanha e França. Atualmente, a matriz energética brasileira pode ser considerada uma das mais limpas, tendo as energias renováveis contam por aproximadamente 45% (Figura 3.1.1) e o uso de biocombustíveis só auxiliará para que esse percentual de energia limpa cresça ainda mais (Biodiesel B20 2011).

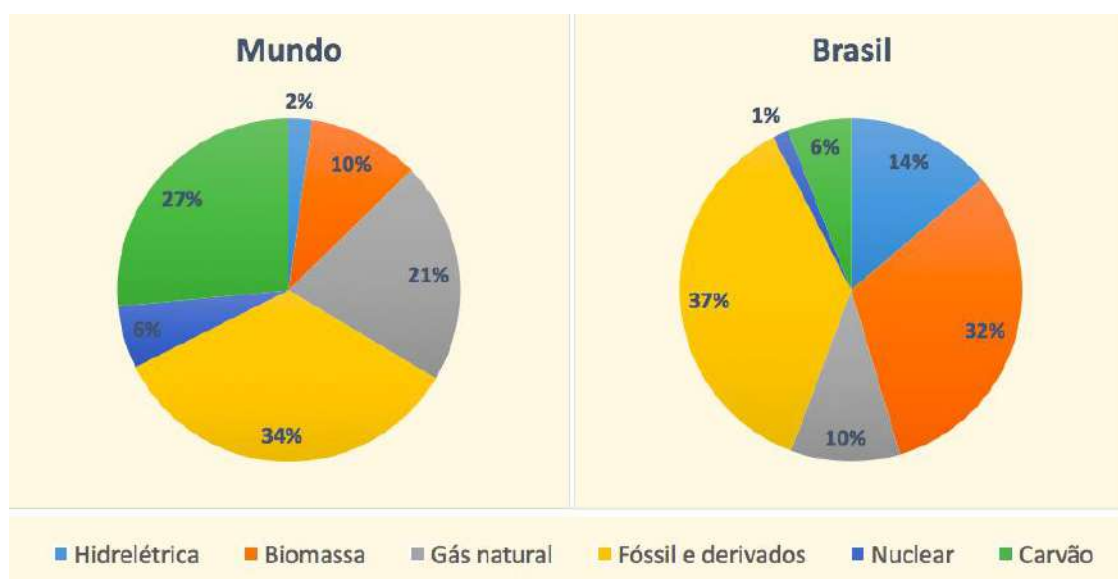


Figura 3.1.1 – Matriz de energia mundial e brasileira (URBANTIMES, 2014)

Biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis, podendo ser de primeira, segunda ou terceira geração. A primeira geração é caracterizada por ser produzida a partir de matérias-primas cultivadas e pela baixa complexidade tecnológica para a sua produção, como bioetanol produzido a partir do milho, cana-de-açúcar, beterraba. A segunda geração é caracterizada pelos biocombustíveis produzidos a partir de recursos não destinados à alimentação, e alta complexidade tecnológica para sua obtenção. Como exemplo temos o bioetanol produzido a partir da hidrólise da lignocelulose de resíduos da cana-de-açúcar ou outros materiais celulares e o próprio biodiesel produzido a partir do óleo residual de fritura, gordura animal, gordura de efluentes urbanos e/ou industrial. Por último, a terceira geração é caracterizada pela alta velocidade de produção, alto teor de óleo e carboidratos, maior adaptação

a um espectro amplo de temperatura e acidez do meio, capacidade de fixação de nitrogênio da atmosfera, e maior eficiência fotossintética. Biodiesel de microalgas oleaginosas é um exemplo de biocombustível de terceira geração. (LIAQUAT et al., 2010).

Além disso, pesquisas mostram que biocombustíveis de primeira geração usam menos energia na sua produção do que os de segunda geração, resultando em um aumento relativo do custo total do combustível de segunda geração, atingindo um custo até 5 vezes mais elevado (SANZ et al., 2014).

3.1.1 Biodiesel e composição do óleo

Biodiesel é um combustível não tóxico, biodegradável, e renovável que pode ser misturado com diesel derivado do petróleo, já que suas propriedades, como gravidade específica, viscosidade, índice de cetano (CN), ponto de nuvem, ponto de inflação, são similares (KISS et al., 2006). Geralmente, o biodiesel contém 10-12% de oxigênio em seu peso, o que aumenta a eficiência da combustão, assim como seu poder lubrificante (GIWA; BELLO; GIWA, 2014)

Devido a grande disponibilidade do óleo de soja no Brasil, a obtenção de biodiesel é geralmente realizada por esse grão, e em menor extensão com gordura bovina e outros tipos de óleos vegetais. Outros vegetais oleosos como girassol, milho, palma, canola, algodão são usados para produção em diversos locais do mundo.

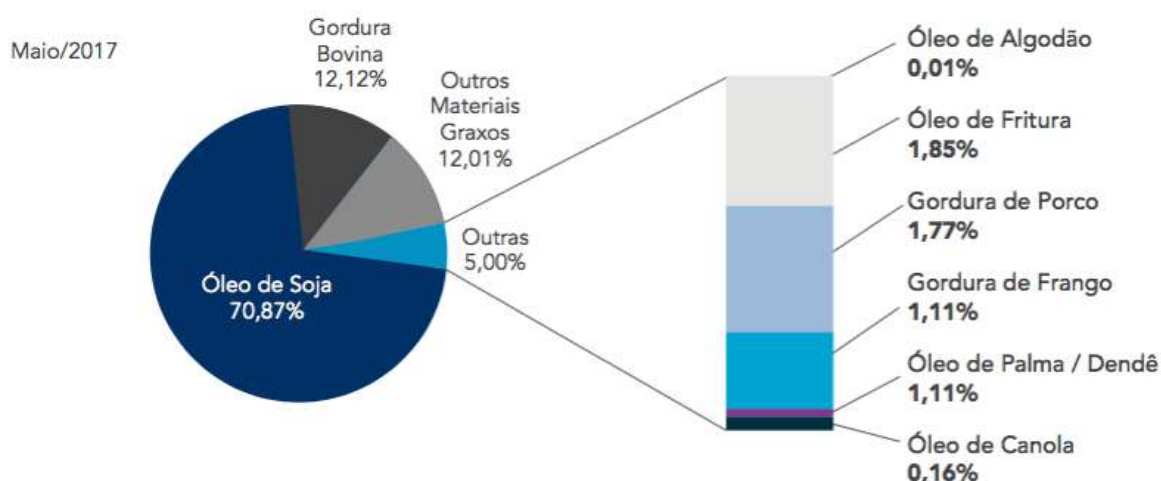


Figura 3.1.2 – Matérias-primas na produção de Biodiesel no Brasil (Fonte: ANP, 2017)

Esses óleos vegetais são constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura.

Os óleos comerciais têm uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico. Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado (COSTA NETO et al., 1999)

Tabela 3.1.1.1 - Composição de ácidos graxos de óleo de soja (COSTA NETO et al., 1999)

Nº. de carbonos	Ácido graxos	Concentração (%)
C12:0	láurico	0,1 (máx.)
C14:0	mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	palmítico	9,9 - 12,2
C16:1 (9)	palmitoléico	traços - 0,2
C18:0	esteárico	3 - 5,4
C18:1 (9)	oléico	17,7 - 26
C18:2 (9,12)	linoléico	49,7 - 56,9
C18:3 (9,12,15)	linolênico	5,5 - 9,5
C20:0	araquídico	0,2 - 0,5
C20:1 (5)	gadoléico	0,1 - 0,3
C22:0	behênico	0,3 - 0,7
C22:1	eúxico	0,3 (máx.)
C24:0	lignocérico	0,4 (máx.)

Por conveniência, neste trabalho o óleo de soja comercial será o utilizado por estar presente de forma abundante na realidade brasileira. Ele pode ser representado por uma mistura de ácidos graxos, com uma composição média de 58,2% de ácido linoléico, 25,2% ácido oléico e 16,7 % ácido palmítico (MACHADO et al., 2013). Em Kusmiyati e Sugiharto (2010), o ácido oléico foi considerado como representativo de matéria-prima para o biodiesel, sem apresentar

mudanças para cinética da reação, dessa forma, a mesma consideração é feita nesse trabalho.

3.1.2 Esterificação

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos, como hidroesterificação, esterificação e transesterificação, que é o processo mais utilizado. Como os ácidos graxos livres (AGL) facilmente formam sabão, o processo de produção do biodiesel é comumente separado em dois estágios: pré-tratamento para remoção dos AGL por esterificação, e subsequentemente transesterificação (ZANUTTINI; PISARELLO; QUERINI, 2014).

A reação de esterificação é considerada uma reação reversível, onde um ácido carboxílico orgânico reage com álcoois, produzindo água e ésteres. A reação é denominada hidrólise. A principal vantagem do processo de produção via esterificação é que mesmo na presença de ácidos graxos não ocorre formação de sabão.

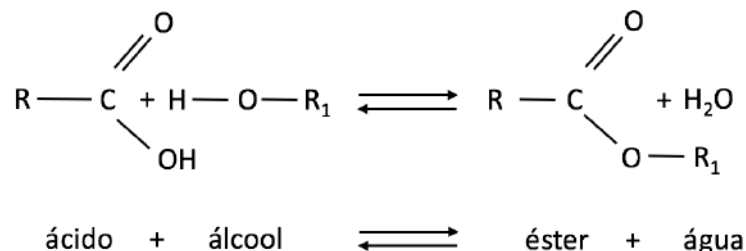


Figura 3.1.2.1 - Reação de esterificação. (Fonte: Elaboração própria).

Um fator que influencia na reatividade é a escolha do álcool utilizado na reação. Quanto menor for a cadeia do álcool, maior será sua reatividade. Pode-se dizer então que a reatividade é maior para álcoois primários, seguindo de secundários e terciários. Parte dessa explicação se deve pelo fato de álcoois de maior peso molecular se desidratarem mais facilmente, outro fator é o impedimento estérico e proximidade das hidroxilas. No processo de produção de biodiesel, a reação de esterificação é principalmente empregada para conversão de AGL (SANTOS, 2009).

O processo mais tradicional é esterificação por batelada que utiliza H₂SO₄ ou Ácido p-

toluenosulfônico como catalisador, sendo um método possível de produção com uma grande diversidade de AGL. Porém, ainda é um processo caro devido ao seu método de operação e ao seu custo com a remoção do catalisador (KISS et al., 2006).

Seguindo a necessidade de se obter um processo mais econômico e eficiente, se observou que o desenvolvimento de um processo com uso de catalisador sólido (não necessitando processos de remoção), contínuo (sem necessidade de parada de produção para remoção do produto formado) e baixa residência, seria o ideal. Com essas necessidades tecnológica e econômica, foi desenvolvido a Destilação Reativa (DR), que se mostrou comercialmente factível (KISS et al., 2006).

3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL E REAÇÕES HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS

A necessidade de uma alternativa aos combustíveis fósseis gerou inúmeras pesquisas nos últimos anos (CHAI et al., 2007; MUTHU et al., 2010; SAHOO; DAS, 2009). O uso de um catalisador homogêneo é motivo de preocupação ambiental, uma vez que o descarte das quantidades resultantes de glicerol pode ser desafiador (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; MAÇAIRA et al., 2011) e economicamente inviável. Assim, a procura de processos mais inovadores e eficientes se reflete no número de publicações sobre a produção de biodiesel até a presente data.

Vários métodos foram empregados na produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras (JAIN; SHARMA, 2010; JUAN et al., 2011; MA; A HANNA, 1999). Uma série de artigos publicados investigaram uma abordagem simulada para avaliar alguns desses métodos com o objetivo de propor alternativas econômicas (GOMEZ-CASTRO et al., 2010; KISS, 2010; KISS, 2011).

3.2.1 Transesterificação de óleo vegetal

A transesterificação é a reação de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol. A reação pode ser facilitada pelo uso de catalisador (DEMIRBAS, 2005). Deve-se

notar que esta reação de equilíbrio precisa de maiores quantidades de álcool para mudar o equilíbrio da reação para produzir mais ésteres como o produto desejado.

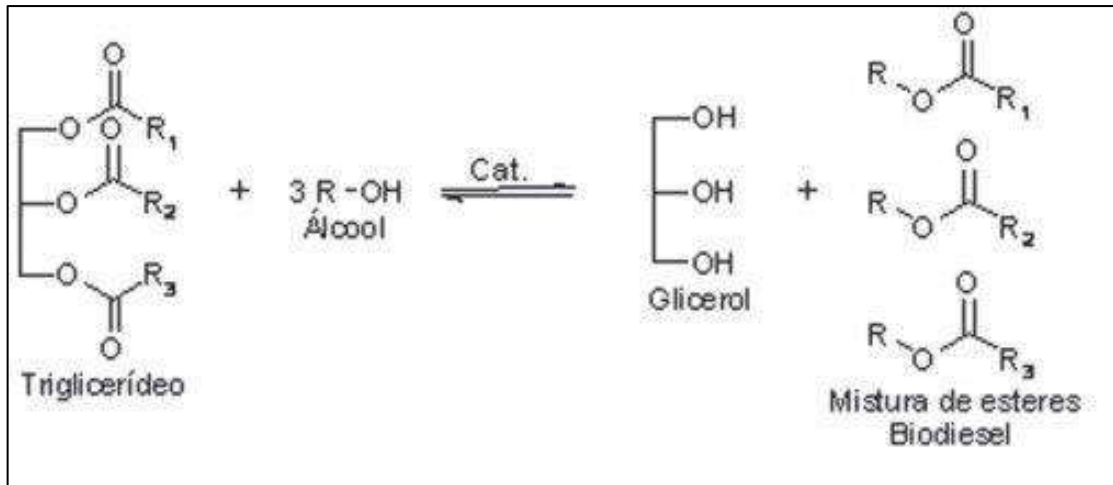


Figura 3.2.1.1 - Esquema de transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta. (Fonte:Aransiola, 2013).

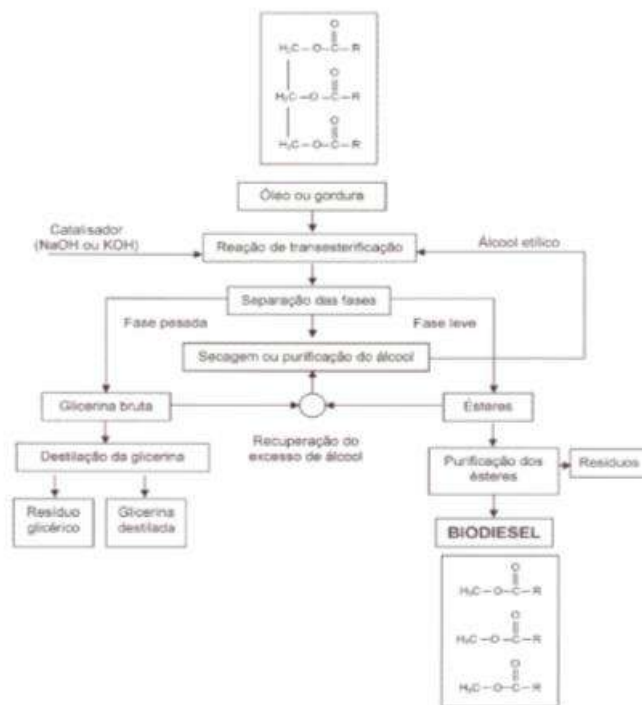


Figura 3.2.1.2 Esquema do processo de produção do biodiesel por transesterificação. (Fonte: Brasil, 2005).

Quanto à utilização do álcool, Silva (2008) verificou vantagens e desvantagens no uso de metanol ou etanol, ficando a escolha de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos, como mostra a Tabela 3.2.1.1.

Tabela 3.2.1.1. Vantagens e desvantagens do uso de metanol ou etanol na produção do biodiesel. (Fonte: Silva, 2008).

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> - O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro. - O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol. - É mais reativo. - Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol. - Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% menos do que o consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade. - Os equipamentos de processo da planta com rota metílica são cerca de um quarto do 	<ul style="list-style-type: none"> - Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil. - É bastante tóxico. - Maior risco de incêndios (mais volátil). - Chama invisível. - Apesar ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.

	<p>volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade</p>	
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> - Produção alcooleira no Brasil já consolidada. - Produz Biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao Biodiesel metílico. - Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável. - Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural. - Gera ainda mais economia de divisas. - Não é tão tóxico como o metanol. - Menor risco de incêndios. 	<ul style="list-style-type: none"> - Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação. - Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos. - Os equipamentos de processo da planta com rota metílica são cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade - Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100% maiores que o metílico

3.2.2 Transesterificação de óleo vegetal utilizando catalisador homogêneo

O uso de catalisadores homogêneos é o primeiro método convencional aplicado na indústria para produção de biodiesel. Este método envolve o uso de catalisadores em forma líquida, principalmente catalisadores ácidos e alcalinos.

O processo de esterificação com catalisador ácido é mais adequado para matérias-primas com AGL elevados, que podem ser de baixa qualidade e são mais baratas (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; MAÇAIRA et al., 2011). Os catalisadores ácidos utilizados incluem ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônico e fosfórico. Este método tem a vantagem de produzir biocombustíveis sob medida, uma vez que as propriedades do biodiesel podem ser personalizadas com base nos ácidos graxos presentes na alimentação e, conseqüentemente, os ésteres obtidos no produto (KISS, 2009).

No entanto, esse método é sensível à presença de água como demonstrado por Canakci e Gerpen (1999), água na mistura reacional é capaz de afetar os rendimentos de ésteres na transesterificação de óleo vegetal com metanol e favorecer a saponificação do éster em condições alcalinas. A reação é lenta (DEMIRBAS, 2005; FUKUDA; KONDO; NODA, 2001), geralmente realizada em altas proporções molares de óleo para álcool, temperaturas e pressões baixas a moderadas e altas concentrações de ácido catalítico (HELWANI et al., 2009). A separação e purificação do processo a jusante é complicada e intensiva em capital.

A transesterificação homogênea com catalisador alcalino é o método mais comum usado nos laboratórios, escala piloto e escala industrial. Este processo é catalisado por hidróxidos de metal alcalino e alcóxidos (ÇETINKAYA; KARAOSMANOLJLU, 2004) assim como carbonatos de sódio ou potássio (MA; A HANNA, 1999). O custo de produção destes catalisadores é baixo e eles atingem um desempenho muito alto quando é utilizado matérias-primas (óleos vegetais) com baixo teor de ácidos graxos livres. Além disso, esta reação leva a alta conversão de triglicerídeos em seus correspondentes ésteres em tempos de reação curtos (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). No entanto, este método também tem falhas, pois é intensivo em energia, a recuperação de glicerol é difícil, o catalisador deve ser removido do produto, as águas residuais alcalinas requerem tratamento, ácidos graxos livres e água interferem com a reação e baixa seletividade leva a reações secundárias indesejáveis (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; MAÇAIRA et al., 2011; NOUREDDINI; GAO; PHILKANA, 2005).

3.2.3 Transesterificação de óleo vegetal usando catalisador heterogêneo

O alto custo de produção do biodiesel deve-se ao custo de matérias-primas e aos custos de processamento. A aplicação de catalisadores heterogêneos (sólidos) na produção de biodiesel alivia os problemas associados à catálise homogênea. Os catalisadores heterogêneos podem ser

reciclados e reutilizados com melhor separação do produto final, minimizando o custo do material e o processamento. O processo é ambientalmente benigno e pode ser aplicado tanto em batelada como em modo contínuo sem a necessidade de etapas de purificação adicionais (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; YAN et al., 2010).

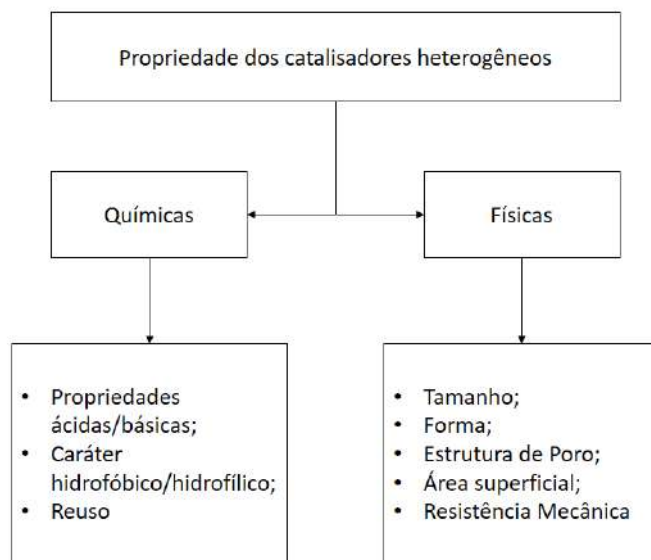


Figura 3.2.3.1 - Principais propriedades dos catalisadores heterogêneos. (Fonte: Elaboração própria).

De acordo com Helwani et al. (2009), o catalisador heterogêneo é um óxido misto de dois metais (não nobres) (HELWANI et al., 2009); as características ácidas e básicas dos catalisadores heterogêneos são propriedades importantes para uso na transesterificação de triglicerídeos, assim como na catálise homogênea (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

A pureza dos ésteres metílicos ultrapassa os 99%, com rendimentos próximos de 100%. Além disso, o processo heterogêneo produz glicerol como subproduto com uma pureza superior a 98% em comparação com cerca de 80% do processo homogêneo (HELWANI et al., 2009). Os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente sintonizados para incluir as propriedades desejadas do catalisador, de modo que a presença de ácidos graxo livres ou água não afete negativamente os passos da reação durante a transesterificação. Outras vantagens dos catalisadores heterogêneos incluem a sua vida útil prolongada para a produção de éster metílico

de ácidos graxos e o fato de ser relativamente barato em comparação com catalisadores homogêneos (YAN et al., 2010).

O catalisador ácido heterogêneo tem a capacidade de catalisar as reações de transesterificação e esterificação simultaneamente, o que o torna bastante importante quando se utilizam matérias-primas de baixa qualidade (MAÇAIRA et al., 2011). Este catalisador é menos corrosivo, tóxico e gera menores problemas ambientais. Os catalisadores sólidos ácidos, como o Nafion-NR50, a zircônia sulfatada foram escolhidos para catalisar a transesterificação de biodiesel devido à presença de força suficiente de sítio ácido (HELWANI et al., 2009)

Esses catalisadores ácidos heterogêneos podem ser de baixa ou alta temperatura. Kiss et al. (2006), em seu estudo, utilizaram vários catalisadores ácidos heterogêneos de baixa temperatura - zircônia sulfatada, zeólitas, resinas de permuta iônica e óxidos metálicos mistos na reação de esterificação. O estudo revelou que a zircônia sulfatada era o catalisador heterogêneo mais ativo para a esterificação.

As principais desvantagens de alguns dos catalisadores acima mencionados, lixiviação e áreas superficiais baixas, podem ser superadas pelo uso de catalisadores ácidos organicamente funcionalizados (YAN et al., 2010). Alguns pesquisadores fizeram tentativas com as resinas de permuta iônica do ácido sulfônico, como a resina Poly (DVB) sulfonada com H₂SO₄, Amberlyst-35, Amberlyst-15 (Rohm & Haas) (REZENDE et al., 2008), Amberlyst 15 DRY (CHANG; BAE, 2011) e Nafion SAC-13 (MO et al., 2008). A única desvantagem deste tipo de catalisador é a sua funcionalidade com uma relação muito elevada do óleo para o álcool. Catalisadores ácidos heterogêneos de alta temperatura também foram amplamente investigados. Conforme encontrado em catalisadores de ácido heterogêneo de baixa temperatura, alguns sais sulfatados e catalisadores ácido são também usados na faixa de temperaturas elevadas (Furuta, Matsubishi e Arata, 2004).

Mittelbach (1996) analisou a transesterificação das matérias-primas de triglicerídeos (TG) utilizando catalisadores heterogêneos ácidos e compararam as atividades de uma série de silicatos de alumínio em camadas com ácido sulfúrico para a transesterificação do óleo de colza.

O uso de transesterificação alcalina heterogênea tem sido interessante na produção de biodiesel como resultado da simplificação dos processos de produção e purificação, diminuição da quantidade de águas residuais, redução de equipamentos de processo e redução de impacto ambiental e custos de processo (ZHANG et al., 2010).

De acordo com Kim et al. (2004), verificou-se que o rendimento de éster metílico de ácido graxo com o catalisador heterogêneo alcalino, Na / NaOH / Al₂O₃, na transesterificação do óleo de soja com metanol tem quase a mesma atividade que o catalisador de NaOH homogêneo em condições de reação otimizadas. Foi relatada baixa tolerância ao AGL e à água em matérias-primas para o catalisador alcalino heterogêneo, o que impediu sua utilização para o processamento direto de óleos brutos com uma alta acidez (LEE; SAKA, 2010). Além disso, o problema da lixiviação de componentes catalisadores alcalinos pode ser minimizado utilizando catalisador de óxido de metal alcalino-terroso.

Alguns materiais de biomassa demonstraram possuir propriedades catalíticas que os tornam adequados para a produção de biodiesel (BABAJIDE, 2010; SHARMA; SINGH; KORSTAD, 2010). A aplicação dessas matérias-primas renováveis e catalisadores heterogêneos a partir de fontes naturais para a produção de biodiesel certamente levarão ao desenvolvimento de um processo econômico que seja ambientalmente amigável. De acordo com Kotwal et al. (2009), o biodiesel refinado e o glicerol podem ser alcançados, e o fato de que o catalisador pode ser reciclado, sem dúvida, reduzirá os custos de produção. Apesar de ter os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos sendo utilizados para a produção de biodiesel, esses catalisadores exigem um longo processo de síntese e podem ser complicados em alguns casos, exigindo grande expertise (SHARMA; SINGH; KORSTAD, 2010).

3.2.4 Método fluido Supercrítico

Embora a via catalisada de produção de biodiesel seja a via mais comum utilizada industrialmente, as principais desvantagens deste método incluem a necessidade de tratar os AGL em diferentes estágios de reação, os efeitos negativos de água presente na mistura, consumo de catalisador, a necessidade de remover vestígios do catalisador da mistura do produto, os resíduos produzidos, a baixa pureza de glicerina e a geração de águas residuais.

A produção de biodiesel pelo método de fluido supercrítico é realizada em condições supercríticas. Sob tais condições, a mistura torna-se homogênea onde tanto a esterificação de AGL como a transesterificação de TG ocorrem sem necessidade de um catalisador, tornando este método adequado para qualquer tipo de matéria-prima, especialmente aqueles que de outra

forma são difíceis de tratar usando métodos convencionais, tais como gorduras animais e óleos com alto teor de AGL (AL-ZUHAIR et al., 2012).

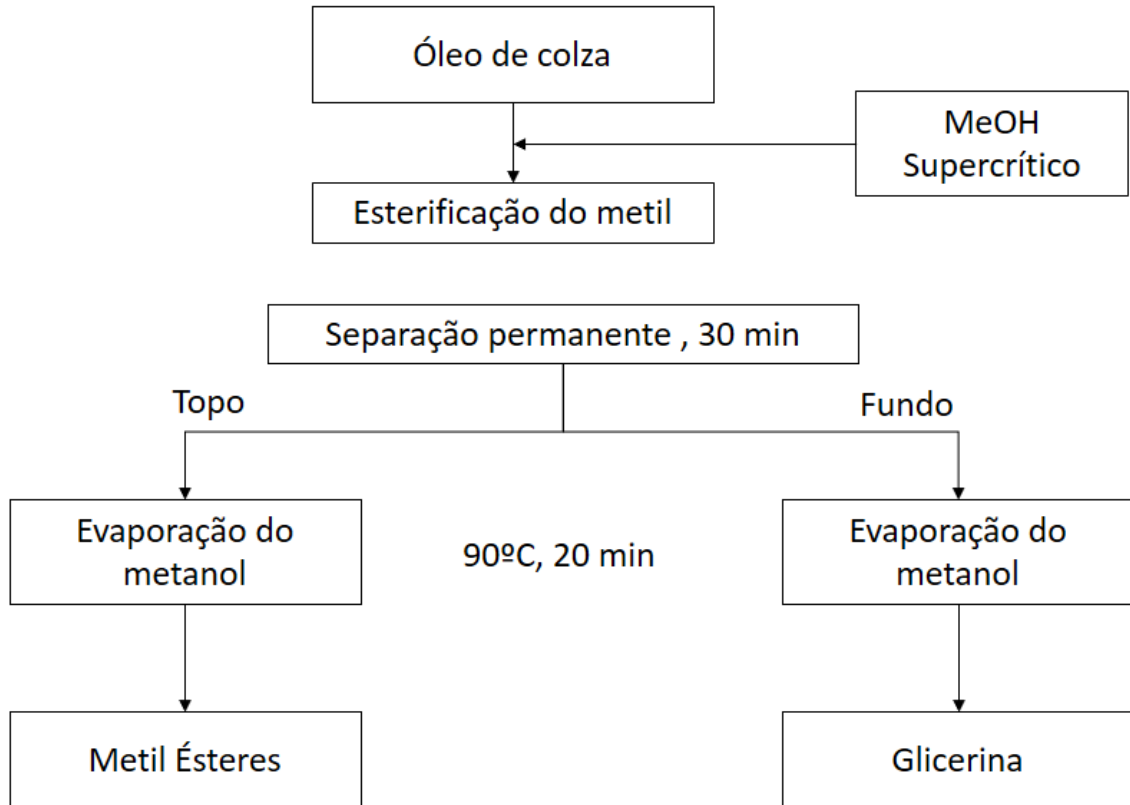


Figura 3.2.4.1 – Produção de biodiesel pelo método de fluido supercrítico. (Fonte: ARANSIOLA et al., 2013).

A maioria dos estudos tem focado em metanol e etanol como os álcoois utilizados. Os principais parâmetros operacionais, então, foram identificados como temperatura, pressão e relação metanol para óleo (SAWANGKEAW; BUNYAKIAT; NGAMPRASERTSITH, 2010). A faixa típica de condições operacionais na última década foram temperaturas de 280-400 C e pressões de 10-30 MPa (MARULANDA; ANITESCU; TAVLARIDES, 2010). Embora atraentes por muitas razões, os desafios relacionados a este método incluem os altos índices molares de álcool-triglicerídeos necessários para 42: 1 no caso do metanol (MARULANDA; ANITESCU; TAVLARIDES, 2010) e altas temperaturas e pressões de operação.

A tecnologia supercrítica pode ser utilizada tanto na fase de extração de óleo como na esterificação e transesterificação. Uma combinação interessante destes dois estágios atraiu recentemente interesse de pesquisas, onde a extração e reação simultânea de matrizes sólidas são realizadas usando metanol com CO₂ supercrítico como co-solvente.

A tecnologia de fluidos supercríticos tem sido mais amplamente investigada para sua aplicação na fase de reação da produção de biodiesel do que para a extração de óleo.

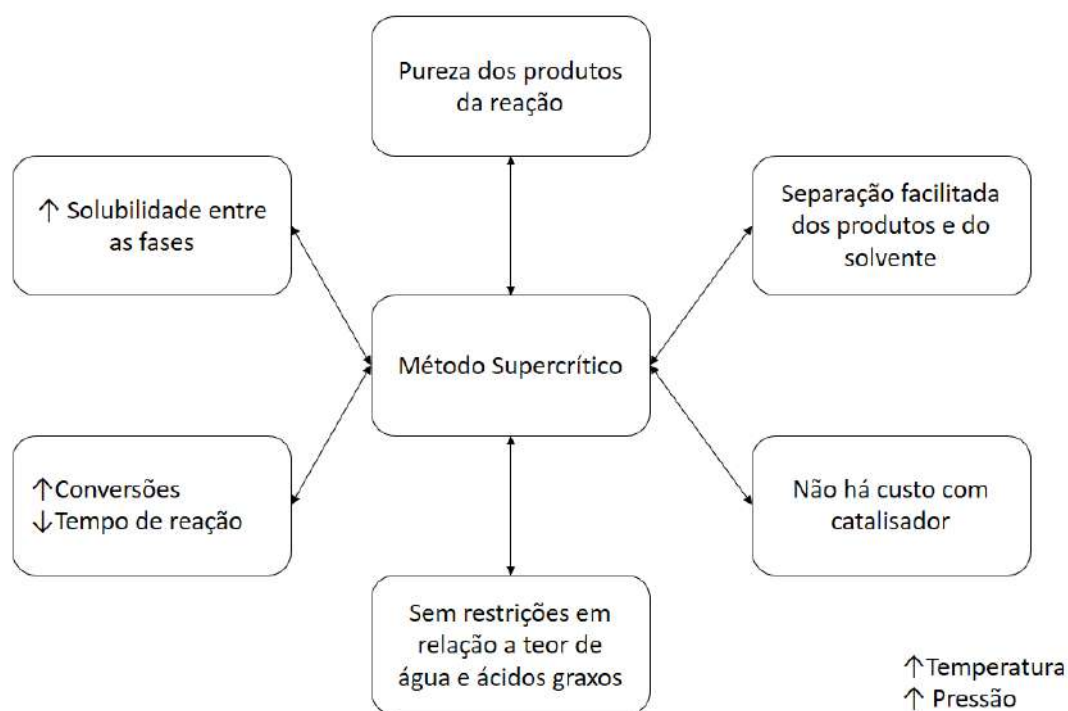


Figura 3.1.2.4.2 -. Vantagens do processo de produção do biodiesel pelo método de fluido supercrítico. (Fonte: ARANSIOLA et al., 2013).

3.2.5 Processo de transesterificação catalisado por enzimas

A busca de uma abordagem verdadeiramente ecológica para a produção de biodiesel intensificou a pesquisa sobre o uso de enzimas como catalisadores. Os desafios enfrentados quando os catalisadores convencionais são empregados - o pré-tratamento da matéria-prima, a remoção do catalisador, o tratamento de águas residuais e o requisito de alta energia são evitados em reações de transesterificação catalisadas por enzimas. A biocatálise é mediada por

um grupo de enzimas chamadas lipases, produzidas por microrganismos, animais e plantas (GOG et al., 2012; ANTCZAK et al., 2009).

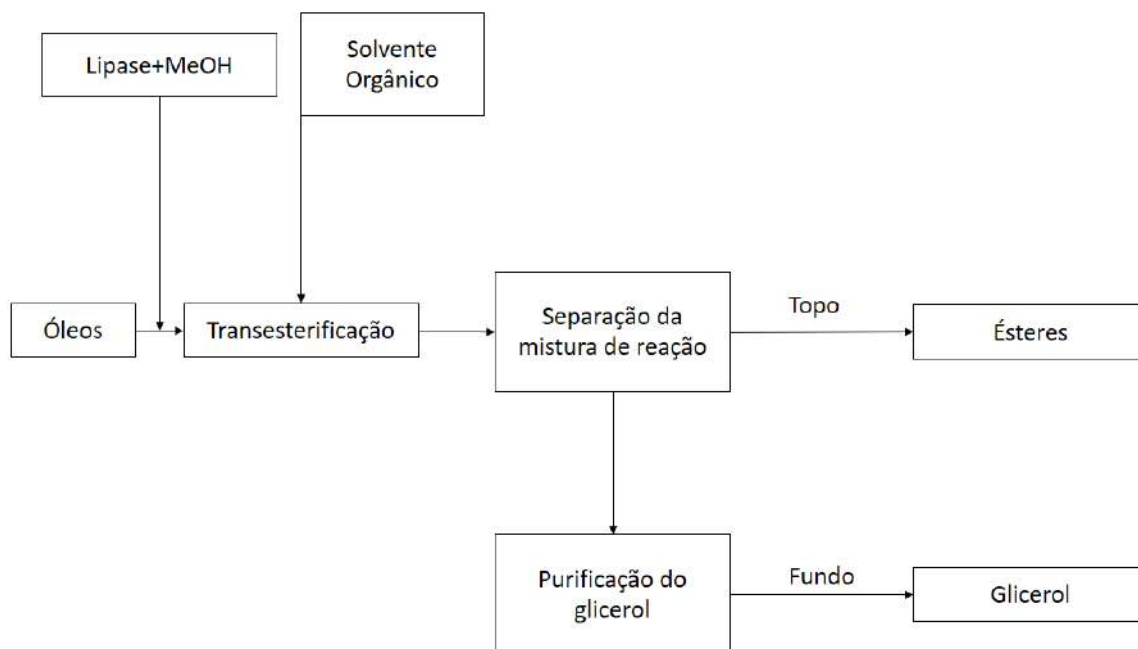


Figura 3.2.5.1 - Diagrama do Processo de transesterificação catalisado por enzimas. (Fukuda et al. (2001).

Para melhorar a estabilidade e reutilização da enzima, as lipases podem ser imobilizadas em vários materiais (GOG et al., 2012; RANGANATHAN; NARASIMHAN; MUTHUKUMAR, 2008). A biocatálise é caracterizada por alta seletividade e eficiência, consequentemente ausência de reações secundárias e alto rendimento de ésteres metílicos (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; NOUREDDINI; GAO; PHILKANA, 2005; DIZGE; KESKINLER, 2008; SHAH; GUPTA, 2007). Além disso, a recuperação de glicerol é mais fácil e de alto grau em comparação com o que é obtido no processo alcalino (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Ao contrário das rotas catalíticas químicas convencionais, a biocatálise é aplicável com uma ampla gama de fontes de triglicerídeos, com AGL variando de 0,5% a 80% (GOG et al., 2012; LEE et al., 2011)

Apesar da atratividade da biocatálise, sua aplicação comercial é dificultada por certos problemas. Estes incluem: 1) alto custo de produção do catalisador de lipase (FUKUDA;

KONDO; NODA, 2001; MAÇAIRA et al., 2011; MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006); 2) tempos de reação mais altos do que os sistemas de reação catalisados por bases (DEMIRBAS, 2005); e 3) regeneração e reutilização de biocatalizadores limitados com um longo tempo de operação. Conforme relatado por Yücel (2012), um rendimento de 93% de biodiesel a partir de óleo de bagaço foi alcançado em um tempo de reação de 24 h. Os tempos de reação na faixa de 3,5-90 h também foram relatados usando diferentes tipos de reator (KOH; GHAZI, 2011). Além disso, há um potencial risco de explosão associado à biocatálise da produção de biodiesel a partir de óleos usados em um sistema de solventes orgânicos (SHIMADA et al., 2002).

Tabela 3.2.5.1 - Resumo de transesterificação enzimática do óleo *Jatropha curcas*. (Fonte: Juan et al., 2011).

No	Lipase	Tempo (h)	Temp (°C) reação	Razão molar Álcool/óleo	Conv (%)	Observações
1	<i>Pseudomonas cepacia</i> on Celite	8	50	4:1	98	Adição 50 g/kg de água
	Free <i>Pseudomonas cepacia</i>	24	40	4:1	65	Sem Solvente
	<i>Pseudomonas cepacia</i> on Celite	24	40	4:1	91	Sem Solvente
2	<i>Candida antarctica</i> lipase B	24	45	5:1	98	Mistura de 25% de pentanol e 75% de iso-octano usado como solvente
	<i>Thermanyces lanuginosus</i>	24	45	5:1	77	
3	<i>Rhizomucor miehei</i>	24	45	5:1	78	t-Butanol usado como solvente
	<i>Enterobacter aurogenes</i> on activated silica	48	55	4:1	68	
4	<i>Rhizopus oryzae</i> on polyurethane foam	60	30	3:1	80	Sem Solvente
		90	30	3:1	75	Sem Solvente

Conforme mostrado na Tabela 3.2.5.1, a eficiência do processo de transesterificação biocatalisada é dependente da fonte enzimática e das condições operacionais. Além disso, existe uma interação entre as condições operacionais e as propriedades catalíticas das enzimas.

Tabela 3.2.5.2 - Comparação entre diferentes métodos de produção do biodiesel. (Fonte: Marchetti et al. (2007)).

Variável	Catálise Alcalina	Catálise Enzimática	Método Supercrítico
Temperatura	60-70	30-40	240-350
Água no meio reacional	Interfere	Não interfere	Não interfere
Ácidos graxos livres	Produtos Saponificados	Ésteres	Ésteres
Recuperação do Glicerol	Difícil	Facilitada	Facilitada
Purificação dos ésteres	Repetidas Lavagens	Facilitada	Facilitada
Custo do Catalisador	Baixo	Alto	-
Processo	Complicado	Simples	Simples

A tabela 3.2.5.2 mostra uma comparação resumida entre os processos de catálise alcalina, catálise enzimática e o método supercrítico, levando em consideração as mais importantes variáveis para realização do processo.

3.2.6 Transesterificação com Ultrassom

A teoria da transesterificação com ultrassom e sua aplicação em muitos sistemas de reação foi amplamente relatada, esta fornece a energia mecânica para a mistura necessária para iniciar a reação (KOH; GHAZI, 2011). Na transesterificação, provoca a cavitação de bolhas perto do limite de fase entre as fases de álcool e óleo, levando a uma mistura intensiva do sistema. A cavitação leva a um aumento localizado da temperatura, e devido à formação de micro jatos, nem agitação nem aquecimento são necessários para produzir biodiesel por meio de aplicação de ultrassom (SANTOS; RODRIGUES; FERNANDES, 2009).

Como revisado por Koh e Ghazi (2011), o ultrassom aumenta a velocidade de reação química, a relação molar eficiente de metanol-para-óleo e o rendimento de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais em biodiesel. Este método funciona claramente com menos consumo de energia em comparação ao método de agitação mecânica convencional. Estudos demonstraram que o biodiesel de alto rendimento sob a condição de irradiação ultrassônica é atribuível à eficiência da cavitação, dependente da frequência de irradiação. Isso aumenta a transferência de massa entre as misturas que reagem, aumentando assim a taxa de reação (FAN; WANG; CHEN, 2010).

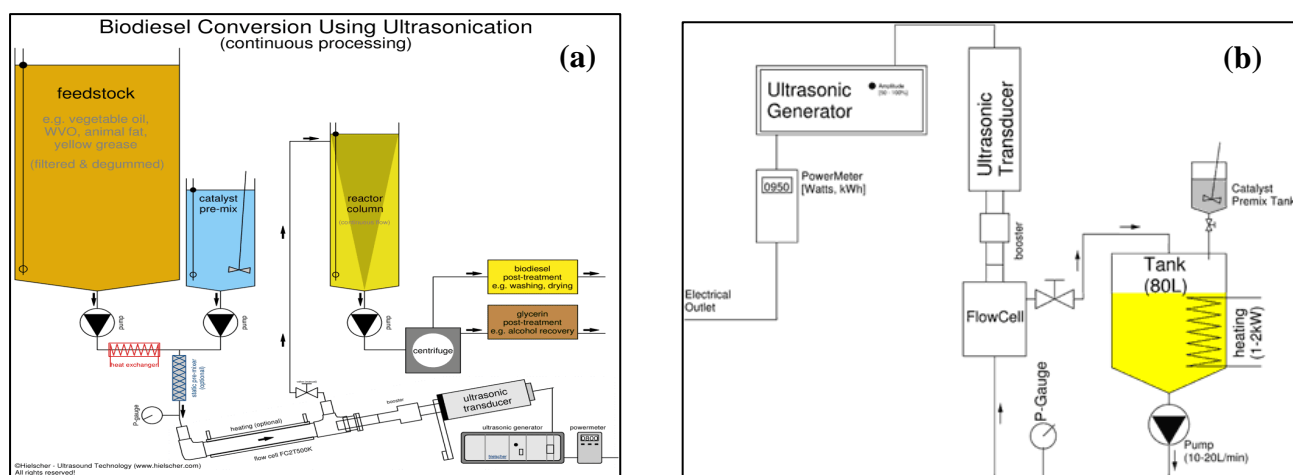


Figura 3.2.6.1 – Processo de transesterificação do biodiesel pelo método de ultrassom. (a) Processos contínuo (b) Processo em batelada. (Fonte: ARANSIOLA et al., 2013).

O principal problema associado a este método, no entanto, está no processamento a jusante. A quantidade de catalisador utilizado no processo tem um impacto ambiental significativo. Grandes quantidades de catalisador tendem a produzir uma maior quantidade de sabão (um produto indesejável) e parte do catalisador permanece no biodiesel, aumentando seu pH. Após a conclusão da reação de transesterificação, o biodiesel é separado da fase de álcool e depois é lavado com água para remover o excesso de catalisador, sabão e glicerina, gerando grandes quantidades de águas residuais que devem ser tratadas (SANTOS; RODRIGUES; FERNANDES, 2009). Isso aumenta o custo de purificação, diminuindo a viabilidade do processo

3.2.7 Produção de biodiesel com tecnologia de membranas

Um reator de membrana é um sistema de reação em que as membranas e as reações químicas são combinadas. A tecnologia de reator de membrana foi aplicada com sucesso em muitos processos de reação química. A transesterificação de lipídios é uma reação química reversível clássica que também pode ser combinada com tecnologia de reator de membrana (CAO et al., 2007).

De acordo com Dubé, Tremblay e Liu (2007), a membrana pode ser de natureza orgânica (isto é, polimérica) ou inorgânica, sendo as membranas inorgânicas melhores que as anteriores em termos da sua excelente estabilidade térmica. Estas membranas são muito eficazes na remoção dos produtos à medida que estão sendo formados (BAUDOT; BOURNAY; TOTH, 2008).

Este método é vantajoso em relação aos meios convencionais, pois termina com uma fase rica em éster metílico de ácido graxo, um contato controlado de reagentes incompatíveis e uma eliminação de reações laterais indesejadas. Existe também uma integração de reação e separação em um único processo, reduzindo assim os custos de separação e os requisitos de reciclagem e um aprimoramento de reações termodinamicamente limitadas ou produzidas, resultando em maiores conversões por passagem. A chamada "fase rica em éster metílico de ácido graxo" ainda contém, em sua maior parte, éster metílico de ácido graxo, metanol, glicerol e água (SALEH; TREMBLAY; DUBÉ, 2010); portanto, ainda se tem o problema do processamento a jusante em termos de separação neste método.

3.2.8 Pirólise

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ilustrado de forma genérica na reação (i) da Figura 3.2.8.1, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como: alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem da cadeia de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados (SUAREZ, 2007).

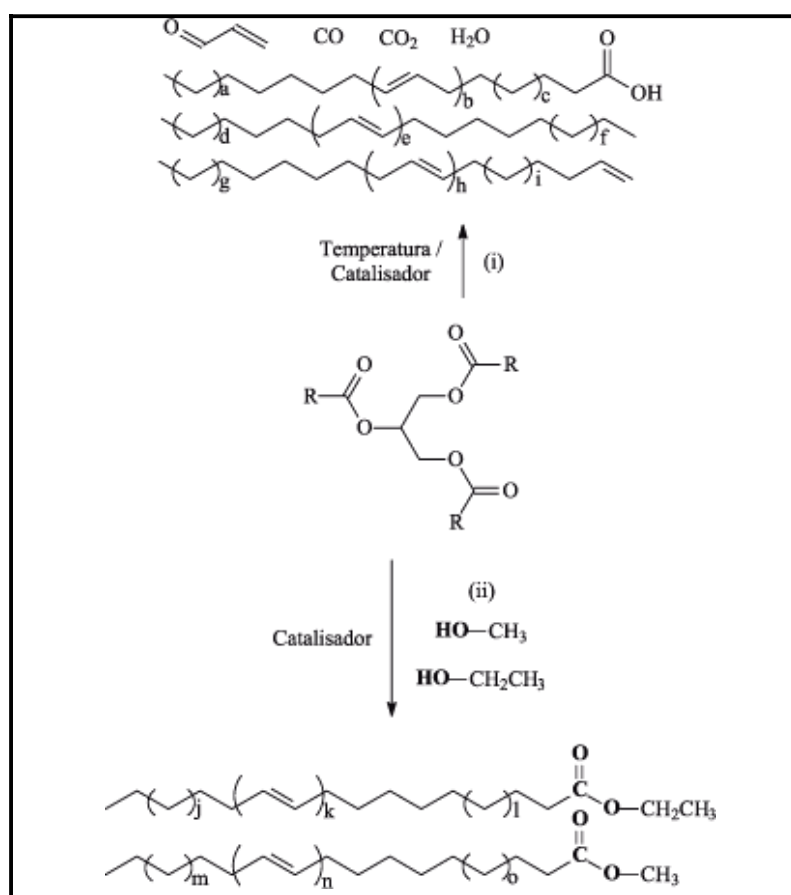


Figura 3.2.8.1- Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação. (Fonte: Suarez, 2007).

O mecanismo reacional de pirólise foi inicialmente proposto por Chang *et al.*, (1947), no qual, nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na Equação (i) da Figura 3.2.8.2. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por decarbonilação ou decarboxilação, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii) da Figura 3.2.8.2. No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações (GUSMÃO *et al.*, 1989).

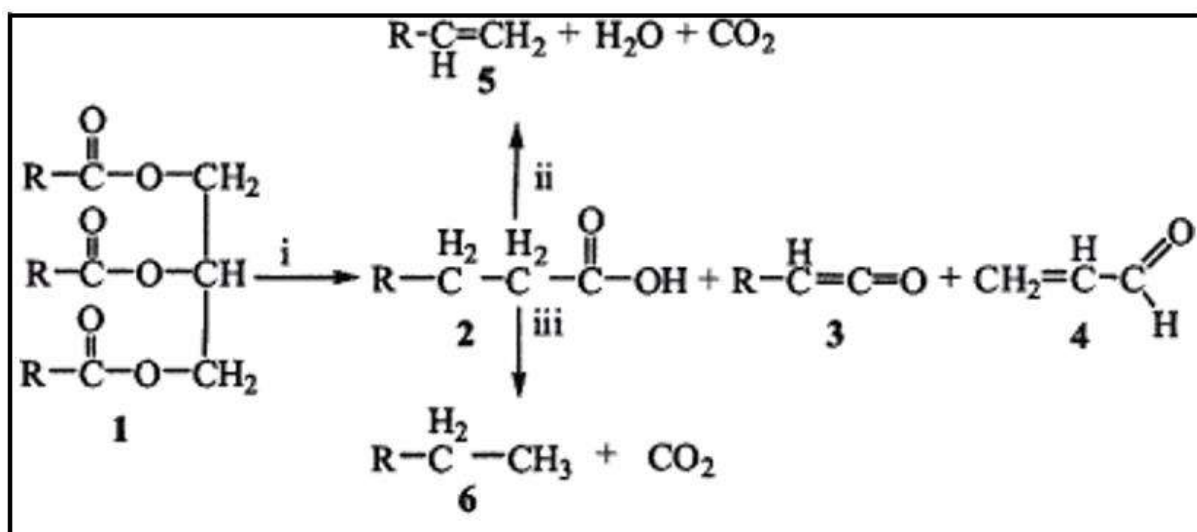


Figura 3.2.8.2 - Pirólise de triglicerídeo (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. (Fonte: Gusmão *et al.*, 1989)

Embora o produto de pirólise seja quimicamente semelhante ao óleo diesel, as principais desvantagens desse processo envolvem: o custo elevado do equipamento e a remoção do oxigênio ao longo do processo, que diminui as vantagens ambientais do combustível obtido (HOLANDA, 2004).

3.2.9 Micro-emulsificação

As microemulsões podem ser preparadas a partir de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agentes dispersantes) ou óleos vegetais, álcool e surfactantes, misturados ou não com o diesel fóssil. A mistura resultante possui uma viscosidade bastante inferior à do óleo vegetal, permitindo sua utilização em motores diesel, entretanto sua utilização em escala é limitada por problemas, tais como, incompleta combustão da mistura e formação de depósitos de coque (PINTO et al., 2005).

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, estão sendo investigadas técnicas para a produção de biodiesel via microemulsões constituídas por partículas estáveis termodinamicamente. A Figura 3.5, ilustra o mecanismo de formação de microemulsões com nanopartículas (KLADT, 2005).

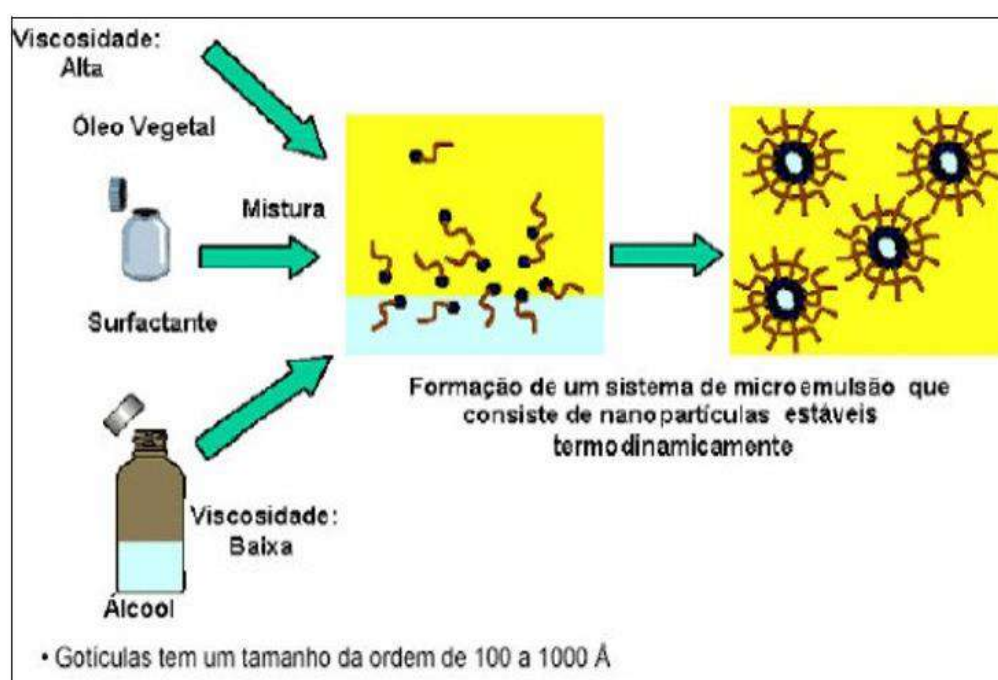


Figura 3.2.9.1 - Produção de microemulsões com nanopartículas. (Fonte: Kladt, 2005)

3.3 COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

Os processos de separação reativa combinam a presença de reação química com separações. Eles são amplamente utilizados e contemplam operações como: destilação, “stripping”, absorção, extração, adsorção, cristalização e separação por membrana (SUNDMACHER & KIENLE, 2003). A destilação reativa consiste na operação unitária que combina a separação por destilação e a ocorrência de reação química. Ela vem se mostrando uma alternativa promissora em processos que apresentam equilíbrio limitado e reações consecutivas, uma vez que a remoção dos produtos ou intermediários aumenta a conversão e a seletividade, quando comparada com abordagens clássicas e sequenciais. (STEINIGEWEG; GMEHLING, 2003)

A destilação reativa é uma técnica de intensificação de processo valiosa que pode ser aplicada com sucesso na produção de biodiesel, uma vez que as reações que conduzem ao produto final são controladas pelo equilíbrio químico. Isto é altamente vantajoso nos processos do tipo esterificação, quando a alimentação tem um alto teor de ácidos graxos livres. O uso de excesso de metanol torna-se desnecessário com este método, pois consegue-se mudar o equilíbrio da reação para o produto chave (éster) por remoção contínua de produtos (água) (ARANSIOLA et al., 2014).

3.3.1 Características da coluna de destilação reativa

A coluna de destilação reativa pode ser um equipamento não híbrido, no qual reação química e separação acontecem em todos os estágios simultaneamente, ou um equipamento híbrido, que apresenta três seções: seção reativa, seção de retificação e seção de “stripping” (MERCADO, 2008).

Quando há necessidade de catálise heterogênea no processo, utiliza-se o equipamento híbrido, no qual os estágios da seção reativa, na qual ocorre a reação, são recheados com catalisador. Como a reação sem presença de catalisador apresenta cinética muito mais lenta, pode-se considerar desprezível a reação ocorrida nas seções de retificação e “stripping”.

O ponto de bolha dos componentes determina a função das seções de retificação e “stripping”. Caso o componente de menor ponto de bolha esteja presente nos produtos, a seção de retificação é usada para purificação dos produtos, bem como reciclo de reagente e a seção de “stripping”

promove a remoção de inertes e subprodutos, além de fazer o reciclo de reagentes. (HIGLER, TAYLOR & KRISHNA, 1999). A Figura 3.4.1.1. esquematiza a divisão da coluna em três seções:

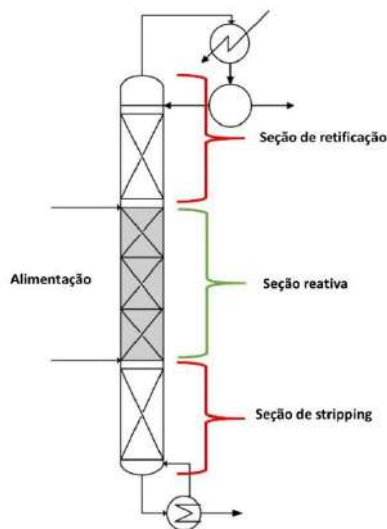


Figura 3.4.1.1 - Divisão de uma coluna de destilação reativa em três seções. (Fonte: Higler, Taylor & Krishna, 1999)

A intensificação leva em conta a redução do consumo de energia, miniaturização, integração de várias operações em um único equipamento, operação segura e outros. Com altos níveis de energia consumidos, a destilação continua a ser a técnica de separação mais usada na indústria química. Considerando esses fatos, melhorias foram feitas para a destilação fracionada, a fim de se reduzir custos de energia e capital; emissões de gases de efeito estufa e uso de água de resfriamento. Com isso, a destilação reativa é a operação mais representativa em processos de intensificação porque a reação e a separação são transportadas na mesma unidade levando a economias de energia devido à integração interna e maior conversões em reações de equilíbrio, uma vez que os produtos são removidos conforme eles são formados. (COSSIO-VARGAS et al., 2011)

3.3.2 Vantagens e desvantagens da destilação reativa

Quando a reação possui pelo menos uma das características dentre: reação química limitada pelo equilíbrio, reação exotérmica que exige o resfriamento de um reator convencional, mau uso da matéria-prima devido a perdas por seletividade ou excessiva complexidade no fluxograma, presença de reações paralelas, formação de azeótropos; há grande potencial para uso da destilação reativa (CHEN et al., 2000; HARMSSEN, 2007).

As aplicações mais usuais da destilação relativa são em reações de eterificação e esterificação. É possível notar na literatura que grande parte dos trabalhos publicados visam estudos de sistemas químicos reais e cada sistema apresenta uma complexidade distinta, provocada pelas não idealidades do equilíbrio líquido vapor, cinética química, propriedades físicas, dentre outros (CHENG & YU, 2005).

Normalmente, um processo reativo visa obtenção de conversão total dos reagentes, mas se existirem reações competitivas laterais, a conversão total pode gerar baixa seletividade. Para evitar a baixa seletividade, utiliza-se um reagente em excesso que favoreça a reação desejada. Nesses casos, para que se atinja a conversão total é necessário que se faça o reciclo do reagente (BLAGOV et al., 2000).

Uma vez que a destilação reativa gera maiores conversões através do deslocamento do equilíbrio, os custos com reciclo são reduzidos, já que as correntes de alimentação serão próximas das proporções estequiométricas. É possível, então, obter maiores seletividades através da remoção de pelo menos um dos produtos da zona reativa ou mantendo nesta mesma zona a concentração de um dos reagentes baixa, o que previne reações laterais. Outras vantagens da destilação reativa são: a simplificação do processo, que pode levar a economia de capital, a utilização de menor quantidade de catalisador para o mesmo grau de conversão, condições reacionais que permitem evitar possíveis azeótropos, benefícios da integração do calor – através da utilização do calor gerado na reação química para vaporização (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

O calor de reação é utilizado na evaporação, de maneira que altas taxas de reação geram elevadas taxas de evaporação, mantendo a temperatura da reação estável e gerando condições menos intensas de operação. Isso faz com que o processo necessite de uma quantidade de medidas de segurança menor. Outra vantagem é que a destilação reativa se mostra um processo menos danoso ao meio ambiente, já que ela reduz o número de equipamentos e conexões entre

eles, reduz o risco de emissões de gases provenientes de vazamento e requer menor quantidade de energia, o que reduz a emissão de dióxido de carbono (HARMSEN, 2007).

Algumas desvantagens do uso da coluna de destilação reativa podem inviabilizar o processo. Por exemplo, deve-se garantir que os reagentes e produtos tenham uma volatilidade compatível para manter altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos na zona reativa; nos casos em que o tempo de residência da reação é elevado, é necessário uma coluna que tenha elevados volumes de retenção em cada estágio, o que pode fazer com que seja mais vantajoso usar um arranjo convencional composto por um reator seguido de uma coluna de destilação; em alguns processos as condições ótimas de temperatura e pressão para a destilação podem ser muito diferentes das condições ótimas da reação; por fim, é difícil projetar colunas de destilação reativa para altas taxas de fluxo, uma vez que, isso pode gerar problemas de distribuição do líquido em colunas empacotadas (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

De uma maneira geral, o processo de destilação relativa possui várias vantagens em relação aos convencionais processos de produção de biodiesel: 1) curto tempo de reação e alta produtividade da unidade; 2) sem requisito do uso de excesso de álcool; 3) custos de capital menores devido ao pequeno tamanho da RDC e à não necessidade de unidades de separação adicionais; e 4) nenhuma neutralização e separação do catalisador, uma vez que, sólidos são usados ao invés de catalisadores homogêneos (ARANSIOLA et al., 2014).

3.4 TERMODINÂMICA E MODELO CINÉTICO

As propriedades termodinâmicas consideradas se baseiam nos trabalhos de (MACHADO et al., 2013; MACHADO et al., 2011; MACHADO et al., 2016) e são um importante fator na simulação da destilação. A fase vapor foi considerada ideal, obtendo assim coeficiente de fugacidade igual a 1 e a fase líquida foi modelada utilizando as equações dos modelos UNIFAC Dortmund (LEÃO, 2009), para as equações de energia livre de Gibbs.

A entalpia molar do líquido (h^L) e do vapor (h^V) foram calculadas utilizando as seguintes equações:

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

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

onde Δh_i^{vap} é a entalpia molar de vaporização do componente i do sistema, h^E é a entalpia em excesso molar, e $c_{p,i}^L$ é o calor específico molar do componente i na fase líquida. A temperatura de referência (T_{ref}) utilizada foi de 298,15 K.

A pressão de vapor foi calculada pela equação de Antoine (HALA; BOULBLIK; FRIED, 1984)

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

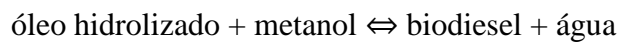
Os parâmetros da equação de Antoine e os valores do $c_{p,i}^L$ foram obtidos pelas bases de dados NIST (2008) e DIPPR (2000).

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

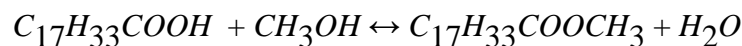
$$\Delta h_i^{vap} = RT^2 \frac{d \ln P^{sat}}{dT}$$

3.4.1 Modelo Cinético

A esterificação do óleo de soja hidrolizado (1) com o metanol (2) produzindo biodiesel (3) e água (4) segue a seguinte equação:



Como já citado anteriormente, podemos considerar na reação somente ácido oléico com metanol, ela seguirá a seguinte equação:



A reação de esterificação foi considerada de primeira ordem com respeito as concentrações de ácido oléico e metanol, enquanto a reação inversa segue a cinética de primeira ordem em relação as concentrações de biodiesel e água. Dessa forma, a seguinte equação foi obtida:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v} \frac{dn_i}{dt} = k_1 C_1 C_2 - k_{-1} C_3 C_4$$

O catalisador usado foi o *Niobium Oxyde*. As constantes k_1 e k_{-1} na equação seguem as equações de Arrhenius:

$$k_1 = 16,1292 \exp\left(\frac{-E_1 [J/mol]}{RT}\right) (L/g_{cat} \cdot min. mol), T$$

$$k_2 = 0,72 \exp\left(\frac{-E_2 [J/mol]}{RT}\right) (L/g_{cat} \cdot min. mol), T$$

Ambos valores de coeficiente pré-exponencial foram encontrados em Machado, 2015.

4. METODOLOGIA

Esta seção é dividida simplificada em duas partes, formulação e criação de uma coluna de destilação reativa no ASPEN PLUS™, e as considerações para a solução do modelo em estado estacionário.

Em seguida, faz-se utilização desta coluna criada no ASPEN PLUS™ para simulação da produção do biodiesel e estudo de caso para uma planta similar a existente da FS Bioenergia localizada no Mato Grosso, Brasil. (FS BIOENERGIA, 2018)

4.1 CONSIDERAÇÕES DO MODELO

O primeiro passo para a construção do modelo é assumir hipóteses simplificadoras, que neste trabalho foram as seguintes:

- Regime permanente;
- As correntes de líquido e vapor que saem do estágio estão em equilíbrio de fases;
- Equilíbrio químico ou cinética química;
- Reação em fase líquida dominante;
- Pressão constante ao longo da coluna;
- As reações não ocorrem no condensador e refeedor;
- Fases líquida e vapor em perfeita mistura em cada estágio, isto é, as correntes de saída tem a mesma composição do estágio (STEFFEN, 2010);
- A vazão mássica de entrada a ser tratada é conhecida e constante.

Para implementação da coluna de destilação reativa para produção do biodiesel, o simulador escolhido para o estudo realizado foi o ASPEN PLUS™, onde se efetuará posteriormente variações para análises de sensibilidade.

4.2 IMPLEMENTAÇÃO EM ASPEN PLUS™

Escolhe-se a simulação do tipo geral com unidades métricas para a coluna a ser utilizada.

Como se pode verificar pela Figura 4.2.1, o ASPEN PLUS™ divide os dados por pastas, onde os dados necessários para que o simulador possa reproduzir resultados se encontram com um

símbolo circular vermelho, o que indica que tal especificação se encontra incompleta e como se pode observar na mesma figura no canto inferior esquerdo, os “inputs” necessários estão em falta ou incompletos.

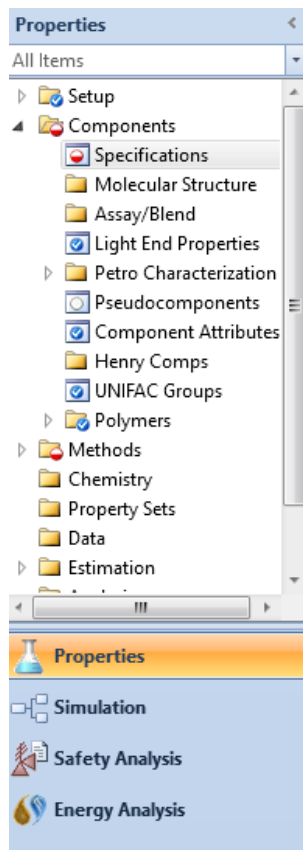


Figura 4.2.1 - Aba “Properties” do ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

Na aba “Properties”, dentro da pasta faz-se a inclusão dos componentes que serão utilizados no processo e a adição do Database para biodiesel, estes contêm uma base de dados com propriedades físico-químicas definidas para os componentes seleccionados. São eles: Metanol, Água, Ácido oléico, Trioleína e Metil-oleato.

Component ID	Type	Component name	Alias
▶ WATER	Conventional	WATER	H2O
▶ METHANOL	Conventional	METHANOL	CH4O
▶ OLEICAC	Conventional	OLEIC-ACID	C18H34O2
▶ ESTER	Conventional	METHYL-OLEATE	C19H36O2
▶ TRIOLEIN	Conventional	TRIOLEIN	C57H104O6

Figura 4.2.2 - Componentes seleccionados no ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

A pasta “Methods” irá definir o método utilizado, isto é, indica ao simulador as equações de estado para que este realize as operações necessárias a fim de se obter resultados. O método UNIFAC-DORTMUND é o método base definido para resolver as simulações para fase líquida que automaticamente define uma equação para fase vapor (Machado, 2015).

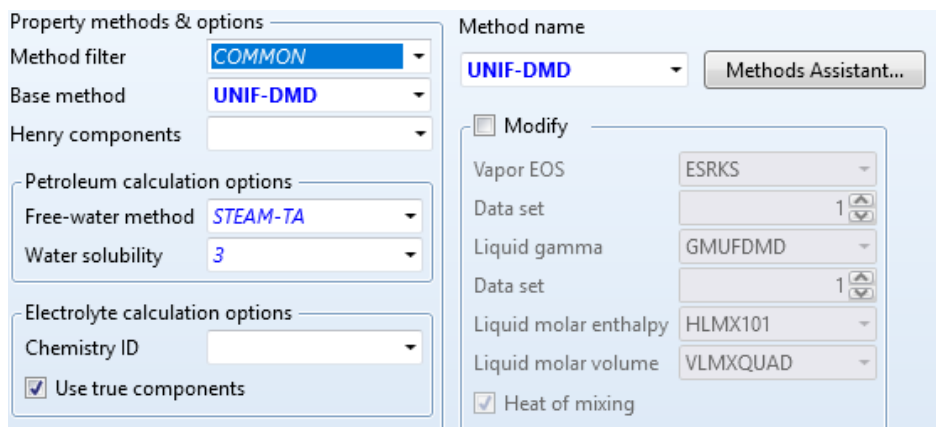


Figura 4.2.3 - Pasta “Methods” do ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

Na aba “Simulation” é feita a criação do “flowsheet” introduzindo os blocos e as correntes que representarão o processo como se pode observar na figura 4.2.4.

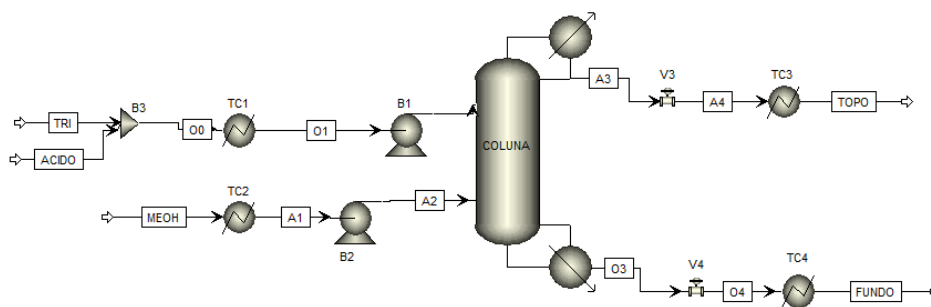


Figura 4.2.4 - Esquema do processo de produção do biodiesel.(Fonte: Elaboração própria).

Após a criação do flowsheet, novas pastas na aba “simulation” são criadas. As pastas “correntes” são divididas em subpastas correspondentes a cada corrente do processo sendo necessário somente introduzir dados nas correntes de entrada, especificando sua temperatura, pressão, vazão e composição. A pressão usada é de 20 Bar, e temperatura de 185° C de óleo e ácido e 65 °C de metanol.

Os blocos também são divididos em subpastas. O bloco identificado por “Coluna” (figura 4.2.4), é denominado de RadFrac. A RadFrac é um tipo de coluna de destilação que o ASPEN PLUS™ possui onde é possível introduzir reações, ou seja, simula uma coluna de destilação reativa. Este bloco permite operar também outros tipos de destilações, tais como destilações extrativas e azeótropicas (STEFFEN, 2010).

Na subpasta da Coluna é especificado, na aba configuração, qual o tipo de cálculo que se pretende para a coluna, o número de estágios e o tipo do condensador, os adotados são observados na Figura 4.2.5. Além disso é necessário especificar duas operações, seguiu-se a orientação dos artigos de Machado et al (2011, 2013, 2015) e optou-se por a razão de refluxo e o calor do refeedor.

Section	Parameter	Value
Setup options	Calculation type	Equilibrium
	Number of stages	13
	Condenser	Total
	Reboiler	Kettle
	Valid phases	Vapor-Liquid
	Convergence	Custom
Operating specifications	Reflux ratio	0,8
	Reboiler duty	50000 cal/sec
	Free water reflux ratio	0
	Feed Basis	Mole

Figura 4.2.5 - Configuração da coluna de destilação reativa ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

Na aba “Streams” são indicados os estágios de alimentação assim como a forma que a alimentação entra no prato (todas as simulações usaram-se “on-stage”, ou seja, a alimentação é depositada diretamente no prato). E por último nesse bloco, na aba “Pressão” especifica-se a pressão no condensador ou a perda de pressão ao longo da coluna, onde se optou por definir uma pressão de 20 bar (posteriormente variada para análise de sensibilidade).

Além disso, são adicionados equipamentos complementares para melhor controle dos parâmetros do processo, por exemplo, os trocadores para o controle da temperatura de entrada dos reagentes.

Após esta introdução de dados, o ASPEN PLUS™ indicará que todos os inputs necessários estão completos. Porém, como se trata de uma coluna de destilação reativa, deve-se mencionar a reação que está ocorrendo em seu interior. Para tal, é necessário abrir a pasta das reações. Nesta pasta cria-se uma reação do tipo “REACT-DIST” que é o indicado para destilações reativas.

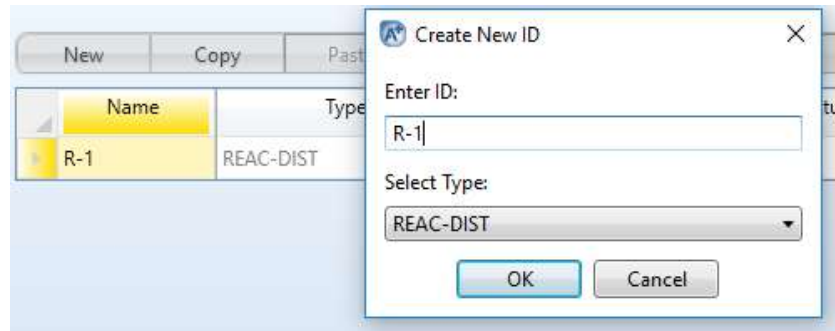


Figura 4.2.6 - Criação de nova reação do tipo REAC-DIST no ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

Em seguida, é necessário introduzir a estequiometria da reação desejada, assim como definir o tipo de reação (nesse caso, cinética) e o expoente do componente principal para o modelo cinético usado pelo ASPEN PLUS™.

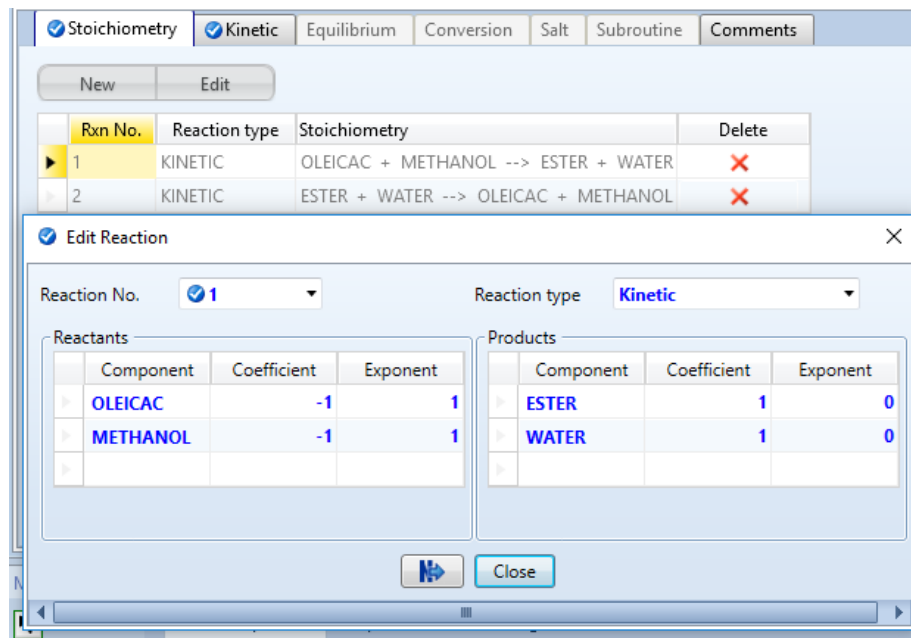


Figura 4.2.7 - Estequiometria da reação ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

A reação usada é a mencionada na seção 3.4.1, esta é uma reação cinética que admite reação inversa, sendo necessário introduzir ambas as reações no programa.

Posteriormente, é necessário indicar os parâmetros cinéticos necessários de forma que os parâmetros da literatura se enquadrem com o modelo do ASPEN PLUS™ (Okasinski e Doherty, 1998). Deve-se então introduzir o valor pré-exponencial (k), energia de ativação (E), fase em que ocorre a reação e a base calculada para a concentração do componente Figura 4.2.8.

1) OLEICAC + METHANOL --> ESTER + WATER

Reacting phase: *Liquid*

Power Law kinetic expression

If To is specified Kinetic factor= $k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$

If To is not specified Kinetic factor= $kT^n e^{-E/RT}$

k:

n:

E:

To:

[Ci] basis: *Molarity*

Figura 4.2.8 - Parâmetros cinéticos da reação ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

Por último é necessário na pasta da “Coluna”, introduzir os parâmetros internos da coluna. Para tal, deve-se entrar no subpasta “Section”. É necessário a criação de 3 seções, a primeira e a terceira são seções de separação, enquanto a segunda é a seção que ocorre a reação. Nessas configurações também se escolhe entre bandeja e recheio, no caso bandeja para as seções de separação e recheio para a seção de reação. Mais ao lado, se escolhe tipo da bandeja e do recheio, número de passes, material, altura do espaçamento entre os estágios e diâmetro. Essas informações são relacionadas com o tamanho da coluna. Os valores de espaçamento entre os estágios são padronizados pelo ASPEN PLUS™, podendo ser alterados.

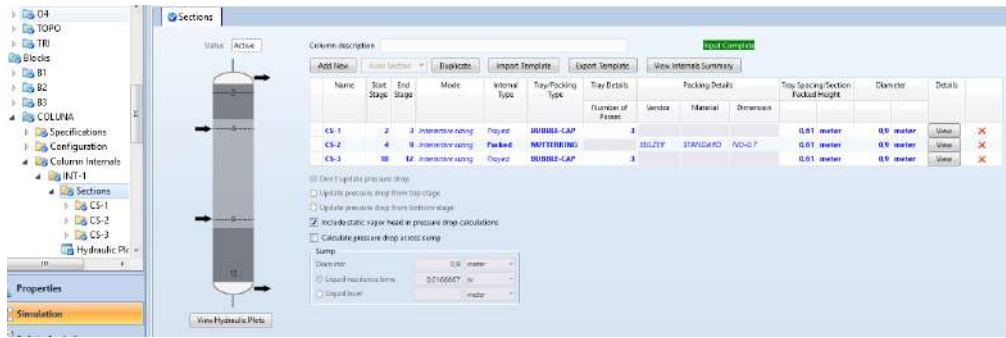


Figura 4.2.9 - Parâmetros internos da coluna ASPEN PLUS™.(Fonte: Elaboração própria).

Nas especificações do bloco da destilação é necessário incluir que ocorrem as reações antes criadas. Existe uma aba com nome de reações dentro da pasta de especificações neste mesmo bloco, onde se especifica os estágios reativos e qual a reação que se quer utilizar, assim como o holdup dos pratos ou a quantidade de catalisador.

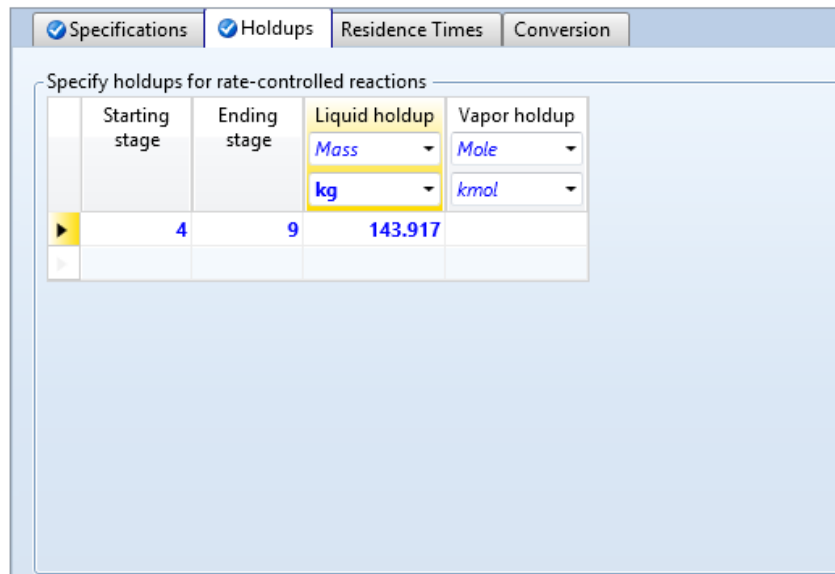


Figura 4.2.10 - Quantidade de catalisador na coluna de destilação reativa ASPEN PLUS™. (Fonte: Elaboração própria).

4.3 PARÂMETROS ESTIMADOS DO PROCESSO

Os parâmetros mostrados na Tabela 4.3.1 foram utilizados como estimativa do arquivo inicial. Através de parâmetros encontrados na literatura, cria-se um arquivo "base" no qual serão feitas todas as variações para a análise de sensibilidade do processo.

Tabela 4.3.1 - Parâmetros iniciais obtidos da literatura. (Fonte: Machado, 2015)

Parâmetros Iniciais	Valores
Razão de refluxo	0.8
Tipo de prato	BUBBLE CAP
Tipo de recheio	NUTTERRING
Pressão da coluna (bar)	20
Quantidade de catalisador (kg)	143,917
Estágio de alimentação da carga óleo/ácido	4
Estágio de alimentação do álcool (metanol)	9
Relação ácido/metanol	1:01
Relação ácido/trioleína	0,85:0,15
Diâmetro da coluna (m)	0.9
Carga térmica do refeedor	50000

4.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROCESSO

A fim de realizar a análise de sensibilidade da coluna de destilação reativa, se determinam mudanças nos parâmetros, observando-se ao final a influência de cada mudança individualmente no resultado obtido. Faz-se uso de um valor de referência para avaliar se a mudança apresentou influência positiva, ou negativa, no processo. Nesse trabalho, tem-se a conversão como especificação, tendo como valor mínimo desejado, 99,5% de conversão do Ácido Oléico. Os parâmetros alterados são mostrados na Tabela 4.4.1.

Tabela 4.4.1 - Parâmetros variados para análise de sensibilidade. (Fonte: Elaboração própria)

Parâmetros variados	Faixa de variação
Carga térmica do refeedor (cal/s)	10000 - 80000
Diâmetro da coluna (m)	0,1 - 1,2
Estágio de alimentação da carga óleo/ácido	3 - 10
Estágio de alimentação do álcool (metanol)	3 - 10
Relação ácido/metanol	5,284 – 10,568
Relação ácido/trioleína	0,85:0,15 - 0:1
Temperatura das correntes de entrada (°C)	110 - 210
Pressão da coluna (bar)	1,032 - 30
Quantidade de catalisador (kg)	0 – 143.917

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O APÊNDICE A reúne os resultados de conversão obtidos através das variações mencionadas na seção 4.4. Tais resultados são discutidos para cada parâmetro individualmente, a seguir.

5.1 CARGA TÉRMICA DO REFERVEDOR

A simulação do calor do refervedor foi feita numa variação de 10.000 a 80.000 calorias por segundo tendo como objetivo a maior conversão com menor gasto de energia.

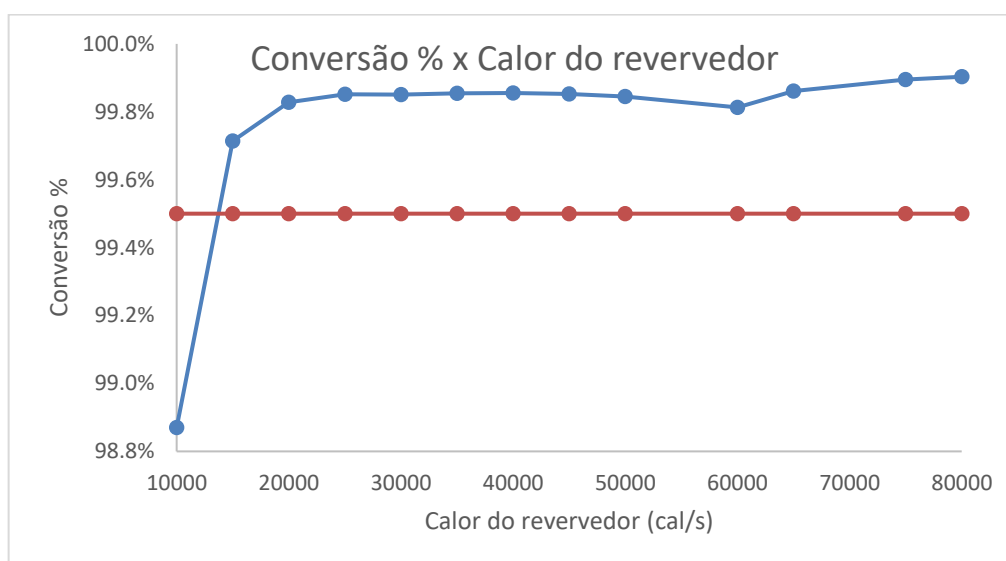


Figura 5.1.1 - Gráfico de Conversão x Calor do refervedor. (Fonte: Elaboração própria).

Tabela 5.1.1 - Resultado da variação do Calor do refervedor. (Fonte: Elaboração própria).

Conversão %	Calor Refervedor (cal/sec)
98.870	10000
99.714	15000
99.828	20000
99.852	25000
99.850	30000
99.854	35000
99.855	40000
99.852	45000
99.845	50000
99.813	60000
99.861	65000

99.895	75000
99.903	80000

Tomando como padrão base que a conversão esteja acima de 99,5 % observou-se, a partir dos resultados obtidos, que um calor de 15.000 cal/s é suficiente para obter essa conversão. Quando realizada a regressão linear, observa-se que com 13.735 cal/s obtém-se 99,5% de conversão. Além disso, conclui-se que apesar de um aumento substancial de conversão entre 10.000 e 20.000 cal/s os valores seguintes não apresentaram grande variação tendendo a uma estabilidade.

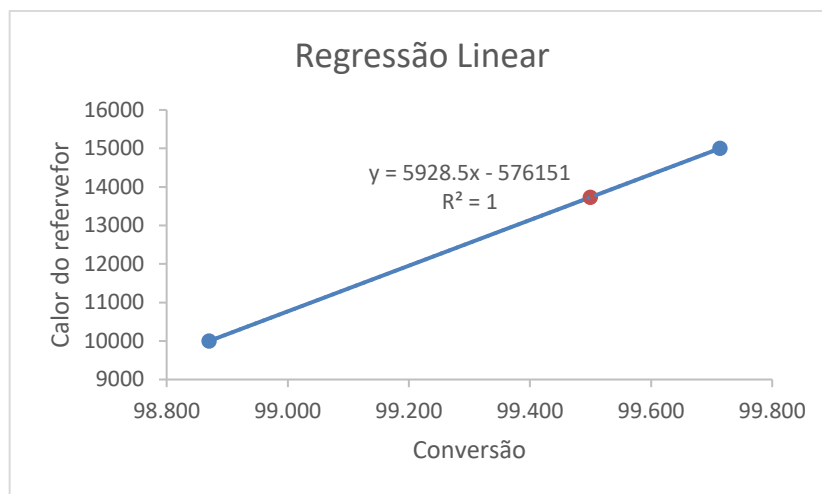


Figura 5.1.2 - Regressão Linear para cálculo do calor do refeedor. (Fonte: Elaboração própria)

5.2 VAZÃO DE ENTRADA DA COLUNA

Simula-se a variação da carga mássica do processo através da multiplicação das vazões mássicas das correntes de entrada por um fator multiplicador, a fim de garantir a proporção já estabelecida no caso inicial. O resultado é mostrado na Tabela 5.2.1, através do qual constrói-se o gráfico da Figura 5.2.1. A coluna mostrou um limite de redução de carga no qual o processo é possível. Assim, o menor fator de variação simulado foi 0,9.

Tabela 5.2.1 - Resultado da variação da vazão mássica de entrada. (Fonte: Elaboração própria)

Conversão %	Vazão Mássica de entrada (tons/h)	Fator de variação da carga
99.842	0.92	0.9
99.845	1.15	1
99.850	2.3	2
99.765	3.45	3
99.487	4.6	4
98.758	5.75	5

A Figura 5.2.1 mostra que quanto maior for a vazão de entrada do processo, menor será a conversão obtida. Isso já era esperado, uma vez que, o aumento da vazão leva a um aumento da velocidade do fluido no interior da coluna, fazendo com que o tempo que a mesma carga permanece em seu interior seja menor, o que por consequência, reduz a conversão do reagente.

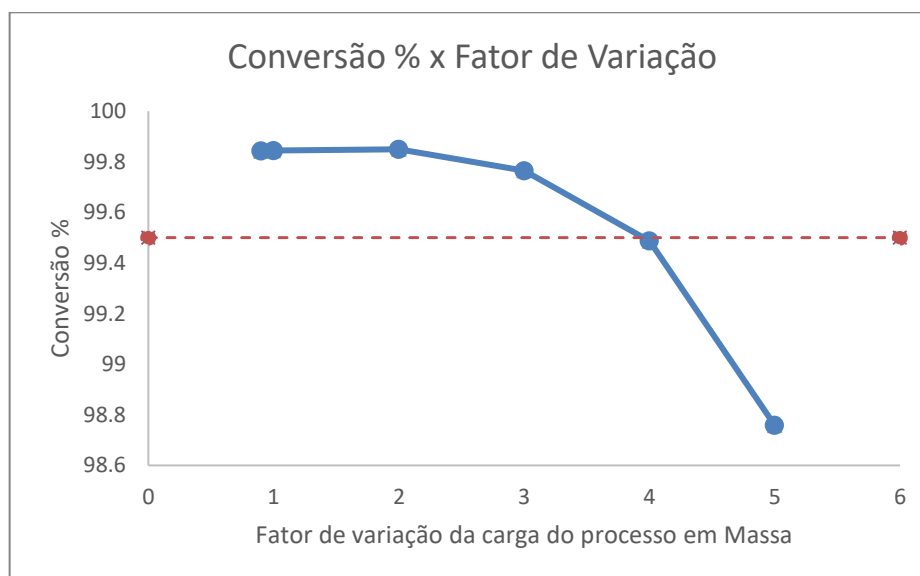


Figura 5.2.1 - Influência da Variação da Carga – Conversão % x Fator de Variação. (Fonte: Elaboração própria).

Através da Figura 5.2.2, é possível determinar que, para o caso estudado, a carga total do processo deve ser menor do 4,6 t/h para que o processo continue dentro da especificação desejada de 99,5% de conversão do ácido.

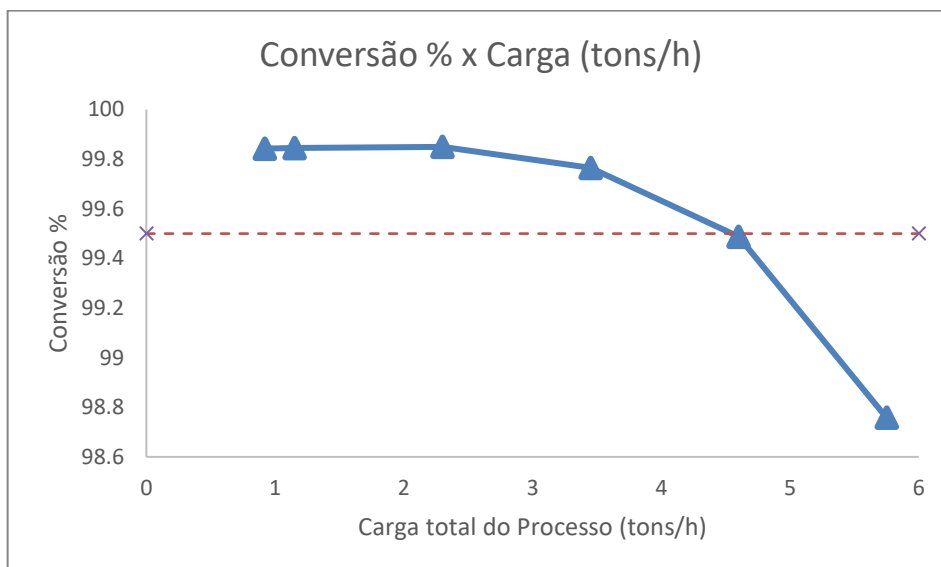


Figura 5.2.2 - Influência da Variação da Carga – Conversão % x Carga (tons/h). (Fonte: Elaboração própria).

5.3 ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO DAS CORRENTES DE ENTRADA DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

A Tabela 5.3.1 mostra a conversão do ácido no caso base versus o que acontece quando há inversão das correntes de entrada. Observa-se que a conversão do ácido reduziu cerca de 35%, mostrando que o fluxo contracorrente das correntes de entrada, em relação às suas respectivas saídas de recuperação, é fundamental para um bom aproveitamento do processo.

Tabela 5.3.1 - Conversão do ácido após inversão das correntes de entrada na coluna. (Fonte: Elaboração própria).

Conversão %	Estágio de Alimentação Óleo	Estágio de Alimentação Metanol
99.845	4	9
64.622	9	4

Na Tabela 5.3.2, os estágios reativos da coluna permanecem inalterados, em relação ao caso base, mas são acrescentados dois estágios a mais de distância entre as correntes de entrada. Tem-se um aumento na conversão do ácido, quando comparado ao caso base, que pode ser justificado por um maior percurso de fluxo contracorrente das correntes de entrada, o que permite maior contato entre elas. As tabelas 5.3.3 e 5.3.4 reforçam essa conclusão, uma vez

que, à medida que há uma redução na distância entre os estágios de entrada das correntes, há uma redução na conversão do ácido.

Tabela 5.3.2 - Conversão de ácido após alteração nos estágios de entrada da alimentação da coluna para estágios anteriores à seção reativa. (Fonte: Elaboração própria).

Conversão	Estágio de Alimentação Óleo	Estágio de Alimentação Metanol
99.845	4	9
99.878	3	10

Tabela 5.3.3 - Conversão de ácido com a alteração do estágio de entrada da corrente de Óleo na coluna. (Fonte: Elaboração própria).

Conversão%	Estágio de Alimentação Óleo	Estágio de Alimentação Metanol
99.845	4	9
99.211	6	9
95.281	8	9
88.704	9	9

Tabela 5.3.4 - Conversão de ácido com a alteração do estágio de entrada da corrente de Metanol na coluna. (Fonte: Elaboração própria).

Conversão %	Estágio de Alimentação Óleo	Estágio de Alimentação Metanol
99.845	4	9
99.632	4	7
98.584	4	5
95.946	4	4

A análise das tabelas 5.3.3 e 5.3.4 mostra que o efeito na redução do parâmetro analisado é ainda maior quando há movimentação da corrente oleosa (que contém o ácido). Esse maior efeito pode ser explicado pelo fato de que a espécie da qual há o interesse da conversão tem um percurso menor dentro da coluna à medida que a corrente oleosa é movida em direção ao fundo. Isso é mais evidenciado na Tabela 5.3.5, que mostra que mesmo operando com a mesma quantidade de estágios entre as entradas, a posição mais próxima ao topo apresenta maior conversão do ácido.

Tabela 5.3.4 - Conversão de ácido comparando a altura da entrada na coluna. (Fonte: Elaboração própria).

Conversão %	Estágio de Alimentação Óleo	Estágio de Alimentação Metanol
98.584	4	5
97.183	6	7
95.281	8	9

5.6 RELAÇÃO ÁCIDO/METANOL

A próxima variável importante a ser analisada no processo é a razão do Metanol/Óleo. Alguns aspectos foram assumidos para se poder analisar a variação da quantidade do metanol para quantidade fixa da corrente de entrada do óleo/ácido. Conforme discutido na seção 5.2, o processo analisado se mantém dentro da especificação de 99,5% de conversão do ácido para vazões de entrada inferiores a 4,6 tons/h, então assumiu-se que essa diferença devido a vazão dos reagentes seria desconsiderada ao diminuirmos a quantidade de metanol na coluna. A faixa de variação do metanol foi de 0,18 ton/h a 0,09 ton/h. A tabela 5.6.1 mostra a variação da conversão pela faixa de variação do metanol.

A tabela 5.6.1 e o gráfico 5.6.1 mostram uma sensibilidade da conversão grande em relação a variável Razão de Metanol/Óleo, sendo esta, portanto, uma importante variável e que deva ser levada em consideração ao utilizar a coluna de destilação reativa. É possível observar a resposta da conversão quanto a variável, com o aumento da quantidade do metanol, ou seja, seu uso em excesso, tem-se aumento da conversão. Este resultado era esperado pelo fato de se tratar de uma reação de equilíbrio e a adição do metanol faria a reação ser deslocada para produção do éster e água.

Tabela 5.6.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação na razão molar de Metanol:Óleo. (Fonte: Elaboração Própria).

Experimento	Conversão	Vazão dos reagentes	Razão
Nº	%	kmol/h	metanol/óleo
AM3	98,053	3,903	5,284
AM2	99,434	4,469	6,458

AM1	99,745	5,036	7,632
G1	99,845	5,603	8,807
AM4	99,898	6,453	10,568

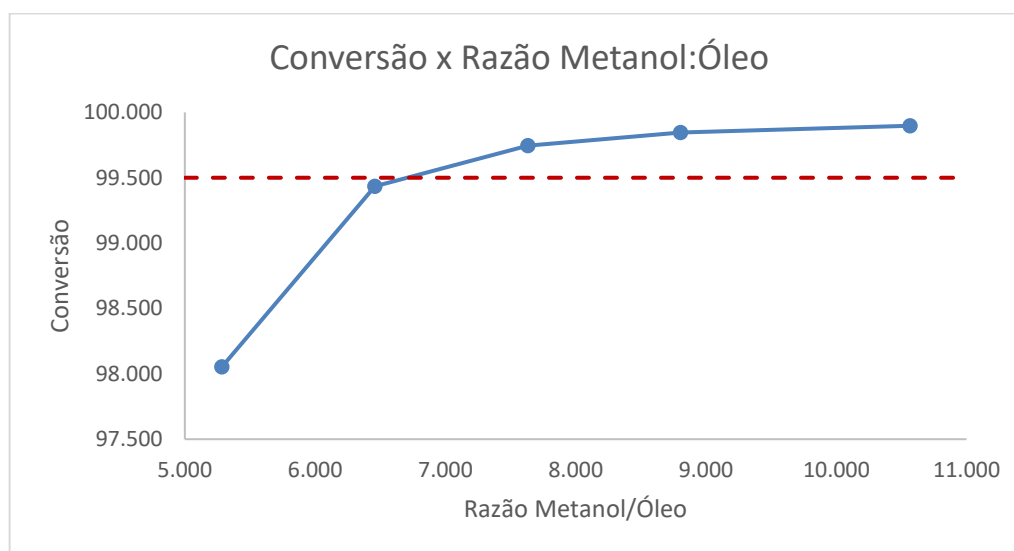


Figura 5.6.1 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Razão molar Metanol/Óleo. (Fonte: Elaboração própria)

Entretanto, deve-se considerar que para processos com excesso de metanol, apesar de ser uma reação de equilíbrio, não há justificativa para uso deste em grandes quantidades. Valores maiores que 0,13 ton/h ou uma razão de 7,632 Metanol/Óleo ou ainda experimento AM1, mostraram uma variação pequena na conversão para um aumento do custo que se teria ao aumentar a quantidade do álcool utilizada. A simulação AM2 apresenta uma conversão abaixo e bem próxima da desejada na seção 2, de 99,5%. Isso mostra que para valores menores da razão 6,458 para o metanol/Óleo, ou 0,11 ton/h, o processo fica abaixo das especificações desejadas, sendo esse então o ponto crítico de operação da coluna de destilação.

5.7 RELAÇÃO ÁCIDO/TRIOLEÍNA

Outra variável importante para controle e análise no processo é a razão mássica de óleo/ácido. A faixa de variação utilizada para estudo foi de 0,85:0,15 a 0:1. A tabela 5.7.1 mostra a variação da conversão conforme a diferença da razão mássica óleo/ácido. A partir desta tabela observa-

se que a partir do caso base não se pode tratar uma corrente de entrada com ácido puro. Além disso, observa-se que para este caso, uma variação de G1 a OA7, que existe uma variação grande na faixa da razão, provoca uma alteração pequena na conversão. A partir da razão 0,45:0,55, experimento OA8, a conversão se torna mais sensível a variação da razão mássica, a ponto de ficar abaixo do objetivo determinado na seção 2. As simulações OA9 e OA9.5 tem conversões acima e abaixo, respectivamente, do objetivo. Isto demonstra que entre essa faixa, há um ponto o qual intercepta a meta, e para este pretende-se calculá-lo através de uma regressão linear.

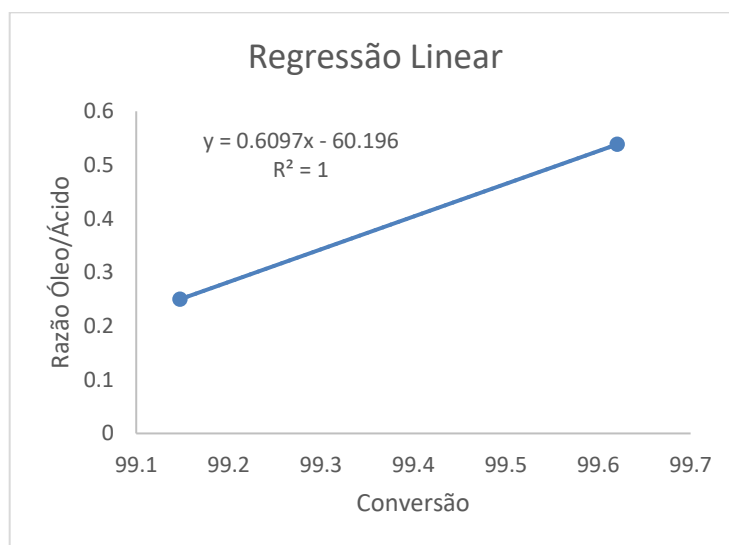


Figura 5.7.1 - Regressão Linear para cálculo da razão mássica de entrada óleo:ácido. (Fonte: Elaboração própria)

O ponto calculado 0,31933:0,6807 é o ponto mínimo para o qual pode-se aceitar a entrada da razão mássica na coluna afim de atender a meta de 99,5%

Tabela 5.7.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação na razão mássica de óleo:ácido. (Fonte: Elaboração própria).

Experimento Nº	Conversão %	Razão mássica óleo:ácido
OA10	97,924	0.:1
OA9.5	99,148	0.2:0.8
OA9	99,621	0.35:0.65
OA8	99,776	0.45:0.55
OA7	99,825	0.5:0.5
OA6	99,859	0.55:0.45

OA5	99,879	0.60:0.4
OA4	99,866	0.65:0.35
OA3	99,893	0.70:0.3
OA2	99,893	0.75:0.25
OA1	99,885	0.8:0.2
G1	99,845	0.85:0.15

A tabela 5.7.1 e a figura 5.7.2 também servem para outras utilidades na planta. Sabendo que a planta pode tratar matérias-primas que podem variar a razão, sabe-se o quanto pode ser esperado de rendimento e também o quanto de metanol deve-se adicionar e ser ajustado a mais para se manter a razão e não deixar o rendimento reduzir ainda mais, uma vez que quanto menor a razão ácido e metanol, menor a conversão.

Outra situação é caso não haja informações sobre a qualidade da corrente, pode-se verificar através do gráfico, com a conversão calculada, a razão mássica da corrente que está entrando na coluna, nesta análise faz-se um cálculo invertido partindo do resultado da conversão.

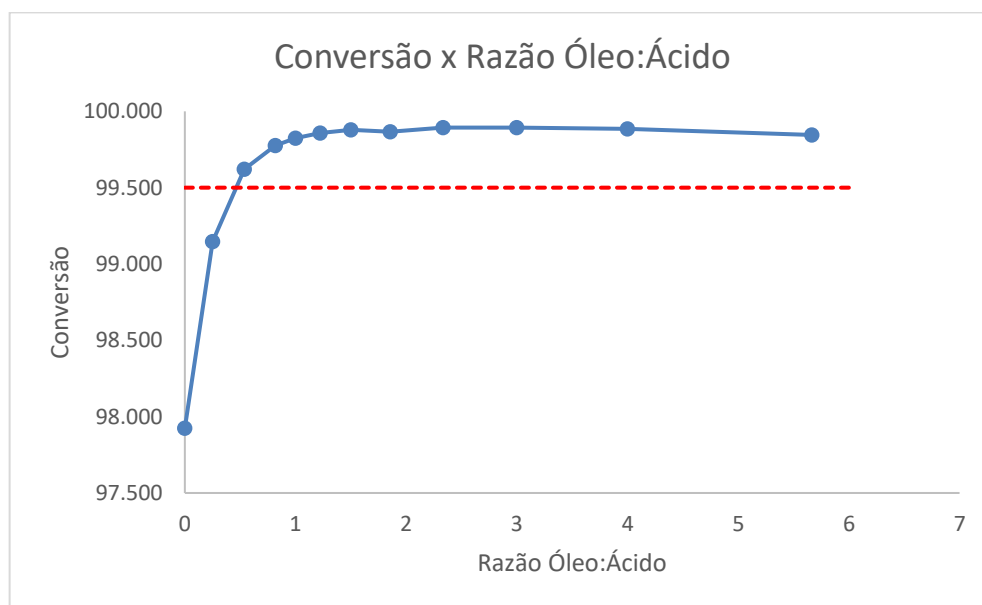


Figura 5.7.2 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Razão mássica Óleo:Ácido. (Fonte: Elaboração própria)

5.8 TEMPERATURA DAS CORRENTES DE ENTRADA

As simulações da temperatura de entrada na coluna foram realizadas alterando a temperatura do trocador de calor T01 e a faixa de variação escolhida foi de 110 °C a 210 °C. O resultado obtido está dentro do esperado, o seja, quando maior a temperatura de entrada, maior a conversão (Figura 5.8.1.). Além disso, observamos que todas as temperatura simuladas estão

acima da conversão mínima estabelecida de 99,5%, o que conclui-se que a temperatura inicial utilizada de 180 °C é desnecessária, podendo ser otimizada para 110 °C.

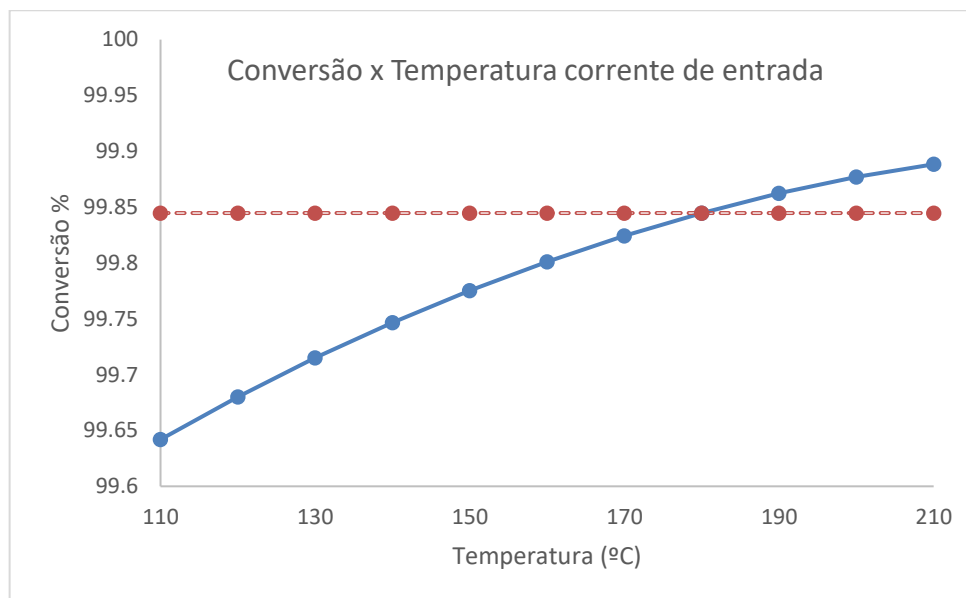


Figura 5.8.1 - Gráfico da variação da Conversão (%) vs Temperatura corrente de entrada. (Fonte: Elaboração própria)

5.9 PRESSÃO DA COLUNA

Uma variável muito importante para o processo na coluna de destilação reativa é analisada nesta seção. Diferente das outras variáveis estudadas, esta é analisada com variações na quantidade de catalisador, além do caso base. A pressão é inicialmente variada para o caso base, tabela 5.10.1, onde observa-se conversões muito altas para a variação da pressão de 20 a 1,032 bar (pressão atmosférica). Isto demonstra que para uma quantidade elevada de catalisador, a utilização da pressão não altera significativamente a conversão, não justificando a utilização de 20 bar.

Tabela 5.9.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação na pressão na coluna com 143,917 kg de catalisador. (Fonte: Elaboração própria)

Experimento N°	Conversão %	Catalisador kg	Pressão na coluna bar
PC001	99,767	143,917	1,032
PC006	99,947	143,917	3
PC007	99,947	143,917	3,5

PC005	99,948	143,917	4
PC002	99,947	143,917	5
PC003	99,936	143,917	10
PC004	99,907	143,917	15
G1	99,845	143,917	20

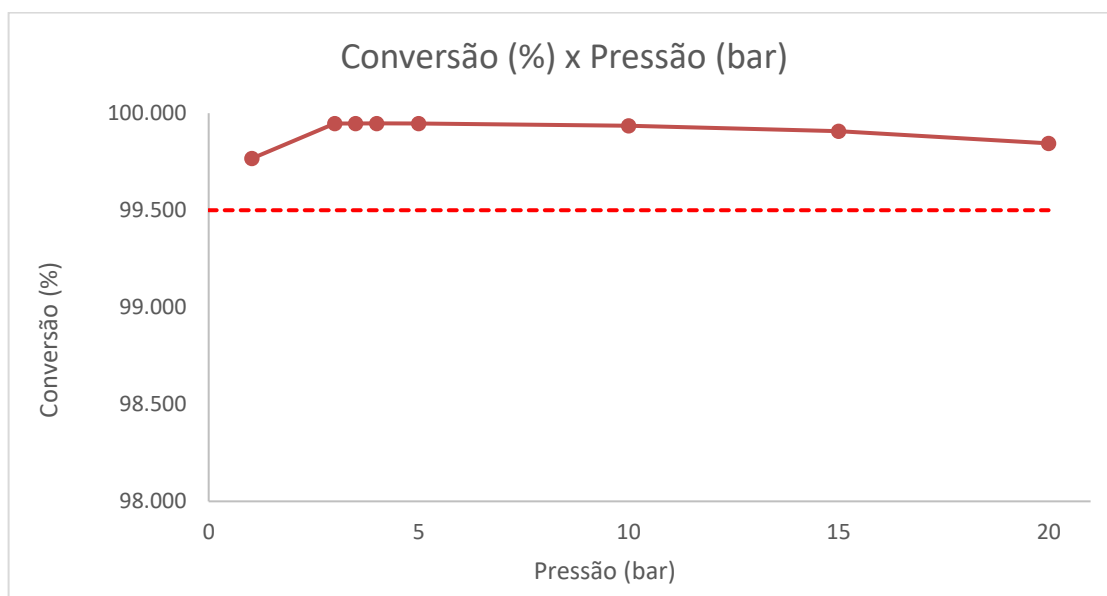


Figura 5.9.1 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Pressão (bar) na coluna com 143,917 kg de catalisador. (Fonte: Elaboração própria)

A fim de fazer uma análise mais precisa da pressão, diminui-se a quantidade de catalisador para 3,0 kg e faz-se a variação de 30 a 1,032 bar. Em nenhum dos casos, observou-se que a alteração da pressão conforme a tabela 5.10.2 foi satisfatório a especificação. O maior valor atingido dentro dessa faixa foi de um rendimento de 99,49643%. Entretanto, diferente do caso base, a tabela e o gráfico 5.10.2 mostra uma tendência na coluna, uma maneira de favorecer a reação desejada é aumentando a pressão dentro da coluna. Isso é explicado pelo fato de a reação ser auto catalítica, fazendo com que a certa pressão o próprio ácido aja como catalisador.

Tabela 5.9.2 - Resultado das conversões de acordo com a variação na pressão na coluna com 3,0 kg de catalisador. (Fonte: Elaboração própria).

Experimento N°	Conversão %	Catalisador kg	Pressão na coluna bar
PC11	99,185	3,0	30,000
PC10	99,450	3,0	25,000
PC09	99,474	3,0	24,000
PC08	99,490	3,0	23,000
PC07	99,496	3,0	22,000
PC06	99,493	3,0	21,000
PC05	99,478	3,0	20,000
PC04	99,090	3,0	15,000
PC03	96,803	3,0	10,000
PC02	82,574	3,0	5,000
PC01	28,571	3,0	1,032

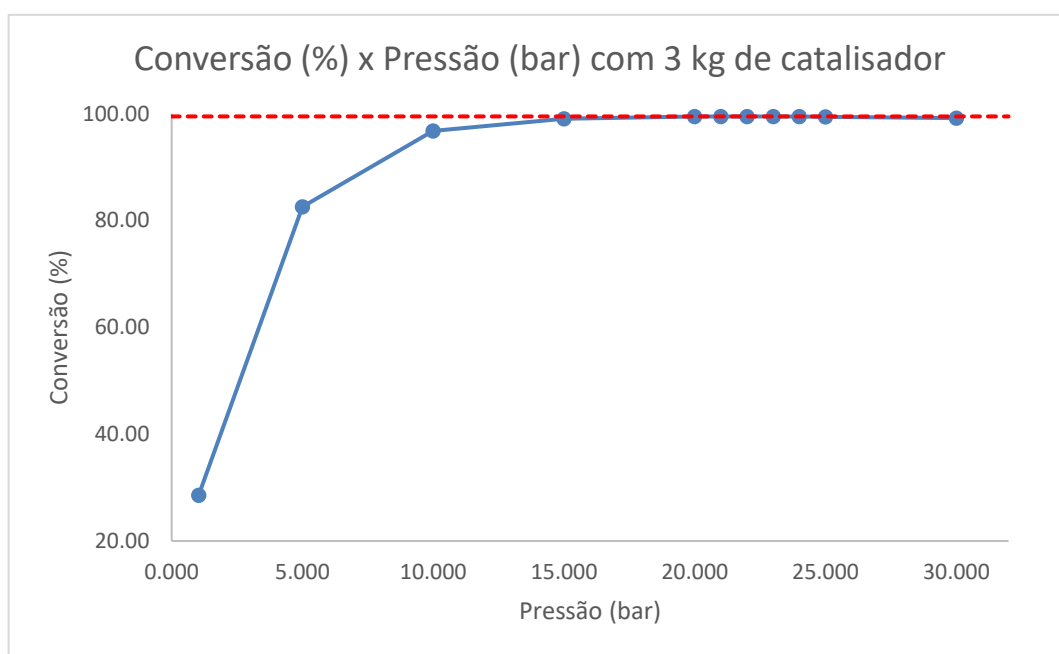


Figura 5.9.2 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Pressão (bar) na coluna com 3,0 kg de catalisador. (Fonte: Elaboração própria)

Uma vez que com a quantidade de catalisador a 3 kg não foi suficiente atingir o objetivo, fez-se uso de 5 kg para novamente estudar a pressão. A mesma observação feita anteriormente pode ser feita no gráfico 5.10.3. Porém, constata-se que a pressões altas, até 13 bares o processo cumpre com o objetivo, já abaixo disso, a conversão não atende a necessidade da coluna, ou

seja, a pressões altas precisa-se de quantidade muito pequena de catalisador. Além disso a partir de 15 bar, o aumento da pressão não influencia tanto na conversão.

Tabela 5.9.3 - Resultado das conversões de acordo com a variação na pressão na coluna com 5,0 kg de catalisador. (Fonte: Elaboração própria).

Experimento N°	Conversão %	Catalisador kg	Pressão na coluna bar
P5	92,399	5,0	5
P4	99,105	5,0	10
P3	99,497	5,0	12
P2	99,594	5,0	13
P1	99,694	5,0	15
C5.5	99,720	5,0	20

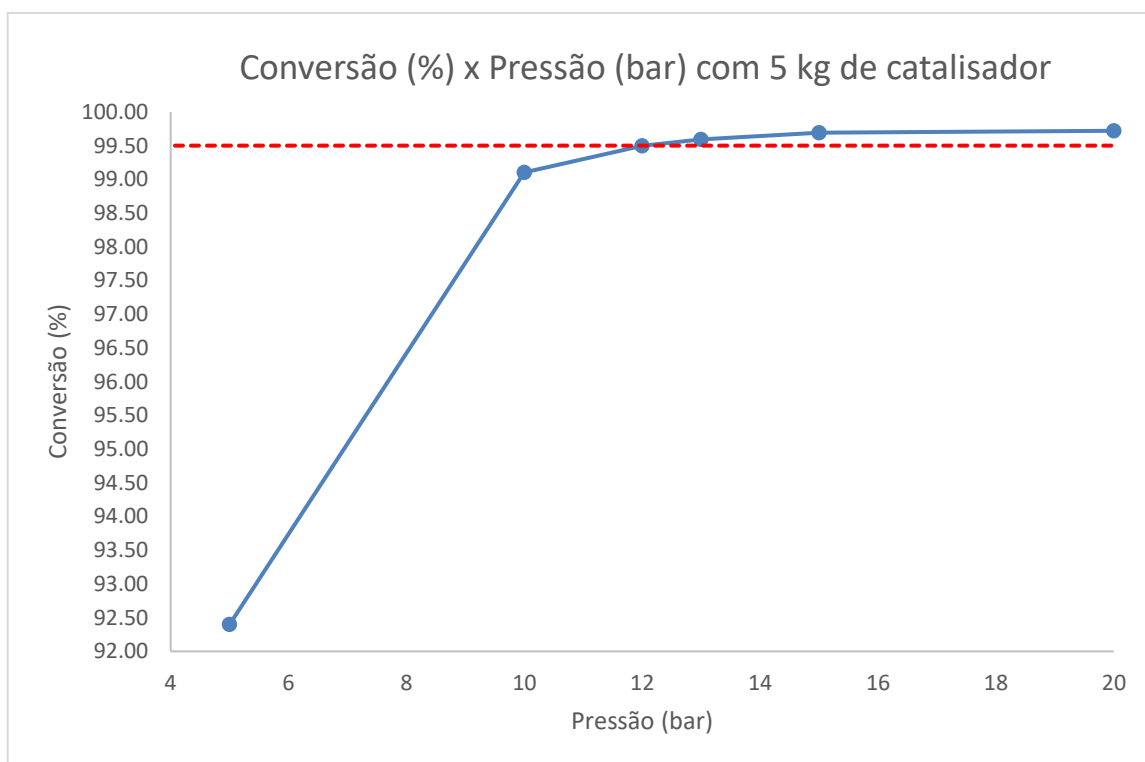


Figura 5.9.3 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Pressão (bar) na coluna com 5,0 kg de catalisador. (Fonte: Elaboração própria).

5.10 QUANTIDADE DE CATALISADOR

Tendo em vista o caso base, e o objetivo traçado de buscar uma conversão de ácido de 99,5%, faz-se a simulação da quantidade de catalisador. A faixa de variação utilizada foi de 143,917 (caso base) até 0 kg. A tabela 5.11.1 mostra a variação da conversão conforme a quantidade de

catalisador. A partir desta tabela observa-se que sem a presença do catalisador a reação não ocorre, isso é demonstrado pela conversão de 0% na simulação C9. Além disso, pode-se constatar que a quantidade de 143,917 kg de catalisador no caso base, demonstrado aqui pelo G1, pode ser considerado um excesso, uma vez que diminuindo sua quantidade para as simulações C1, C2, C3 e C4 tem-se uma variação bem pequena na taxa de conversão, correspondendo a menos de 0,04% em uma redução de 90,75% do catalisador utilizado. A partir de simulações posteriores, observa-se variações mais acentuadas em relação a conversão, mostrando que com isso a curva se encontra fora do excesso de catalisador.

O objetivo determina que a conversão aceitável para o processo seja de 99,5%. As simulações C5.5 e C6 mostram conversões acima e abaixo, respectivamente, do objetivo. O gráfico da quantidade de catalisador versus a conversão pode ser analisado na figura 5.11.1. Ele demonstra que entre essas simulações, existe um ponto o qual intercepta a meta previamente traçada, e para este pretende-se determinar a quantidade de catalisador que atende as especificações prévias.

Como abordagem simples, far-se-á uma interpolação entre essas simulações afim de buscar uma aproximação para a quantidade do catalisador que atende a especificação previamente traçada. O resultado da quantidade do catalisador pode ser extraído da equação obtida na figura 5.11.3 de 3,1814 kg. Essa quantidade significa que é a mínima quantidade em massa de catalisador aceitável na coluna que se pode utilizar para obter um rendimento satisfatório na coluna.

Tabela 5.10.1 - Resultado das conversões de acordo com a variação quantidade de catalisador. (Fonte: Elaboração própria).

Experimento Nº	Conversão %	Catalisador kg
C9	0,000	0
C8	91,198	0,75
C7	97,862	1,5
C6	99,478	3
C5.5	99,720	5
C5	99,736	5,4
C4	99,808	10,79
C3	99,830	21,58

C2	99,839	43,17
C1	99,843	86,35
G1	99,845	143,917

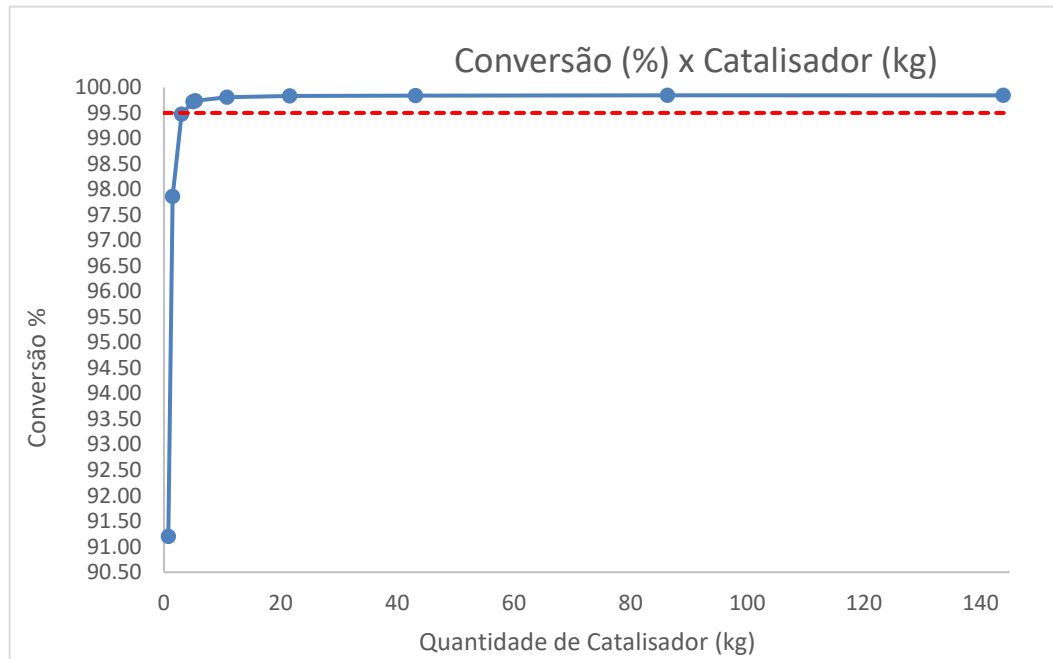


Figura 5.10.2 - Gráfico da variação da conversão (%) vs Quantidade de catalisador. (Fonte: Elaboração própria)

5.11 DIÂMETRO DA COLUNA

O diâmetro da coluna foi variado entre 0,2 metros e 1,2 metros, nessa faixa era esperado que houvesse alteração na vazão e conseqüentemente na conversão da coluna, no entanto, a conversão de manteve constante. Com os dados obtidos conclui-se que o programa ASPEN PLUS™ não considera esse parâmetro nas simulações, assim como tipo de prato e recheio. Esse resultado era esperado uma vez que os modelos utilizados não preveem alteração devido ao diâmetro coluna.

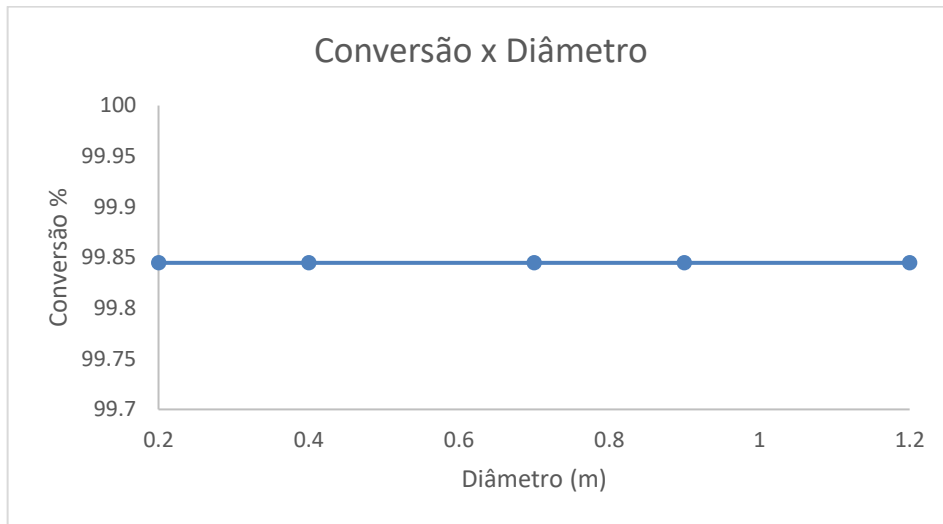


Figura 5.11.1 - Gráfico da variação da Conversão vs Diâmetro da coluna. (Fonte: Elaboração própria)

6. CONCLUSÃO

Através da implementação do software ASPEN PLUS™ na simulação de uma operação de coluna de destilação reativa aplicada a um processo de produção de biodiesel, foi possível realizar análises de sensibilidade do processo.

Dessas análises, é possível concluir, para o caso estudado, acerca dos parâmetros: carga térmica do refeedor, vazão de entrada da coluna, estágio de alimentação das correntes de entrada, relação ácido/metanol, relação ácido/trioleína, temperatura das correntes de entrada, pressão da coluna, quantidade de catalisador, e diâmetro da coluna.

Verificou-se para cada um desses, de forma simples e a partir do caso base, um parâmetro mínimo de operação e a tendência no aumento da conversão. Para o calor do refeedor, a quantidade de 13.735 cal/s é a necessária, apesar de um aumento substancial na conversão entre 10.000 cal/s e 20.000 cal/s.

Para vazão de entrada, quanto maior a entrada, menor sua conversão, e sua carga total deve ser menor do que 4,6 t/h. A razão Metanol/Óleo mostra que com aumento de entrada de álcool, tem-se um aumento na conversão e sua razão mínima de operação é de 6,458. A razão mássica de óleo/ácido mostra que o ácido puro não pode ser tratado no processo. Conforme foi dado o aumento da razão, maior a conversão, sendo o ponto mínimo dentro da especificação igual a 0,31933:0,6807.

Para temperatura de entrada, quanto maior a mesma, maior a conversão, porém em toda a variação de temperatura a conversão esteve acima da meta, mostrando que a mesma poderia ser otimizada para 110 °C.

A quantidade de catalisador se mostrou em excesso no caso base, porém, observa-se que quanto maior a quantidade de catalisador, maior a conversão e sua quantidade mínima foi de 3,1814 kg. Para a pressão, quanto maior, maior também a conversão, se mostrando um parâmetro diretamente proporcional. A altas pressões precisa-se de quantidade muito baixa de catalisador, ou com uma quantidade elevada de catalisador, não se necessita de uma pressão tão elevada.

Dessa forma foi possível determinar, para cada um dos parâmetros, os valores mínimos necessários de operação da coluna para atingir o objetivo de conversão do ácido oleico de 99,5%, bem como analisar e determinar tendências da conversão da reação em relação às variáveis do processo.

Por fim, o uso da coluna de destilação reativa foi eficiente para alcançar a especificação desejada. Entretanto, a partir dos resultados, podem ser destacadas sugestões para trabalhos futuros. O primeiro é o estudo de viabilidade econômica que se faz necessário para confirmação da vantagem da otimização dos parâmetros variados e, além disso, é necessário obter um modelo cinético que também inclua a reação na fase homogênea.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO-PIPPPO, Walfrido et al. Practical implementation of liquid biofuels: The transferability of the Brazilian experiences. **Energy Policy**, [s.l.], v. 60, p.70-80, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2013.04.038>.

AL-ZUHAIR, Sulaiman et al. Continuous production of biodiesel from fat extracted from lamb meat in supercritical CO₂ media. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 60, p.106-110, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2011.10.010>.

ANP. **Biodiesel**. 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 26 nov. 2017.

ANTCZAK, Mirosława Szczęsna et al. Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 34, n. 5, p.1185-1194, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.013>.

ARANSIOLA, e et al. Production of biodiesel by transesterification of refined soybean oil. **International Journal Of Biological And Chemical Sciences**, [s.l.], v. 4, n. 2, 19 ago. 2010. African Journals Online (AJOL). <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v4i2.58132>.

ARANSIOLA, E.f. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 61, p.276-297, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>.

BABAJIDE, Omotola et al. USE OF COAL FLY ASH AS A CATALYST IN THE PRODUCTION OF BIODIESEL. **Petroleum & Coal**, [s.i.], v. 52, n. 4, p.261-272, out. 2010.

BASU, H.N., NORRIS M.E. **Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst**. Patent 5,525,126; 1996.

BAUDOT, A.; BOURNAY L.; TOTH E. **Method of producing alkyl esters from vegetable or animal oil and an aliphatic monoalcohol using membrane separation**. US nº US8466304 B2, 23 dez. 2009, 23 dez. 2008.

BAUR, R.; HIGLER, A. P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. **Chemical Engineering Journal**, v. 76, n. 1, p. 33-47, Jan. 2000

BIODIESEL B20: O Rio de Janeiro anda na frente. Rio de Janeiro: Fetranpor, 2011. Disponível em: <<http://www.fetranspordocs.com.br/downloads/47BiodieselB20.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2017.

BOURNAY, L et al. **Process for the production of alkyl esters from vegetable or animal oil and an aliphatic monohydric alcohol.** EP Patent 1,352,893; 2003.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.. BIODIESEL PRODUCTION VIA ACID CATALYSIS. **Transactions Of The Asae**, [s.l.], v. 42, n. 5, p.1203-1210, 1999. American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE). <http://dx.doi.org/10.13031/2013.13285>.

CAO, Peigang et al. Effect of Membrane Pore Size on the Performance of a Membrane Reactor for Biodiesel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 46, n. 1, p.52-58, jan. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie060555o>.

ÇETINKAYA, Merve; KARAOSMANOLJLU, Filiz. Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 18, n. 6, p.1888-1895, nov. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef049891c>.

CHAI, Fang et al. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst. **Advanced Synthesis & Catalysis**, [s.l.], v. 349, n. 7, p.1057-1065, 7 maio 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/adsc.200600419>.

CHANG, C.C.; WAN, W. S. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial Engineering Chemical**. v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CHANG, Ying; BAE, Chulsung. Polymer-Supported Acid Catalysis in Organic Synthesis. **Current Organic Synthesis**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.208-236, 1 abr. 2011. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/157017911794697286>.

CHEN, F.; HUSS, R. S.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. Simulation of kinetic effects in reactive distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, n.11, p. 2457-2472, nov. 2000.

CHENG, Y. C.; YU, C. C. Effects of feed tray locations to the design of distillation and its implication to control. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n.17, p. 4661-4677, set. 2005.

COSSIO-VARGAS, E. et al. Simulation study of the production of biodiesel using feedstock mixtures of fatty acids in complex reactive distillation columns. **Energy**, [s.l.], v. 36, n. 11, p.6289-6297, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.005>.

COSTA NETO, Pedro R. et al. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL ALTERNATIVO AO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURAS. **Química Nova**, Curitiba, v. 4, n. 23, p.531-538, fev. 1999.

DEMIRBAS, Ayhan. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 31, n. 5-6, p.466-487, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2005.09.001>.

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

DIZGE, Nadir; KESKINLER, Bülent. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 32, n. 12, p.1274-1278, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.03.005>.

DUBÉ, M.a.; TREMBLAY, A.y.; LIU, J.. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 98, n. 3, p.639-647, fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.019>.

ENDALEW, Abebe K.; KIROS, Yohannes; ZANZI, Rolando. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from Jatropha curcas oil (JCO). **Energy**, [s.l.], v. 36, n. 5, p.2693-2700, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.02.010>.

FAN, Xiaohu; WANG, Xi; CHEN, Feng. Ultrasonically Assisted Production of Biodiesel from Crude Cottonseed Oil. **International Journal Of Green Energy**, [s.l.], v. 7, n. 2, p.117-127, 13 abr. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15435071003673419>.

FRASCARI, Dario et al. A Pilot-Scale Study of Alkali-Catalyzed Sunflower Oil Transesterification with Static Mixing and with Mechanical Agitation. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 22, n. 3, p.1493-1501, maio 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef700584h>.

FS BIOENERGIA. **FS Bioenergia inaugura a primeira usina de etanol produzido exclusivamente a partir do milho do Brasil**. Disponível em: <<http://www.fsbioenergia.com.br/pt-br/noticia/fs-bioenergia-inaugura-a-primeira-usina-de-etanol-produzido-exclusivamente-a-partir-do-milho-do-brasil/2>>. Acesso em: 16 fev. 2018

FUKUDA, Hideki; KONDO, Akihiko; NODA, Hideo. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal Of Bioscience And Bioengineering**, [s.l.], v. 92, n. 5, p.405-416, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1389-1723\(01\)80288-7](http://dx.doi.org/10.1016/s1389-1723(01)80288-7).

FURUTA, Satoshi; MATSUHASHI, Hiromi; ARATA, Kazushi. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 5, n. 12, p.721-723, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2004.09.001>.

GIRAÇOL, Juliana et al. Reduction in ecological cost through biofuel production from cooking oils: An ecological solution for the city of Campinas, Brazil. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 19, n. 12, p.1324-1329, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.015>.

GIWA, Abdulwahab; BELLO, Alhassan; GIWA, Saidat Olanipekun. Performance Analyses of Fatty Acids in Reactive Distillation Process for Biodiesel Production. **International Journal Of Scientific & Engineering Research**. Nigeria, dez. 2014. Seção 12, p. 529-540.

GOG, Adriana et al. Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.10-16, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.007>.

GOMEZ-CASTRO, Fernando Israel et al. Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production. **Chemical Engineering And Processing: Process**

Intensification, [s.l.], v. 49, n. 3, p.262-269, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2010.02.002>.

GUI, M.m.; LEE, K.t.; BHATIA, S.. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, [s.l.], v. 33, n. 11, p.1646-1653, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.002>.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETU, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ-Al₂O₃. **Catalist Today**. v. 5, nº 4, p. 533-544, 1989

HALA, E; BOULBLIK, T; FRIED, V. Vapour Pressure of Pure Substances. **Elsevier**, Amsterdam, v. 17, n. , p.972-973, jul. 1984.

HARMSSEN, G. J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale up, design and operation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, n. 9, p. 774-780, set.. 2007.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 90, n. 12, p.1502-1514, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.016>.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social, Brasília: **Câmara dos Deputados (Cadernos de Altos Estudos)**, Brasil, 2004.]

IPCC. **Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change**. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.

JAIN, Siddharth; SHARMA, M.p.. Prospects of biodiesel from Jatropha in India: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.763-771, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.005>.

JUAN, Joon Ching et al. Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 2, p.452-460, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.093>.

KALE, Pratiksha R.; KULKARNI, Anand D.; NANDI, Somnath. Synthesis of Biodiesel from Low-Cost Vegetable Oil and Prediction of the Fuel Properties of a Biodiesel–Diesel Mixture.

Industrial & Engineering Chemistry Research, [s.l.], v. 53, n. 51, p.19654-19659, 29 ago. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie5011146>.

KIM, Hak-joo et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 93-95, p.315-320, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.007>.

KISS, Anton A.. Heat-Integrated Process for Biodiesel by Reactive Absorption. **Computer Aided Chemical Engineering**, [s.l.], p.1111-1116, 2010. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s1570-7946\(10\)28186-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1570-7946(10)28186-5).

KISS, Anton A.. Heat-integrated reactive distillation process for synthesis of fatty esters. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 92, n. 7, p.1288-1296, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.02.003>.

KISS, Anton A.. Novel process for biodiesel by reactive absorption. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 69, n. 3, p.280-287, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.08.004>.

KISS, Anton a.; DIMIAN, Alexandre c.; ROTHENBERG, Gadi. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production —Towards Sustainable Energy. **Advanced Synthesis & Catalysis**, [s.l.], v. 348, n. 1-2, p.75-81, jan. 2006. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/adsc.200505160>.

KLADT, F. Inovação na tecnologia de fabricação de biodiesel, tendências mundiais. In: SEMINÁRIO DE BIODIESEL, Porto Alegre, 2005.

KOH, May Ying; GHAZI, Tinia Idaty Mohd.. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 15, n. 5, p.2240-2251, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.013>.

KOH, May Ying; GHAZI, Tinia Idaty Mohd.. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 15, n. 5, p.2240-2251, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.013>.

KOTWAL, M.s. et al. Transesterification of sunflower oil catalyzed by flyash-based solid catalysts. **Fuel**, [s.l.], v. 88, n. 9, p.1773-1778, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.04.004>.

KUSMIYATI; SUGIHARTO, Agung. Production of Biodiesel from Oleic Acid and Methanol by Reactive Distillation. **Bulletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, Indonesia, v. 1, n. 5, p.1-6, mar. 2010.

LAROVERE, Emilio Lèbre et al. **Mitigação das mudanças climáticas: Primeiro relatório de avaliação nacional**. Rio de Janeiro: Pbm, 2014. 2 v. Disponível em: <http://www.pbm.coppe.ufrj.br/documentos/RAN1_completo_vol3.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2017.

LEÃO, Luana Silva. **Estudo Empírico E Cinético Da Esterificação De Ácidos Graxos Saturados Sobre O Ácido Nióbico**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LEE, Jin-suk; SAKA, Shiro. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 19, p.7191-7200, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.071>.

LEE, Myunggu et al. Improvement of enzymatic biodiesel production by controlled substrate feeding using silica gel in solvent free system. **Enzyme And Microbial Technology**, [s.l.], v. 49, n. 4, p.402-406, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2011.06.020>.

MA, Fangrui; A HANNA, Milford. Biodiesel production: a review | Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 70, n. 1, p.1-15, out. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(99\)00025-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(99)00025-5).

MAÇAIRA, José et al. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**, [s.l.], v. 90, n. 6, p.2280-2288, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.017>.

MACHADO, Guilherme Duenhas et al. Biodiesel Production by Esterification of Hydrolyzed Soybean Oil with Ethanol in Reactive Distillation Columns: Simulation Studies. **Industrial &**

Engineering Chemistry Research, [s.l.], v. 52, n. 27, p.9461-9469, 27 jun. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie400806q>.

MARULANDA, Victor F.; ANITESCU, George; TAVLARIDES, Lawrence L.. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 54, n. 1, p.53-60, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.04.001>.

MEHER, L; VIDYASAGAR, D; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 10, n. 3, p.248-268, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>.

MERCADO, Gerardo J. R. **Design and analysis in modeling reactive separation processes**. Mayagüez: University of Puerto Rico, 2008. 93p. Thesis (Doctor's degree).

MITTELBAACH, Martin. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 56, n. 1, p.7-11, abr. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00172-7](http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524(95)00172-7).

MO, Xunhua et al. A Novel Sulfonated Carbon Composite Solid Acid Catalyst for Biodiesel Synthesis. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 123, n. 1-2, p.1-6, 14 mar. 2008. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-008-9456-y>.

MUTHU, H. et al. Synthesis of biodiesel from Neem oil using sulfated zirconia via transesterification. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 27, n. 4, p.601-608, dez. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322010000400012>.

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

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R.s.. Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 96, n. 7, p.769-777, maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.029>.

PATIL, Prafulla D.; DENG, Shuguang. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, [s.l.], v. 88, n. 7, p.1302-1306, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.016>.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 16, p. 1313-1330. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 2005.

RANGANATHAN, Srivathsan Vembanur; NARASIMHAN, Srinivasan Lakshmi; MUTHUKUMAR, Karuppan. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 10, p.3975-3981, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.060>.

RENOABIO. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/programas/renovabio/principal>>. Acesso em: 28 fev. 2018.

REZENDE, Simone M. de et al. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 349, n. 1-2, p.198-203, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.030>.

SAHOO, P.k.; DAS, L.m.. Combustion analysis of Jatropha, Karanja and Polanga based biodiesel as fuel in a diesel engine. **Fuel**, [s.l.], v. 88, n. 6, p.994-999, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.012>.

SALEH, Jehad; TREMBLAY, André Y.; DUBÉ, Marc A.. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, [s.l.], v. 89, n. 9, p.2260-2266, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.025>.

SANTOS, F F P; RODRIGUES, S; FERNANDES, F A N. Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 90, p.312-316, fev. 2009. Elsevier BV.

SANTOS, Francisco Francielle Pinheiro dos. **PRODUÇÃO DE BODIESEL ASSISTIDA POR ULTRA – SOM**. 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009. Cap. 34.

SANZ, M. Teresa et al. Economic assessment of CO2 emissions savings in Spain associated with the use of biofuels for the transport sector in 2010. **Utilities Policy**, [s.l.], v. 29, p.25-32, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jup.2014.04.002>.

SAWANGKEAW, Ruengwit; BUNYAKIAT, Kunchana; NGAMPRASERTSITH, Somkiat. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009). **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 55, n. 1, p.1-13, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.06.008>.

SERIO, Martino di et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.207-217, jan. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef700250g>.

SHAH, Shweta; GUPTA, Munishwar N.. Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 42, n. 3, p.409-414, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2006.09.024>.

SHARMA, Y. C.; SINGH, Bhaskar; KORSTAD, John. Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from Pongamia pinnata Oil. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 24, n. 5, p.3223-3231, 20 maio 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef901514a>.

SHIMADA, Yuji et al. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. **Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [s.l.], v. 17, n. 3-5, p.133-142, jun. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1177\(02\)00020-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1177(02)00020-6).

SOIMAKALLIO, Sampo; KOPONEN, Kati. How to ensure greenhouse gas emission reductions by increasing the use of biofuels? – Suitability of the European Union sustainability criteria. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 35, n. 8, p.3504-3513, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.041>.

STEFFEN, VILMAR. **Modelagem e simulação de colunas de destilação reativa**. 2010. P22 . (centro de engenharias e ciências exatas programa de pós-graduação “stricto sensu” em engenharia química)- universidade estadual do oeste do paraná - unioeste, toledo - pr, 2010

STEINIGEWEG, Sven; GMEHLING, Jürgen. Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p.3612-3619, 20 jun. 2003.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos

químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, N.3, p. 667-676, 2007.

SUNDMACHER, K.; KIENLE A. **Reactive Distillation: Status and Future Directions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 287p.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Modeling reactive distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 22, p. 5183-5229, nov. 2000.

URBANTIMES. **Brazil: Courting Risk And Reward**. 2014. Disponível em: <<https://urbantimes.co/2012/03/brazil-energy-policy-ethanol-or-fossil-fuel/>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

YAN, Shuli et al. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topics In Catalysis**, [s.l.], v. 53, n. 11-12, p.721-736, 14 abr. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-010-9460-5>.

YÜCEL, Yasin. Optimization of biocatalytic biodiesel production from pomace oil using response surface methodology. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 99, p.97-102, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.02.008>.

ZANUTTINI, M.s.; PISARELLO, M.I.; QUERINI, C.a.. Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 85, p.407-416, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.080>.

ZHANG, Junhua et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, [s.l.], v. 89, n. 10, p.2939-2944, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.009>.

APÊNDICE A – Resultados Das Simulações Feitas Em ASPEN PLUS™

Experimento	Conversão	Varição em relação ao caso base	
D4	99.84472	Diametro (m)	1.2
D3	99.84472	Diametro (m)	0.4
D2	99.84472	Diametro (m)	0.4
D1	99.84472	Diametro (m)	0.7
12C	99.9032	Calor Refervedor (cal/sec)	80000
11C	99.8952	Calor Refervedor (cal/sec)	75000
10C	99.86077	Calor Refervedor (cal/sec)	65000
9C	99.81277	Calor Refervedor (cal/sec)	60000
8C	98.87019	Calor Refervedor (cal/sec)	10000
7C	99.71358	Calor Refervedor (cal/sec)	15000
6C	99.82777	Calor Refervedor (cal/sec)	20000
5C	99.85176	Calor Refervedor (cal/sec)	25000
4C	99.85043	Calor Refervedor (cal/sec)	30000
3C	99.85416	Calor Refervedor (cal/sec)	35000
2C	99.85495	Calor Refervedor (cal/sec)	40000
1C	99.85207	Calor Refervedor (cal/sec)	45000
T11	99.88837	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	210
T10	99.87693	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	200
T09	99.86235	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	190
T08	99.64191	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	110
T07	99.68019	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	120
T06	99.71502	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	130
T05	99.74661	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	140
T04	99.77518	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	150
T03	99.80094	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	160
T02	99.82428	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	170
T01	99.84472	Temperatura das correntes de entrada na coluna (°C)	180
R09	99.89838	Razão de refluxo	0.1
R08	99.89326	Razão de refluxo	0.2
R07	99.8873	Razão de refluxo	0.3
R06	99.88053	Razão de refluxo	0.4

R05	99.87291	Razão de refluxo	0.5
R04	99.86443	Razão de refluxo	0.6
R03	99.85504	Razão de refluxo	0.7
R02	99.82109	Razão de refluxo	1
R01	99.83341	Razão de refluxo	0.9
EC09	99.8784	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	3/10
EC08	95.94619	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	4/4
EC07	98.58366	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	4/5
EC06	99.63155	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	4/7
EC05	97.18286	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	6/7
EC04	88.70398	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	9/9
EC03	95.28068	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	8/9
EC02	99.21075	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	6/9
EC01	64.62176	Estágio de alimentação da coluna (Óleo / Metanol)	9/4
V05	99.84233	Vazão dos reagente (kmol/h)	4.482202
V04	99.48723	Vazão dos reagente (kmol/h)	22.41101
V03	99.76481	Vazão dos reagente (kmol/h)	16.80826
V02	98.75786	Vazão dos reagente (kmol/h)	28.01377
V01	99.84955	Vazão dos reagente (kmol/h)	#####
PC007	99.94746	Pressão no interior da coluna (bar)	3.5
PC006	99.9467	Pressão no interior da coluna (bar)	3
PC005	99.94757	Pressão no interior da coluna (bar)	4
PC004	99.90665	Pressão no interior da coluna (bar)	15
PC003	99.93557	Pressão no interior da coluna (bar)	10
PC002	99.94693	Pressão no interior da coluna (bar)	5
PC001	99.76682	Pressão no interior da coluna (bar)	1.032
OA10	97.92426	Razão óleo/ácido	0.:1
OA9	99.62073	Razão óleo/ácido	0.35:0.65
OA8	99.77643	Razão óleo/ácido	0.45:0.55
OA7	99.82496	Razão óleo/ácido	0.5:0.5
OA6	99.85856	Razão óleo/ácido	0.55:0.45
OA5	99.87906	Razão óleo/ácido	0.60:0.4
OA4	99.86577	Razão óleo/ácido	0.65:0.35
OA3	99.89267	Razão óleo/ácido	0.70:0.3
OA2	99.89343	Razão óleo/ácido	0.75:0.25
OA1	99.8849	Razão óleo/ácido	0.8:0.2

C9	1.15E-13	Quantidade de catalisador (Kg)	0
C8	91.19835	Quantidade de catalisador (Kg)	0.75
C7	97.86158	Quantidade de catalisador (Kg)	1.5
C6	99.4784	Quantidade de catalisador (Kg)	3
C5.5	99.72003	Quantidade de catalisador (Kg)	5
C5	99.73646	Quantidade de catalisador (Kg)	5.4
C4	99.80815	Quantidade de catalisador (Kg)	10.79
C3	99.83027	Quantidade de catalisador (Kg)	21.58
C2	99.83917	Quantidade de catalisador (Kg)	43.17
C1	99.84318	Quantidade de catalisador (Kg)	86.35
G1	99.84472	Quantidade de catalisador (Kg)	143.917
AM1	99.74519	Razão Metanol/Ácido	7.632
AM2	99.43440	Razão Metanol/Ácido	6.458
AM3	98.05267	Razão Metanol/Ácido	5.284
AM4	99.89784	Razão Metanol/Ácido	10.568