



# **Simulação do Processo de Hidroesterificação para Produção de Biodiesel a Partir de Óleo de Soja**

**Diego Macedo de Oliveira Silva**

## **Projeto Final de Curso**

Orientadores

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D. Sc.

Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.

Abril de 2013



## Ficha Catalográfica

Silva, Diego Macedo de Oliveira.

Simulação do Processo de  
Hidroesterificação para Produção de Biodiesel a Partir  
de Óleo de Soja. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

x, 55 p.: il.

(Monografia) Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Prof. D. Sc. Carlos Augusto Guimarães  
Perlingeiro e D.Sc. Yordanka Reyes Cruz

1. Biodiesel. 2. Hidroesterificação. 3. Simulação  
4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Prof.  
Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro e Yordanka  
Reyes Cruz. I. Título.

Dedico este trabalho, a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

*Rendei graças ao Senhor, porque Ele é bom, porque sua misericórdia  
dura para sempre. (Sl. 118:1)*

## **AGRADECIMENTOS**

Meus agradecimentos ao Professor Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro e à Pesquisadora Yordanka Reyes Cruz pela orientação dada durante o decorrer deste trabalho.

Agradecimentos também ao Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH13, pela oportunidade concedida nesses dois últimos anos.

E à minha mãe Sonia, por todo o seu amor dedicado até hoje, por todo o esforço que desempenhou para contribuir com a minha formação e por sempre ter acreditado em mim.

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

## **SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA**

Diego Macedo de Oliveira Silva

**Abril, 2013.**

**Orientadores:** Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

O processo abordado neste trabalho é a hidroesterificação para a produção de biodiesel usando como matéria-prima óleo de soja e catalisador heterogêneo. Esta tecnologia se apresenta como uma alternativa promissora ao processo de produção de biodiesel convencional (transesterificação) uma vez que favorece a utilização de matérias-primas de qualquer teor de acidez e umidade, pode ser realizado com catalisador ácido, que favorece elevadas conversões em um pequeno intervalo de tempo. O trabalho teve como objetivo principal o projeto preliminar de um processo de produção de biodiesel a partir da esterificação do ácido graxo de soja (produto de uma reação de hidrólise) com metanol, utilizando como catalisador heterogêneo o óxido de nióbio em pó da CBMM, de modo a obter um produto que atenda às especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – ANP. Para tanto, o projeto teve como ponto de partida um fluxograma fornecido pelos orientadores. A partir de informações de trabalhos anteriores, foram estabelecidas as dimensões e as condições de operação dos equipamentos principais (reatores CSTR de hidrólise e esterificação, coluna de destilação). Esta etapa exigiu algumas modificações em alguns equipamentos, bem como a busca e adaptação de dados de natureza físico-química, para as substâncias envolvidas. O processo foi simulado, alcançando os padrões da ANP para a composição do biocombustível: o teor de éster na corrente de biodiesel foi superior aos 96,5% em massa exigidos pela norma, bem como a concentração de glicerina total foi inferior aos 0,25%.

## ÍNDICE

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | INTRODUÇÃO.....                                   | 1  |
| 2     | OBJETIVOS DO TRABALHO.....                        | 3  |
| 3     | BIODIESEL – HISTÓRICO E VISÃO DO SEGMENTO.....    | 4  |
| 3.1   | Biodiesel.....                                    | 4  |
| 3.2   | Histórico do Biodiesel.....                       | 4  |
| 3.3   | Dados mercadológicos.....                         | 8  |
| 4     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                        | 12 |
| 4.1   | Matérias-Primas do Biodiesel.....                 | 12 |
| 4.2   | Catálise.....                                     | 16 |
| 5     | BIODIESEL – CONSIDERAÇÕES E PRODUÇÃO.....         | 23 |
| 5.1   | Produção do Biodiesel.....                        | 23 |
| 5.2   | Escolha das Matérias-Primas e do Catalisador..... | 25 |
| 5.3   | Dados Cinéticos.....                              | 26 |
| 5.4   | Equilíbrio de Fases.....                          | 27 |
| 5.4.1 | A Teoria.....                                     | 27 |
| 5.4.2 | O Modelo UNIQUAC.....                             | 28 |
| 6     | SIMULAÇÃO DA PLANTA.....                          | 31 |
| 6.1   | Matéria-Prima e Catalisador.....                  | 31 |
| 6.2   | A Simulação.....                                  | 33 |
| 6.2.1 | Hidrólise.....                                    | 33 |
| 6.2.2 | Esterificação.....                                | 34 |
| 6.2.3 | Recuperação do Metanol.....                       | 35 |
| 6.2.4 | Lavagem do Biodiesel .....                        | 35 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 6.3     | Especificação das Variáveis de Processo..... | 36 |
| 6.3.1   | Razão Molar na Entrada dos Reatores.....     | 36 |
| 6.3.1.1 | Hidrólise.....                               | 36 |
| 6.3.1.2 | Esterificação.....                           | 36 |
| 6.3.2   | Temperatura de Reação.....                   | 36 |
| 6.3.2.1 | Hidrólise.....                               | 36 |
| 6.3.2.2 | Esterificação.....                           | 37 |
| 6.3.3   | Dimensionamento dos Reatores.....            | 37 |
| 6.3.3.1 | Hidrólise.....                               | 37 |
| 6.3.3.2 | Esterificação.....                           | 38 |
| 6.3.4   | Dimensionamento da Coluna de Destilação..... | 38 |
| 6.3.5   | Vazão de Água de Lavagem.....                | 39 |
| 7       | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....                | 46 |
| 8       | CONCLUSÕES.....                              | 47 |
| 9       | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....        | 49 |
| 10      | FONTES BIBLIOGRÁFICAS.....                   | 50 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Produção mundial de biodiesel, por regiões, entre 2004 e 2012, e projeção futura (milhões de galões/ano) (EIA).

Figura 3.2 – Produção de biodiesel na União Européia de 1998 a 2011 (toneladas/ano) (EBB).

Figura 3.3 – Produção de biodiesel nos Estados Unidos de 2005 a 2011 (milhões de barris/ano) (NBB).

Figura 3.4 – Produção de biodiesel no Brasil de 2007 a 2012 (bilhões de litros/ano) (Ministério de Minas e Energia).

Figura 4.1 – Distribuição de matérias-primas por estados produtores.

Figura 4.2 – Distribuição de matérias-primas em dezembro de 2011 (ANP).

Figura 4.3 – Efeito da porcentagem de água na conversão do ácido esteárico.

Figura 5.1 – Diagrama de blocos do processo de Hidroesterificação.

Figura 5.2 – Fluxograma preliminar simplificado do processo de Hidroesterificação.

Figura 5.3 – Diagrama Ternário água/metanol/oleato de etila a 298,2K (Lee, 2010).

Figura 6.1 – Estrutura molecular da trioleína.

Figura 6.2 – Conversão do óleo em função do volume do reator de hidrólise.

Figura 6.3 – Conversão do ácido graxo em função do volume do reator de esterificação.

Figura 6.4 – Análise da vazão de água de lavagem.

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Características de oleaginosas produzidas no Brasil (SEBRAE).

Tabela 4.2 – Comparação de índices técnicos.

Tabela 4.3 – Composição em termos de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Tabela 6.1 – Distribuição de grupos da trioleína pelo método UNIFAC.

Tabela 6.2 – Propriedades físicas estimadas da trioleína (Lim, 2003).

Tabela 6.3 – Propriedades das correntes do processo (parte 1).

Tabela 6.4 – Propriedades das correntes do processo (parte 2).

Tabela 6.5 – Propriedades das correntes do processo (parte 3).

Tabela 6.6 – Propriedades das correntes do processo (parte 4).

Tabela 6.7 – Propriedades das correntes do processo (parte 5).

Tabela 6.8 – Propriedades das correntes do processo (parte 6).

Tabela 6.9 – Propriedades das correntes do processo (parte 7).

Tabela 6.10 – Propriedades das correntes do processo (parte 8).

Tabela 6.11 – Propriedades das correntes do processo (parte 9).

Tabela 6.12 – Propriedades das correntes do processo (parte 10).

Tabela 6.13 – Propriedades das correntes do processo (parte 11).

# 1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas, o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita à preservação do planeta. Estudos apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio ambiente, sob pena de impossibilitar a existência de vida em nosso planeta em pouco tempo.

Fatores como o aumento dos preços do petróleo e seus derivados, somado aos impactos no meio ambiente e na saúde humana decorrentes da utilização de combustíveis fósseis despertaram um interesse considerável na investigação e desenvolvimento de combustíveis a partir de recursos renováveis, tais como o biodiesel e o etanol.

Aberto para assinaturas de países comprometidos com o tema em 1997, o Protocolo de Kyoto é um dos exemplos mais vivos da mudança de atitude do homem frente ao meio ambiente. O Protocolo tratava internacionalmente da questão do aquecimento global, ao instituir compromissos rígidos entre os signatários para emissão dos chamados gases do efeito estufa. No Brasil, apesar de não existirem metas de redução pelo Protocolo, desenvolvem-se já há algumas décadas esforços no sentido da substituição das fontes energéticas derivadas do petróleo.

O país, que já detinha posição de vanguarda no uso do etanol em substituição à gasolina a partir do Pró-Álcool (1974), lançou, no final de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o intuito de direcionar o desenvolvimento do biocombustível. O programa visa à garantia de preços competitivos, qualidade, suprimento e também à inclusão sócio-econômica de agricultores familiares na cadeia produtiva do biodiesel. O PNPB utiliza como mecanismo indireto para favorecer esta inclusão social ao longo da cadeia do biodiesel o chamado Selo Combustível Social. A partir de 2005, só são permitidos participarem de leilões da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) produtores de biodiesel que possuem o Selo, concedido aos mesmos de acordo com determinados requisitos, dentre os quais destaca-se a compra de matéria-prima de agricultura familiar em percentuais mínimos determinados por região. Além disto, também estão previstos pelo programa incentivos

fiscais, como isenção total de PIS/PASEP e COFINS, para produtores que cumpram certas condições estipuladas.

Outro intuito do PNPB é a redução da dependência brasileira em relação à importação de diesel do petróleo, que torna o país vulnerável frente ao mercado internacional. O dispêndio brasileiro com a importação de diesel em 2009 alcançou o valor de US\$ 1.672.498.470 (preço FOB). A Lei nº 11.097/05, aprovada em 2005, regulamentou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, estabelecendo e monitorando a adição de percentuais mínimos de biodiesel ao diesel de petróleo. Assim, a produção do biodiesel no Brasil apresentou um aumento expressivo nos últimos seis anos, saindo de 732 mil litros, em 2005, para 2,35 bilhões de litros, em 2010. Espera-se que a mistura B5 (5% de biodiesel no diesel), obrigatória a partir de janeiro de 2010, seja revista em breve, de forma a aumentar o percentual para 10% (B10), o que ampliaria a demanda deste biocombustível no país (Mendes e Costa, 2010). Desta maneira, observa-se uma expansão do mercado de produtos biocombustíveis, usados em meios de transporte diversos e também em motores estacionários para geração de energia elétrica. Por possuir propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, o biodiesel pode substituir totalmente ou ser adicionado ao diesel, e ser utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão (ciclo diesel).

Governos e empresas ao redor do mundo estão investindo grandes somas de recursos em estudos e pesquisas acerca da produção de biocombustíveis, visando à ampliação dos conhecimentos na área, de forma a tornar a transição energética para bases renováveis a mais rápida e segura possível. (BESSA, 2011)

Os estudos e pesquisas também se estendem a área de simulação de processos, sempre com o intuito de prever o comportamento da planta antes de sua implementação. Através de simuladores como o HYSYS é possível estabelecer condições razoáveis para a produção de biodiesel.

## 2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo principal a elaboração, de um projeto preliminar de um processo para a produção de biodiesel, de modo a obter um produto conforme as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Apêndice A1). O projeto foi desenvolvido com base em um projeto conceitual apresentado pelos orientadores.

Em sequência cronológica, foram cumpridos os seguintes passos:

- Análise do projeto conceitual apresentado pelos orientadores;
- Busca bibliográfica de dados cinéticos e de equilíbrio de fases;
- Proposição de um fluxograma preliminar embasado no projeto conceitual;
- Simulação do fluxograma preliminar para validação técnica;
- Análise das principais variáveis de processo, incluindo o dimensionamento dos principais equipamentos de processo.

Este trabalho está organizado como se segue. No Capítulo 3, é apresentado um breve histórico do biodiesel, assim como um panorama do setor, incluindo dados de mercado nacionais e internacionais. No Capítulo 4, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais trabalhos publicados na literatura acerca do tema, sendo descritos tópicos como matérias-primas utilizadas, cinética e equilíbrio de fases. No Capítulo 5, são discutidas as considerações feitas para o processo de produção de biodiesel, tais como o desenvolvimento do fluxograma, a escolha da matéria-prima e do catalisador, dados cinéticos e de equilíbrio de fases. No Capítulo 6, são abordadas as simulações do processo proposto. Dentre os tópicos discutidos, estão: o fluxograma de processo em si, especificação das variáveis de processo, as propriedades das correntes de processo, dentre outros. Além disto, é discutida a possibilidade da integração energética das correntes de processo, com o intuito de minimizar os custos operacionais.

## **3 BIODIESEL – HISTÓRICO E VISÃO DO SEGMENTO**

### **3.1 Biodiesel**

Pela definição da legislação brasileira, o biodiesel é: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” (PNPB, 2010)

O Biodiesel não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele formando uma mistura. Pode ser usado em um motor de ignição à compressão (diesel) sem necessidade de modificação. O Biodiesel é simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos. As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais tais como soja, mamona, colza (canola), palma, girassol e amendoim, entre outros, e as de origem animal são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura.

### **3.2 Histórico do Biodiesel**

Os esforços se iniciaram em Augsburg na Alemanha, a partir da percepção que Rudolf Diesel teve, portador de uma patente de um motor de ignição por compressão (motor diesel), quando realizou experimentos que utilizavam o pó de carvão como combustível para esse motor (MA & HANNA, 1999). Esse estudo o fez constatar que este combustível não proporcionava um adequado funcionamento ao seu motor, foi o que finalmente, o levou a utilizar o óleo de amendoim como combustível (PINTO, 2005). Este motor foi então apresentado durante a Exposição Mundial de Paris, em 1900. Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta. Tais motores eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe.

Rudolf Diesel dizia que:

*“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irá se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”*

Contrariando as perspectivas de Rudolf Diesel, algumas experiências realizadas em 1920 foram desfavoráveis à utilização de óleos vegetais em motores de combustão interna, devido principalmente aos depósitos de carbono e aos resíduos gordurosos provocados por estes óleos, enquanto que o diesel, por não proporcionar estas dificuldades, favorecia um melhor desempenho mecânico, aumentando a eficiência dos motores (OLIVEIRA, 2001).

Já no século XX, nas décadas de 30 e 40, os óleos vegetais puros continuaram a serem utilizados nos motores a diesel, porém, devido às fortes oscilações de preços do petróleo ocorridas nos anos subsequentes, suas aplicações foram diminuídas, tornando a sua utilização restrita somente a aplicações emergenciais, como as de guerra (MA & HANNA, 1999).

Com o início da Segunda Guerra Mundial, muitos governos sentiram-se inseguros quanto ao suprimento dos derivados de petróleo e passaram a adotar o óleo vegetal como combustível de emergência. As indústrias de produção de óleo, instaladas para suprir a demanda emergencial, não dispunham de uma base tecnológica adequada e acabaram não progredindo após 1945, com o encerramento do conflito mundial. Contudo, a utilização do óleo vegetal como combustível deixou um importante legado no meio científico, abrindo caminhos para muitas pesquisas sobre a temática. Países como Estados Unidos, Alemanha e Índia deram seqüência às pesquisas com óleos vegetais e atualmente desfrutam de importantes posições mundiais como referência no uso de óleos vegetais como combustíveis (Knothe et al., 2005).

Na seqüência dos fatos vieram as crises ocorridas no mercado mundial de petróleo, entre os anos de 1973 e 1974, onde os preços aumentaram em mais de 300%. Nesta época os produtores de petróleo diminuíram a produção, elevando o preço do barril de US\$ 2,90 para US\$ 11,65 em apenas três meses. Neste mesmo contexto, as vendas para os EUA e a Europa foram embargadas devido o apoio dado a Israel na Guerra do Yom Kippur (Dia do Perdão). Com isso, as cotações chegaram a um valor equivalente a US\$ 40, o que aumentou a dívida externa brasileira em mais de 40%.

Após este período, o mundo, preocupado com a dependência energética do petróleo, começou a valorizar outras fontes energéticas e daí deu-se a inserção do Pro-álcool (1ª fase) no Brasil, programa que impulsionou as empresas a adaptarem seus motores para o uso de combustíveis de origem vegetal, como o álcool, alternativos aos derivados do petróleo. Entretanto, somente em 1979, com a paralisação da produção iraniana, consequência da revolução Islâmica liderada pelo Aiatolá Khomeini, que provocou o segundo grande choque do petróleo, elevando o preço médio do barril ao equivalente a US\$ 80, é que o Pro-álcool (2ª fase) começou a se consolidar no mercado brasileiro, com até 80% de financiamento liberados para esse setor. Os preços do petróleo então permaneceram altos até 1986, quando voltaram a cair (PORTAL BIODIESELBR, 2007). Surgiu também no mesmo período, mas de forma tímida, algumas experiências voltadas à produção de biodiesel, que acabaram não evoluindo na ocasião. Os estudos e experiências da década de 80 foram realizados com as matérias-primas provenientes de mamona e soja.

No final da década de 90 foram realizados testes em frotas de ônibus no Brasil com BIODIESEL (de soja) dos EUA, doado pela American Soybean Association (ASA). A razão do interesse da ASA em promover combustíveis de óleo de soja no Brasil é muito simples e encontra explicação na ação geopolítica dos EUA, que consiste em estimular seu maior concorrente a utilizar a produção local de óleo de soja como combustível, deixando de exportar, isto é, de competir com o produto americano no mercado mundial de óleos alimentícios. Porém o Brasil tem um potencial gigantesco para produzir biodiesel a partir de outras fontes que não a soja.

Essas iniciativas ficaram circunscritas às áreas de P&D, com especial destaque para as desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa. Avanços mais significativos foram dados pelo Governo Brasileiro em dezembro de 2003, ao

constituir a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), ambos encarregados da implantação das ações para produção e uso do biodiesel. Os estudos e relatórios da CEI e do GG subsidiaram a formulação do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), lançado em dezembro de 2004.

As principais diretrizes do PNPB são: 1. Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social; 2. Garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; e 3. Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas. (PNPB, 2010)

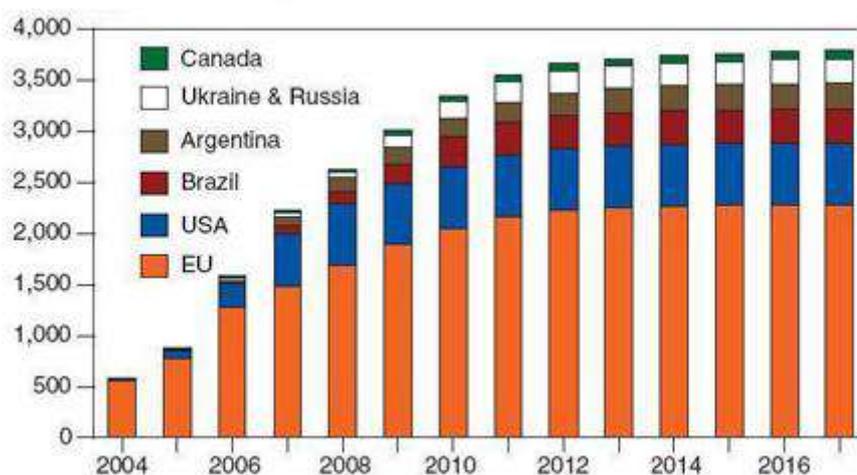
Em 2005 o Congresso Nacional aprovou a Lei nº 11.097/05, que introduziu o biodiesel na matriz energética, de forma a estabelecer e monitorar a adição de percentuais mínimos de biodiesel ao diesel de petróleo. Entre os anos de 2005 e 2007, a mistura de 2% (B2) no diesel comercializado foi autorizada de forma não compulsória (período voluntário). O período de obrigatoriedade começou em janeiro de 2008 com a mistura B2, tendo de passar a 5% até 2013. No segundo semestre de 2008, o governo elevou a mistura para 3% (B3), e no segundo semestre de 2009 para 4% (B4). Embora inicialmente a mistura a 5% (B5) estivesse prevista para vigorar somente em 2013, durante o ano de 2009 esse prazo foi revisto, antecipando a meta de B5 a partir de janeiro de 2010.

Além disso, com o objetivo de assegurar a efetiva participação de pequenos produtores no programa, o governo lançou o Selo Combustível Social por meio da Instrução Normativa nº 02, de 30 de setembro de 2005. Esta dispõe ainda sobre os critérios e os procedimentos relativos ao enquadramento de projetos de produção de biodiesel ao Selo Combustível Social.

Contando que se está, atualmente, em um cenário característico de 3ª crise do petróleo, frente à conscientização ambiental e à possibilidade de escassez do petróleo, surgiu grande necessidade por combustíveis renováveis, agora de forma mais branda que a crise anterior, porém um tanto quanto preocupante, uma vez que o mundo depende de novas alternativas energéticas e tecnológicas que suplante o elevado crescimento do consumo capitalista de energia. Daí insere-se o biodiesel como promissora alternativa de energia renovável.

### 3.3 Dados Mercadológicos

Segundo dados da *U.S. Energy Information Administration* – EIA, a produção de biodiesel no mundo em 2009 alcançou o valor de 4,7 bilhões *U.S. Gallons*, equivalente a 17,9 bilhões de litros. A Figura 3.1 apresenta os valores da produção, em diversas regiões, de biodiesel entre 2004 e 2012, e a sua projeção para os anos seguintes.



**Figura 3.1 – Produção mundial de biodiesel, por regiões, entre 2004 e 2012, e projeção futura (milhões de galões/ano) (EIA).**

A União Européia (UE) produz biodiesel em escala industrial desde 1992. Uma diretiva não-obrigatória da Comissão Européia de 2003 sugeriu aos países da UE que substituíssem em 2% a demanda de combustíveis veiculares por biocombustíveis até o final de 2005 e 5,75% até 2010. Em 2007, uma nova diretiva traçou o plano de uso de energias renováveis: a UE deverá ter 20% de energias renováveis em sua matriz em 2020, sendo a participação mínima dos biocombustíveis de 10% do consumo de combustíveis do setor de transportes.

De acordo com a *European Biodiesel Board* – EBB, até julho de 2011, a União Européia contava com 254 plantas industriais e com capacidade de produção anual de 22 milhões de toneladas métricas, o que corresponde a 25 bilhões de litros. Tais plantas localizam-se principalmente na Alemanha, França, Itália, Espanha e Holanda, sendo a Alemanha a nação com maior concentração de usinas. Em 2010, a produção de

biodiesel na EU atingiu a marca de 9,57 milhões de toneladas métricas, ou 10,85 bilhões de litros, sendo a Alemanha responsável por 28% dessa produção, seguida da França com 22% e da Espanha com 10%. A principal matéria-prima utilizada para o processamento do biodiesel europeu é a colza (canola), e em menores proporções, os óleos de soja, de palma e de girassol.

Na figura 3.2 estão contidos dados de produção de biodiesel na União Européia entre os anos de 1998 e 2011.

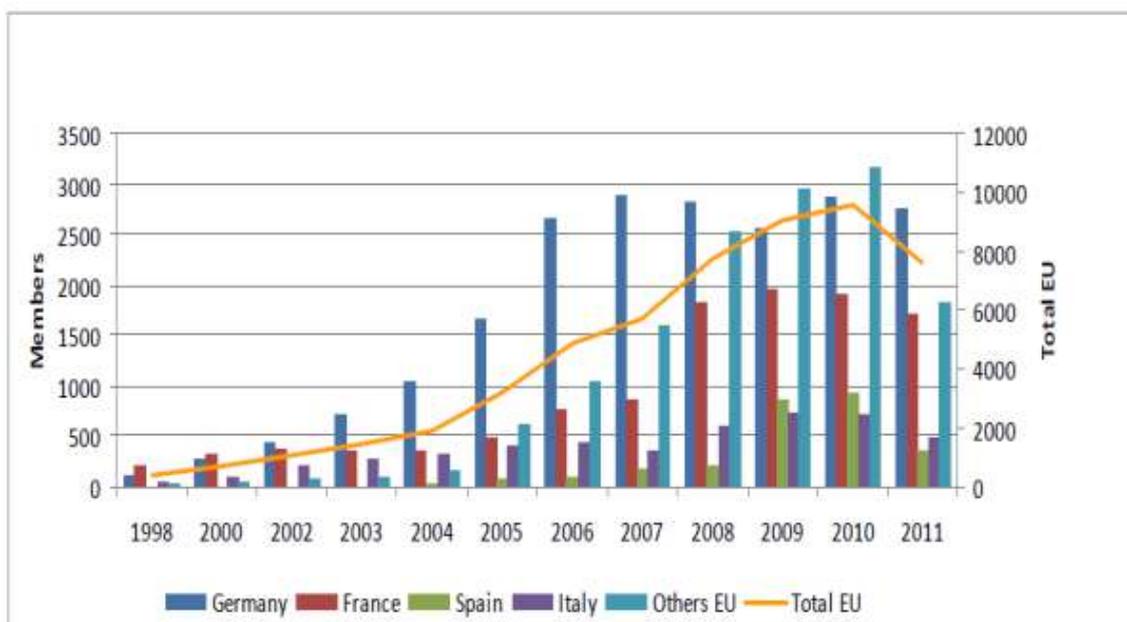
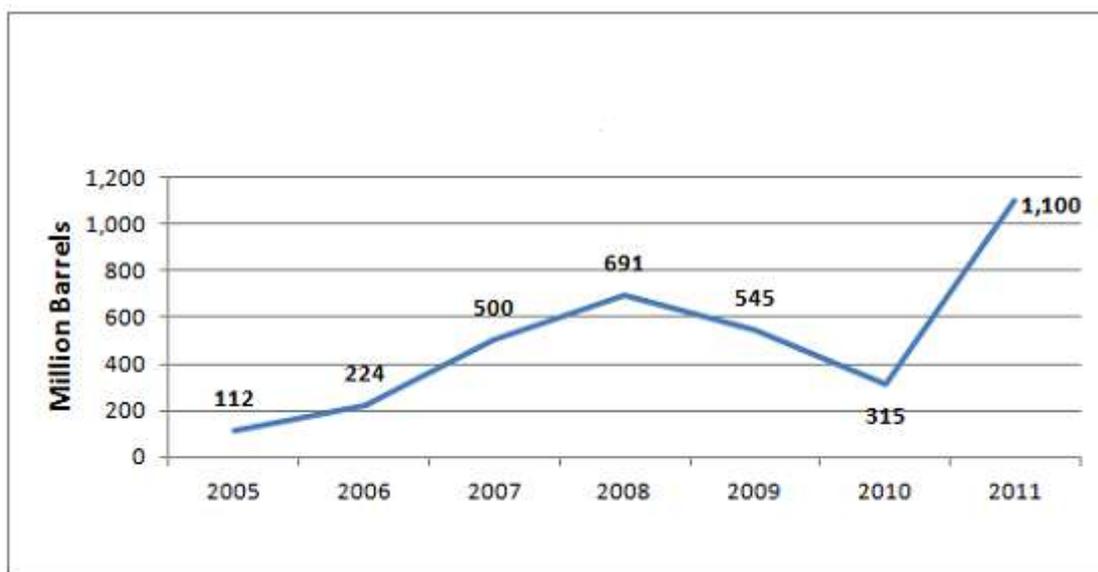


Figura 3.2 – Produção de biodiesel na União Européia de 1998 a 2011 (toneladas/ano) (EBB).

Outro importante produtor de biodiesel são os Estados Unidos da América (EUA). De acordo com dados da *U.S. Energy Information Administration* – EIA, até 2009, existiam 122 plantas industriais com capacidade de produção de, aproximadamente, 2 bilhões de *U.S. Gallons*, equivalente a cerca de 7,6 bilhões de litros. A produção de biodiesel nos EUA é realizada principalmente com o óleo de soja, e em menor proporção com óleos variados e reciclagem de óleos de fritura.

Ainda baseado nos dados da EIA, em 2009, a produção desse biocombustível nos EUA alcançou a marca de 545 milhões de *U.S. Gallons*, equivalente a 2 bilhões de litros. Entretanto, diferentemente do resto do mundo, foi apresentada uma retração na produção entre 2008 e 2010, como pode ser visto na Figura 3.3. Isso ocorreu devido à

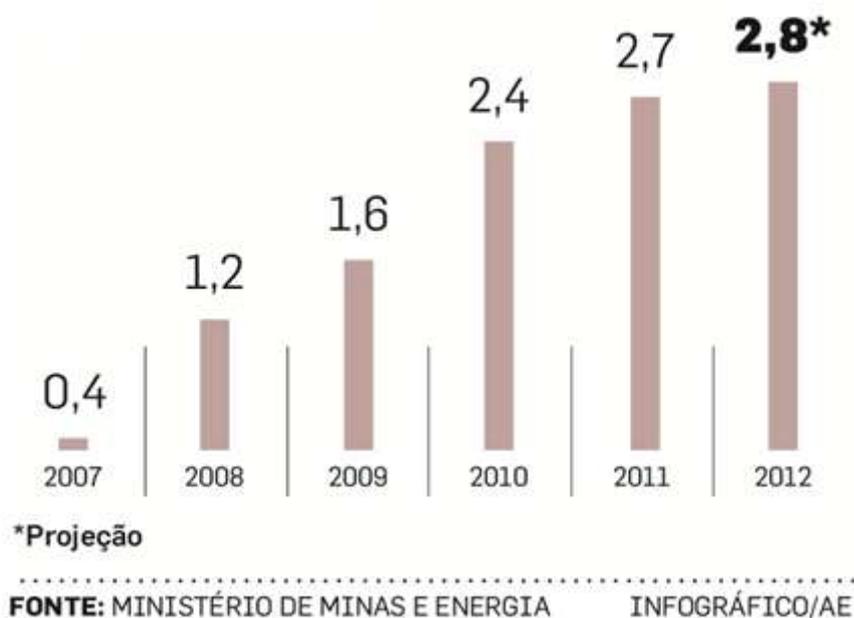
forte crise econômica que afligiu os Estados Unidos nos anos citados, levando a redução dos investimentos no setor, além do aumento dos custos de produção do biodiesel. É importante ressaltar também que, neste país, o biodiesel enfrenta uma forte concorrência com o etanol produzido a partir do milho.



**Figura 3.3 – Produção de biodiesel nos Estados Unidos de 2005 a 2011 (milhões de barris/ano) (NBB).**

Já no Brasil, de acordo com dados da ANP, a produção do biodiesel apresentou um aumento expressivo nos últimos seis anos, saindo de 732 mil litros, em 2005, para 2,35 bilhões de litros, em 2010. Atualmente existem 66 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de, aproximadamente, 16 milhões de litros/dia. Existem ainda 4 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e outras 8 plantas autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 2,2 milhões de litros/dia. Destaca-se também que atualmente existem 22 solicitações de autorização para construção de novas plantas produtoras de biodiesel e 8 solicitações de autorização para construção referentes à ampliações de capacidade de plantas já existentes.

A Figura 3.4 ilustra a produção brasileira de 2007 até o ano de 2012.



**Figura 3.4 – Produção de biodiesel no Brasil de 2007 a 2012 (bilhões de litros/ano) (Ministério de Minas e Energia).**

A demanda compulsória por biodiesel deve continuar crescente nos próximos anos, não só no Brasil como no resto mundo, resultado da busca incessante pela substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes renováveis de origem de biomassa, dentre elas as derivadas da cana-de-açúcar e do milho, para a produção de etanol, e as derivadas dos óleos vegetais de canola, de soja, de mamona, entre outros, para a produção de biodiesel.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Matérias-Primas do Biodiesel

A princípio, toda substância que contém triglicerídeos em sua composição pode ser usada para a produção de biodiesel. Os triglicerídeos são encontrados em óleos vegetais e gorduras animais, além de óleos e gorduras residuais.

Além dos triglicerídeos, os ácidos graxos também são fontes para a produção de biodiesel. As matérias primas para obtenção do biodiesel podem ser classificadas em 4 categorias: óleos e gorduras de origem animal, óleos e gorduras de origem vegetal, óleos residuais de fritura, e matérias graxas de esgoto.

O Brasil, por apresentar clima tropical e subtropical, é favorecido com uma gama de matérias primas para extração de óleo vegetal tais como baga de mamona, polpa de dendê, amêndoa de coco de babaçu, semente de girassol, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, grão de soja, nabo forrageiro, e outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas. (Gonçalves, 2004)

Além do clima propício, o país possui aproximadamente 90 milhões de hectares de terras disponíveis para o processo produtivo de oleaginosas. Segundo a Embrapa, o Brasil tem grande oportunidade de tornar a agricultura de energia um componente relevante do seu agronegócio. A tabela 4.1 apresenta algumas das diferentes características de oleaginosas.

| Espécie      | Produtividade (t/ha) | Porcentagem de óleo | Rendimento (t óleo/ha) |
|--------------|----------------------|---------------------|------------------------|
| Algodão      | 0,86 a 1,4           | 15                  | 0,1 a 0,2              |
| Amendoim     | 1,5 a 2              | 40 a 43             | 0,6 a 0,8              |
| Dendê        | 15 a 25              | 20                  | 3 a 6                  |
| Girassol     | 1,5 a 2              | 28 a 48             | 0,5 a 0,9              |
| Mamona       | 0,5 a 1,5            | 43 a 45             | 0,5 a 0,9              |
| Pinhão manso | 2 a 12               | 50 a 52             | 1 a 6                  |
| Soja         | 2 a 3                | 17                  | 0,2 a 0,4              |

**Tabela 4.1 – Características de oleaginosas produzidas no Brasil (SEBRAE, 2010).**

A soja é uma das oleaginosas de maiores potenciais para produção de biodiesel no Brasil. Em 2006 o país produziu 5,5 milhões de toneladas de óleo de soja. Autores que

estudaram a conversão de diversas oleaginosas em biodiesel verificaram que a soja apresentou os melhores rendimentos.

O dendê se destaca devido ao patamar extraordinário de 4.000 toneladas de óleo por hectare, rendimento 7 vezes maior que o da soja. Porém a soja continua com vantagens devido a sua escala.

A mamona e o pinhão manso são oleaginosas muito promissoras para as regiões do sudeste, centro-oeste e nordeste do Brasil por existirem de forma espontânea em solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais.

A semente de mamona possui ainda, como grande diferencial, o alto teor de óleo, em torno de 47%. Porém, o óleo de mamona processado, refinado ou desodorizado, apresenta um preço superior em 50% ao óleo bruto, atendendo ao mercado de lubrificantes e cosméticos. Assim, para a mamona, a alternativa de exportação do óleo para usos não energéticos se torna mais viável.

Já o pinhão manso não possui inscrição no RNC (Registro Nacional de Cultivares). Segundo a lei federal nº 10.711/2003 a produção, o beneficiamento e a comercialização de sementes e de mudas ficam condicionados à prévia inscrição do respectivo cultivar no RNC. Portanto se faz necessária a intervenção do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, já prevista na legislação, artigo 16 do decreto nº 5.153/2004, autorizando a inscrição da espécie e do cultivo no RNC, observado o interesse público e desde que não cause prejuízo à agricultura nacional.

Exemplos de gorduras de animais são sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, e são obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte.

A crescente expansão da produção de carne de frango no Brasil, e a necessidade de produtos de maior qualidade geram maior quantidade de resíduos de gorduras. Um estudo sobre a potencialidade da gordura de frango para a produção de biodiesel revelou que a contribuição da gordura abdominal e da pele do peito de frango é de 12 a 20% da necessidade de matéria prima para a mistura de 2% de biodiesel ao diesel mineral.

O Brasil possui o segundo maior rebanho de gado bovino do mundo, produzindo anualmente centenas de milhares de toneladas de sebo bovino. O preço do sebo é da

ordem de R\$ 1.300 por tonelada no mercado, de acordo com dados da empresa Aboissa Óleos Vegetais. Considerando a sua alta produção e baixo custo de comercialização, o sebo bovino apresenta-se como uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel.

A produção de biodiesel a partir de sebo bovino já é uma realidade no Brasil. O grupo Bertin inaugurou em agosto desse ano a primeira usina do país a processar sebo bovino e certamente a maior do gênero no mundo. Na figura 4.1 podemos ver uma distribuição das matérias-primas do biodiesel pelos estados produtores.

Os óleos residuais de fritura são resultado do processamento de alimentos em lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais e domésticas e indústrias que processam frituras de produtos alimentícios. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras com produção superior a 100 kg/mês revela um valor da oferta brasileira superior a 30.000 toneladas anuais.

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais como frituras. (Biodieselbr, 2010)



Figura 4.1 – Distribuição de matérias-primas por estados produtores. (Biodieselbr, 2010)

Na figura 4.2 podemos visualizar uma distribuição das matérias primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel, segundo dados do Boletim Mensal do Biodiesel publicado em dezembro de 2011 pela ANP.

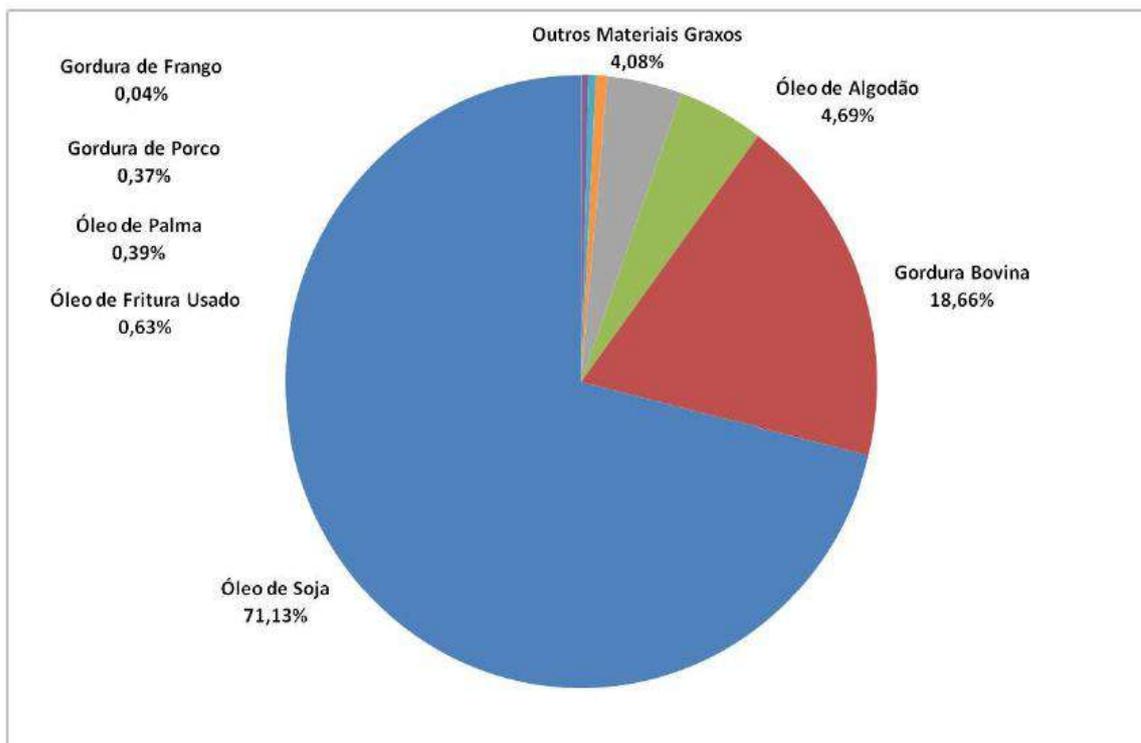


Figura 4.2 – Distribuição de matérias-primas em dezembro de 2011 (ANP).

## 4.2 Catálise

Dois dos principais processos de conversão dos óleos vegetais e gorduras animais em biodiesel são a transesterificação e a hidroesterificação. Quando comparada à transesterificação, a hidroesterificação mostra-se como uma alternativa na produção de biodiesel. Esse processo permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros). Essas matérias-primas são totalmente transformadas em biodiesel independente da acidez e da umidade que possuem.

A transesterificação industrial ocorre por catálise alcalina gerando inevitavelmente sabões, exigindo invariavelmente matérias-primas semi-refinadas (mais caras). Esse problema afeta o rendimento dessas plantas bem como a dificuldade de separação biodiesel/glicerina. Para resolver esse problema, a transesterificação faz uso de grandes quantidades de ácidos para quebra de emulsão, o que gera um custo operacional elevado. Em comparação a hidroesterificação industrial, esta última se torna mais rentável quando feita a avaliação econômica de todo o processo.

| <b>Insumos e Utilidades por t de Biodiesel</b> | <b>Transesterificação</b> | <b>Hidroesterificação</b> |
|--|---------------------------|---------------------------|
| Ácido Fosfórico (kg/t)                         | 1                         | -                         |
| Ácido Cítrico (kg/t)                           | 1                         | -                         |
| Metilato de Sódio (30%) (kg/t)                 | 18                        | -                         |
| Soda Cáustica (kg/t)                           | 6                         | -                         |
| Ácido Clorídrico (kg/t)                        | 8                         | -                         |
| Energia Elétrica (MWh/t)                       | 19,8                      | 40,3                      |
| Vapor (kg/t)                                   | 99                        | 800                       |
| Água de Processo (kg/t)                        | 103                       | 595                       |

**Tabela 4.2 – Comparação de índices técnicos. (Encarnação, 2008)**

A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação.

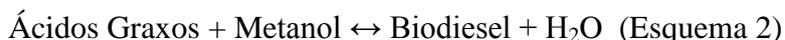
A hidrólise consiste numa reação química entre a gordura (ou óleo) com a água, gerando-se glicerina e ácidos graxos (Esquema 1).

Triglicerídeos + 3 H<sub>2</sub>O ↔ 3 Ácidos Graxos + Glicerol (Esquema 1)

Independente da acidez e da umidade (que é reagente do processo) da matéria-prima, o produto final de hidrólise possui acidez superior a 99%. Portanto, ao invés de diminuir a acidez através de um refino, a hidrólise aumenta propositadamente a acidez da matéria-prima. Além disso, obtém-se uma glicerina muito mais pura que a glicerina advinda da transesterificação.

Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são então esterificados com metanol ou etanol, obtendo-se o metil ou etil éster com elevada pureza. O próprio álcool “neutraliza” a acidez presente. Não existe contato de glicerina (já removida na hidrólise)

com o biodiesel (produzido na esterificação). Apenas água é gerada como sub-produto (Esquema 2).



Essa água retorna para o processo de hidrólise. Isso evita problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triglicerídeos). Gera-se um biodiesel da mais elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes de elevado consumo de compostos químicos. O catalisador utilizado é óxido de nióbio em pó.

As reações de esterificações são facilitadas pelo aumento da temperatura do meio reacional e pela presença do catalisador óxido de nióbio. A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira que a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem: qualidade da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo, tipo e concentração de catalisador.

As matérias-primas utilizadas neste processo devem apresentar um alto teor de ácidos graxos livres, o que é característica principal de muitos resíduos industriais.

| Ácido graxo<br>(carbonos: duplas ligações) | Soja | Mamona | Dendê | Sebo Bovino |
|--|------|--------|-------|-------------|
| Láurico (12:0)                             | -    | -      | 0,1   | -           |
| Mirístico (14:0)                           | 0,1  | -      | 1     | 3,7         |
| Palmítico (16:0)                           | 10,6 | 1,4    | 44,3  | 25,1        |
| Estearico (18:0)                           | 4    | 0,9    | 4,6   | 22,7        |
| Oléico (18:1)                              | 23,3 | 3,8    | 38,7  | 39,8        |
| Ricínoléico (18:1; OH)                     | -    | 88,2   | -     | -           |
| Linoléico (18:2)                           | 53,7 | 4,9    | 10,2  | 2,6         |
| Linolênico (18:3)                          | 7,6  | 0,3    | 0,3   | -           |

Tabela 4.3 – Composição em termos de ácidos graxos de alguns óleos vegetais. (Bessa, 2011)

Se variarmos a razão molar álcool/ácido graxo, isto é, trabalharmos com excesso de álcool, é possível deslocar o equilíbrio, e conseqüentemente aumentar a conversão do éster formado. Por isso, se o álcool utilizado como agente esterificante for hidratado há a possibilidade de favorecer o processo de hidrólise, com o deslocamento do equilíbrio para o sentido dos reagentes. No caso de catálise heterogênea, alguns tipos de catalisadores podem até ser desativados pela água. Neste caso a reação deve acontecer em um meio com baixa quantidade de água ou os produtos serem removidos do meio reacional à medida que forem sendo formados. Esta última alternativa no caso de reator contínuo.

SILVA *et al.* (2005) estudaram o efeito inibidor do teor de água em reações de esterificação na qual a adição de água foi realizada em teores de 5 e 10% (v/v). Como mostra a figura 4.3 abaixo, a adição de água ao sistema reacional provocou um efeito inibidor da reação de esterificação do ácido esteárico. Este fato pode ser explicado em termos do deslocamento do equilíbrio pela adição de água que não favorece a formação do produto esterificado.

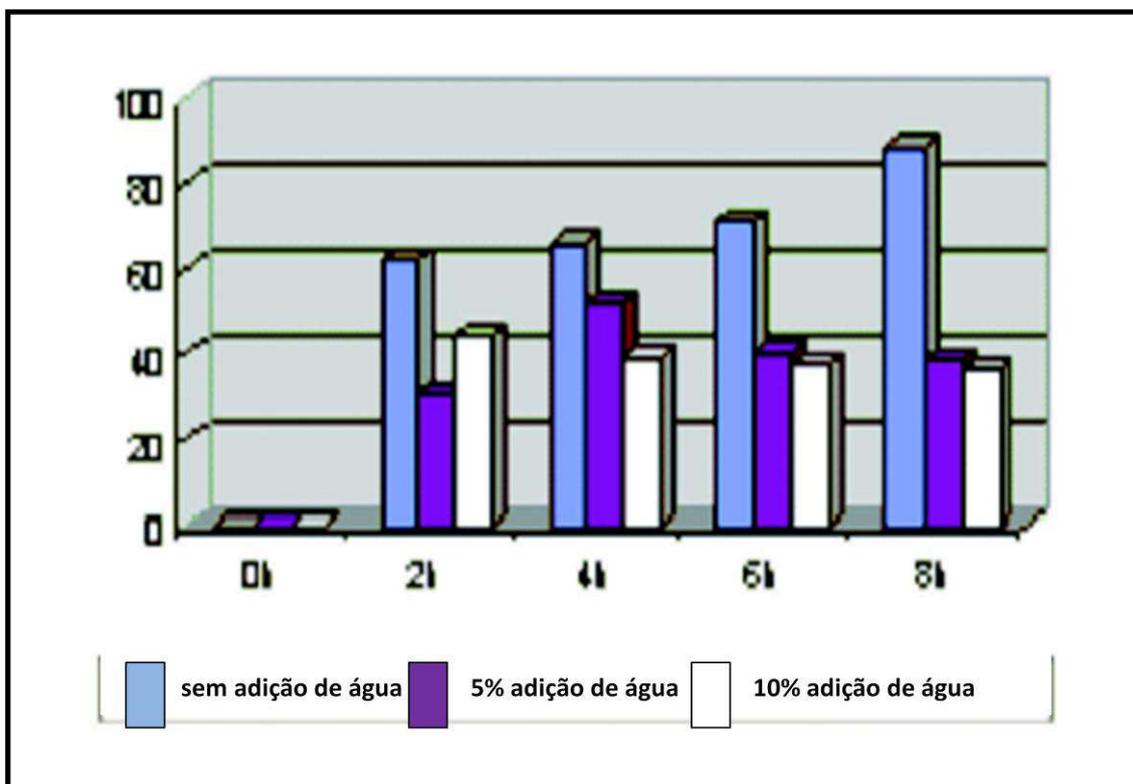


Figura 4.3 – Efeito da porcentagem de água na conversão do ácido esteárico.

GONÇALVES *et al.* (2005) avaliaram o efeito da presença de água no meio reacional do processo de esterificação, a partir de ensaios utilizando etanol comercial hidratado e metanol comercial hidratado, ambos com aproximadamente 4% (p/p) de água. Essas observações foram feitas em reações com e sem catalisador. Como esperado, foi observado que o efeito negativo da água na conversão da reação de esterificação foi proeminente na reação realizada com etanol hidratado. No caso do metanol hidratado apenas se observou um pequeno decréscimo de conversão.

A temperatura e a razão molar álcool/ácido graxo são as variáveis que apresentam grande influência no processo de esterificação. A primeira por estar diretamente relacionada ao grau de agitação e interação molecular, o qual aumenta a probabilidade de choques efetivos entre elas, aumentando assim a probabilidade de formação dos produtos; a segunda por estar relacionada aos reagentes precursores da reação, uma vez que é sabido que ácidos graxos de diferentes estruturas moleculares (por exemplo, saturados e insaturados) quando interagidos com álcoois de diferentes cadeias carbônicas reagem de diferentes formas (GONÇALVES *et al.*, 2007), além de favorecerem o conhecimento do comportamento reacional como um todo, partindo das distinções entre as fases formadas no processo, passando pela interpretação das interações existentes entre reagentes e catalisadores, finalizando com a interpretação das estruturas formadas ao final do processo.

De uma forma geral, a reatividade dos álcoois varia segundo o tipo de álcool em função do processo de desidratação, sendo maior nos alcoóis primários, seguido dos secundários e depois pelos terciários. Álcoois terciários, por exemplo, tem reatividade muito pequena dada à fácil desidratação. Outros problemas encontrados com álcoois estão relacionados com impedimento estérico e a proximidade das hidroxilas. Quanto mais ramificada é a cadeia carbônica e mais perto estiverem as hidroxilas no álcool, o processo será mais lento e com menor limite de esterificação (baixa conversão).

O tipo e quantidade de catalisador influenciam na reação pelo fato do catalisador ser uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, saindo do processo inalterado. Um catalisador muda apenas a velocidade de uma reação; ele não afeta o equilíbrio porque acelera tanto a reação direta como também a reação reversa.

A catálise heterogênea ocorre quando a mistura formada por catalisadores e reagentes é heterogênea. É uma reação que envolve mais que uma fase e usualmente os catalisadores são sólidos e os reagentes são líquidos ou gasosos. Considerando que uma reação catalítica aconteça na interface fluido-sólido, uma área de interface grande pode ser até mesmo essencial para se atingir uma taxa de reação significativa.

Alguns tipos de catalisadores necessitam de superfícies porosas nas quais eles possam ser suportados, outros não necessitam dessas estruturas e podem apresentar potencial ação, mesmo quando utilizados puros (FOGLER, 1992).

Atualmente, os catalisadores heterogêneos vêm se demonstrando promissores substitutos dos catalisadores homogêneos. Os mais utilizados são as zeólitas – X, Y ou Z e o óxido de nióbio -  $Nb_2O_5$ , nas suas formas extrudadas, peletizadas ou em pastilhas. O  $Nb_2O_5$  constitui uma excelente opção em catálise ácida, podendo ser utilizado puro, como suporte, como fase suportada ou associado a outros metais (V, Pt, Mo e W) melhorando a sua seletividade em diversas reações (BRAGA, 2003).

Óxidos de nióbio possuem uma tendência à formação de defeitos estruturais e apresentam propriedades ácidas se calcinado a temperaturas entre 100 e 300°C. Entretanto, mediante tratamento térmico acima de 500°C sítios superficiais tornam-se neutros devido à eliminação de grupos -OH ou à perda da capacidade de absorção de água (CARVALHO, 2004).

A complexidade estrutural do  $Nb_2O_5$  deve-se ao polimorfismo que está relacionado com o método de preparação e com a temperatura de calcinação. Formam-se três fases cristalinas em função do aumento da temperatura. A forma “T”, que se apresenta no sistema ortorrômbico, é encontrada em baixa temperatura (550°C); a forma pseudo-hexagonal é encontrada a 450°C e classificada por Schäffer como a forma “TT”. A basicidade desse material provém do aumento da capacidade de doação de elétrons dos átomos de oxigênio da superfície em decorrência da inserção de sódio (BRAGA, 2003).

A maioria dos catalisadores não mantém a sua atividade por períodos de tempo indefinidos. Estes catalisadores estão sujeitos à *desativação*, que se trata da perda da atividade com o progresso do tempo. Este efeito ocorre freqüentemente por fenômenos de envelhecimento, decorrente de uma gradual mudança da estrutura da superfície cristalina do catalisador, ou por depósitos de materiais estranhos dentro das porções

ativas do catalisador (*envenenamento*). Este efeito pode ser observado em diversas situações, em reações, por exemplo, onde o subproduto da reação se deposita no catalisador à medida que vai sendo formado, diminuindo os sítios de ação do catalisador (FOGLER, 1992).

## 5 BIODIESEL – CONSIDERAÇÕES E PRODUÇÃO

Nesta etapa são descritas e justificadas as considerações levadas em conta para efetivar, a partir de hidroesterificação do óleo de soja com catalisador heterogêneo, a simulação da planta de produção em HYSYS®. Estas, se referem ao fluxograma fornecido pelos orientadores, à seleção de matéria-prima e do catalisador, e aos dados cinéticos.

### 5.1 Produção do Biodiesel

A figura 5.1 apresenta o diagrama de blocos que serviu de base para o projeto para a produção de 1 tonelada/hora.

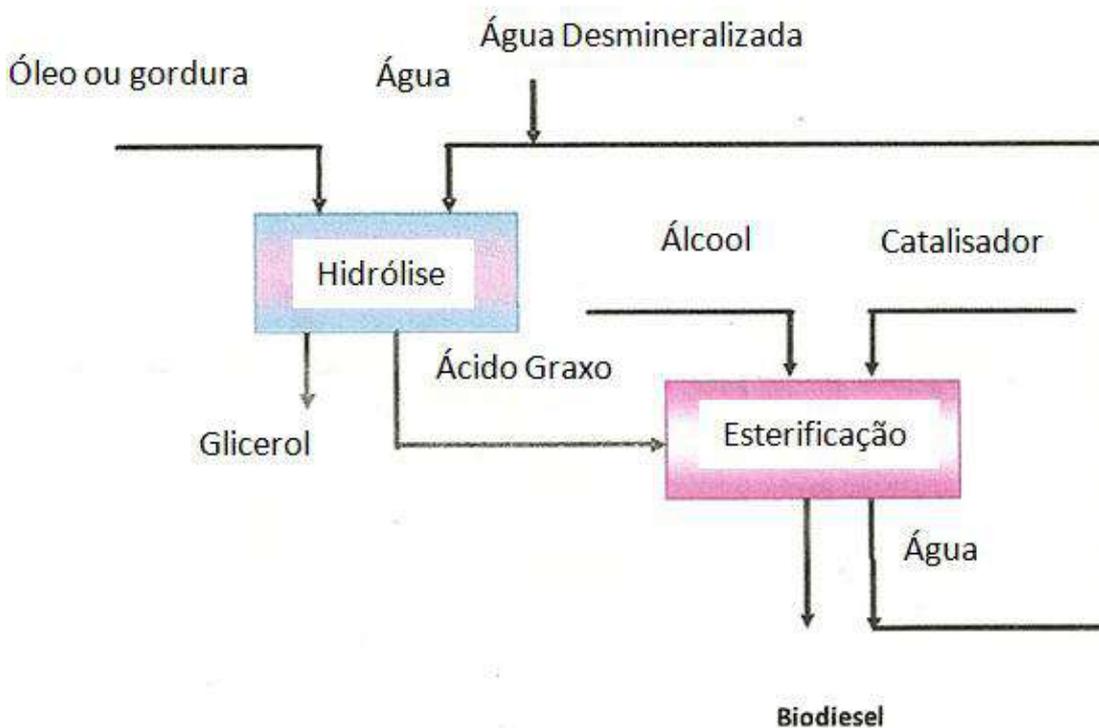


Figura 5.1 – Diagrama de blocos do processo de Hidroesterificação. (ARANDA, 2009)

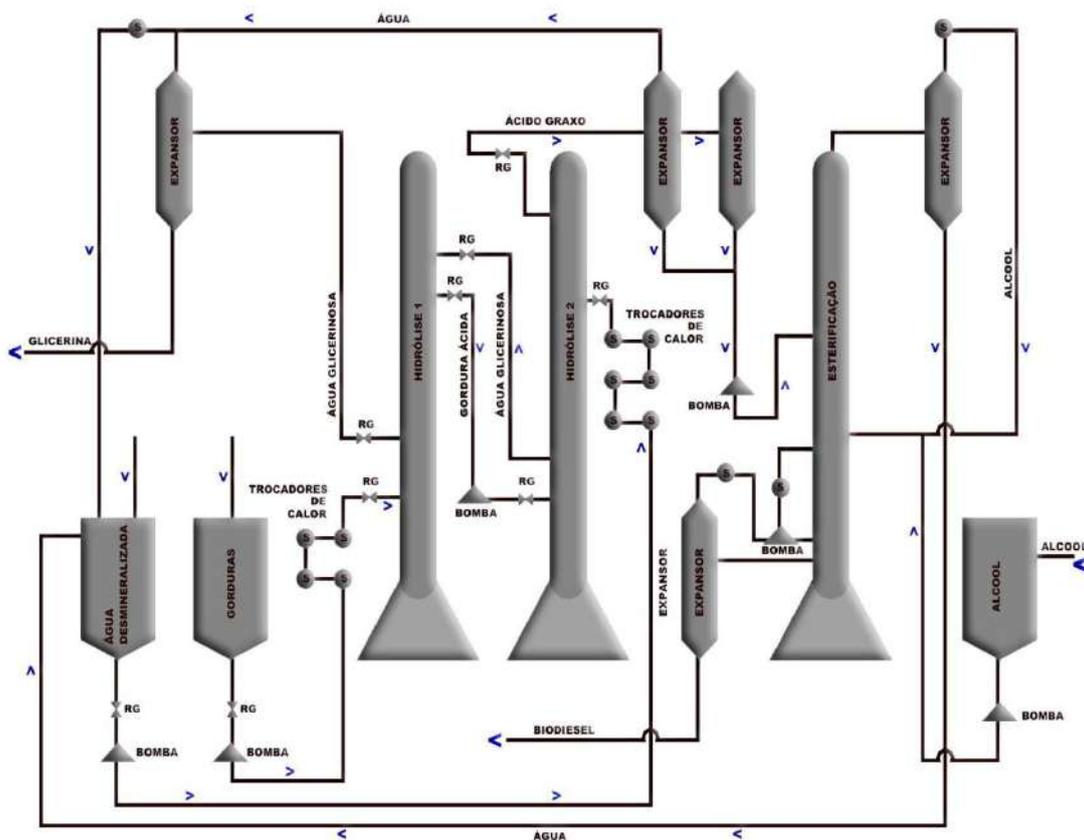


Figura 5.2 – Fluxograma preliminar simplificado do processo de Hidroesterificação. (ARANDA, 2009)

No projeto conceitual a produção se dá em batelada a partir da hidroesterificação do óleo de soja, fazendo uso de metanol e do catalisador óxido de níbio em pó da CBMM (HY-340).

Na primeira etapa que corresponde à hidrólise, o óleo aquecido previamente até uma temperatura de aproximadamente 300°C entra em contato na primeira coluna de destilação reativa com água glicerínosa, vinda de processo, aumentando a acidez do óleo. Na segunda coluna de destilação reativa usada na etapa de hidrólise, o óleo ácido reage com água desmineralizada completando a formação dos ácidos graxos. A água glicerínosa após passar pela coluna de Hidrólise 1 segue para um expansor onde a água presente nessa corrente é removida e reutilizada no processo e a glicerina transferida para o tanque pulmão de glicerina.

O ácido graxo proveniente da coluna de Hidrólise 2 é concentrado, havendo então mais reciclo de água. Este ácido segue para a coluna de esterificação onde entra em contato

com o metanol e com o catalisador (óxido de nióbio em pó). Na própria coluna de destilação reativa ocorre a separação de fases, na qual o metanol não reagido sai em fase vapor juntamente com água no topo da coluna. Em seguida esse metanol é separado da água por meio de destilação para que retorne ao processo. Do fundo da coluna sai o biodiesel, que também passa por um expensor para ser concentrado e enviado ao tanque pulmão de biodiesel.

## **5.2 Escolha das Matérias-Primas e do Catalisador**

Para a produção de biodiesel, existem diversas opções de matérias-primas. Além disso, há também a necessidade de definir o álcool a ser utilizado, normalmente metanol ou etanol, e, por fim, o catalisador.

Atualmente, para o suprimento de uma eventual demanda de óleos voltados para a produção de biocombustíveis, o óleo de soja é a opção mais imediata, pois já existe uma infraestrutura instalada para a sua produção nos volumes exigidos para a implementação do B5 na matriz energética nacional. A soja é uma importante matéria-prima no esforço de produção de biodiesel, uma vez que quase 90% da produção de óleo no Brasil provem dessa leguminosa. Dessa forma, o óleo de soja foi o escolhido como matéria-prima para a reação de hidroesterificação.

Já a escolha do álcool se restringiu basicamente a duas opções: metanol e etanol.

As vantagens da produção de biodiesel pela rota metílica incluem, dentre outras: menor consumo na reação; maior reatividade; menor consumo de utilidades no processo (vapor e eletricidade); menor dimensão da planta industrial para mesma produtividade industrial. Já as desvantagens da utilização do metanol incluem, dentre outras: é produzido tradicionalmente através de gás natural fóssil; é bastante tóxico; maior risco de incêndios; logística controlada pelo Governo Federal; pequena capacidade produtiva brasileira de produção.

As vantagens da utilização de etanol incluem, dentre outras: produção brasileira em larga escala já consolidada; biodiesel produzido com maior índice de cetano e lubricidade; produção de biodiesel 100% renovável (se etanol for produzido de biomassa); maior economia de divisas para o país; menor toxicidade em relação ao

metanol; menor risco de incêndios em relação ao metanol. Já as desvantagens da rota etílica incluem, dentre outras: os ésteres etílicos produzidos têm maior afinidade pela glicerina, tornando a separação mais difícil; maiores gastos de investimento e operacionais com recuperação do etanol (azeotropia com água); maior dimensão da planta industrial para mesma capacidade produtiva; custos de produção em geral maiores do que os da rota metílica.

Assim sendo, para o desenvolvimento de uma planta de produção de biodiesel, a escolha do álcool deve ser feita de forma a minimizar os custos de produção e maximizar o rendimento de biodiesel. Para este trabalho, o metanol foi escolhido como o álcool a ser utilizado no processo. Tal escolha foi realizada, não só pelas vantagens apresentadas, mas principalmente pela utilização do metanol no projeto conceitual, fornecido pelos orientadores, de produção de biodiesel utilizado neste trabalho.

Por último, vem a escolha do catalisador. Normalmente, este é utilizado em pequenas proporções, sendo adicionado ao sistema na coluna de esterificação. Ele retorna ao processo ao final da reação, quando é realizada a secagem da água proveniente da reação de esterificação.

Foi dada preferência aos catalisadores heterogêneos, especificamente ao óxido de nióbio -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que pode ser utilizado puro, como suporte, como fase suportada ou associado a outros metais de forma a melhorar sua seletividade.

### **5.3 Dados Cinéticos**

A cinética das reações de hidrólise dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos foi embasada nos resultados experimentais obtidos por Lima (2007).

Deste modo, as constantes de velocidade cinética foram: 0,0860 L/(mol\*s) e 0,0235 L/(mol\*s), para a reação de hidrólise ( $T=300^\circ\text{C}$ ) e esterificação ( $T=175^\circ\text{C}$ ), respectivamente. Vale lembrar que foi considerada cinética reacional de segunda ordem, tanto para a hidrólise quanto para a esterificação (primeira ordem em relação ao óleo e primeira ordem em relação à água, para a hidrólise; e primeira ordem em relação ao ácido graxo e primeira ordem em relação ao metanol, para a esterificação). A reversibilidade das reações foi ignorada no trabalho, devido a falta de dados.

## 5.4 Equilíbrio de Fases

### 5.4.1 Teoria

O estado de equilíbrio é definido como aquele em que as forças motrizes (ou potenciais) capazes de gerar mudanças são nulas, ou seja, um sistema em equilíbrio apresenta todas suas forças perfeitamente equilibradas.

Em processos industriais, os potenciais significantes são de três tipos: térmico, mecânico e químico. Os dois primeiros são bem conhecidos e surgem em função das diferenças de temperatura e pressão entre as fases do sistema, ocasionando fluxo de calor e processos de compressão e expansão. Já o potencial químico é responsável pelo trabalho exigido pelo transporte de massa entre as fases do sistema.

Os equilíbrios térmico e mecânico de um sistema podem ser assegurados quando a temperatura e a pressão de cada uma de suas fases forem idênticas. Já o equilíbrio químico exige a igualdade de potenciais químicos para todos os componentes entre as diferentes fases do sistema.

Muitos pares de líquidos puros, quando misturados em certas faixas de composições, se dividem em duas fases de composições distintas. Caso estas fases estejam em equilíbrio termodinâmico, se fala em equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Então, para solucionar o ELL, deve-se calcular os coeficientes de atividade de todos os componentes entre as fases. Isto se faz a partir do cálculo da energia livre de Gibbs parcial molar de excesso dos componentes nas fases em equilíbrio, através de modelos. Estes modelos nos fornecem expressões para os coeficientes de atividade, como função da temperatura, pressão e composição das fases em equilíbrio.

Os modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade consistem de expressões algébricas com parâmetros que podem ser obtidos a partir da regressão de dados experimentais em função das frações molares dos componentes e temperatura do sistema.

Existem diversos modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, como a equação de Redlich/Kister, as equações de Margules e as equações de Van Laar, de tratamento generalista a partir de funções racionais. Estes modelos oferecem grande

flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, mas falham ao admitir uma base racional para sistemas multicomponentes.

Diferentemente dos modelos acima citados, os modelos de composição local são fundamentados na termodinâmica molecular e admitem que, em uma solução líquida, as composições locais, diferentes da composição global, são responsáveis pelas orientações moleculares não aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (Smith et al, 2000).

Este conceito de não-randomicidade de misturas está presente em modelos como a equação de Wilson, a equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (1968) e a equação UNIQUAC (Universal Quase-Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975). Estas equações representam muito bem as propriedades de misturas fortemente não-ideais, o que não é observado nas equações clássicas, apresentam dependência com a temperatura e são facilmente estendidas para misturas multicomponentes utilizando apenas componentes de interação binários (Smith et al, 2000).

Um desenvolvimento posterior significativo, baseado na equação UNIQUAC, é o método UNIFAC, no qual os coeficientes de atividade são calculados a partir de contribuição de grupos estruturais das moléculas da solução.

Neste trabalho, o modelo termodinâmico adotado para a predição do equilíbrio de fases e cálculo do coeficiente de atividade foi o UNIQUAC.

#### ***5.4.2 O Modelo UNIQUAC***

A equação do modelo UNIQUAC consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes; e uma parte residual, que leva em conta as interações moleculares responsáveis pela entalpia da mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição, tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados dos componentes puros; enquanto a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde surgem os parâmetros ajustáveis, para cada par de componentes (parâmetros binários).

A expressão do modelo UNIQUAC é:

$$\ln y_i = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 0,5q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + L_i - \left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) \sum_j L_j x_j + q_i \left(1 - \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - q_i \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}}\right)$$

$$L_i = 0,5Z(r_j - q_j) - r_j + 1$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp\left[-\frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}\right]$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2,5 \cdot 10^9}$$

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15,17}$$

Em que:

Z: número de coordenação, igual a 10;  $q_i$ : parâmetro da estrutura molecular dependente do tamanho do componente;  $r_i$ : parâmetro da estrutura molecular dependente do volume da molécula;  $A_{wi}$ : área de Van der Waals;  $V_{wi}$ : volume de Van der Waals;  $a_{ij}$ : parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, independente da temperatura [cal/gmol];  $b_{ij}$ : parâmetro energético de interação entre os componentes i e j, dependente da temperatura [cal/gmol K].

O modelo UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares ou não, incluindo sistemas parcialmente miscíveis.

De acordo com os resultados de Lee et al. (2010) para predição de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários conclui-se ser o modelo UNIQUAC o mais adequado. O ternário água/metanol/oleato de metila na temperatura de 298,2 K, conforme obtido por Lee, está apresentado abaixo.

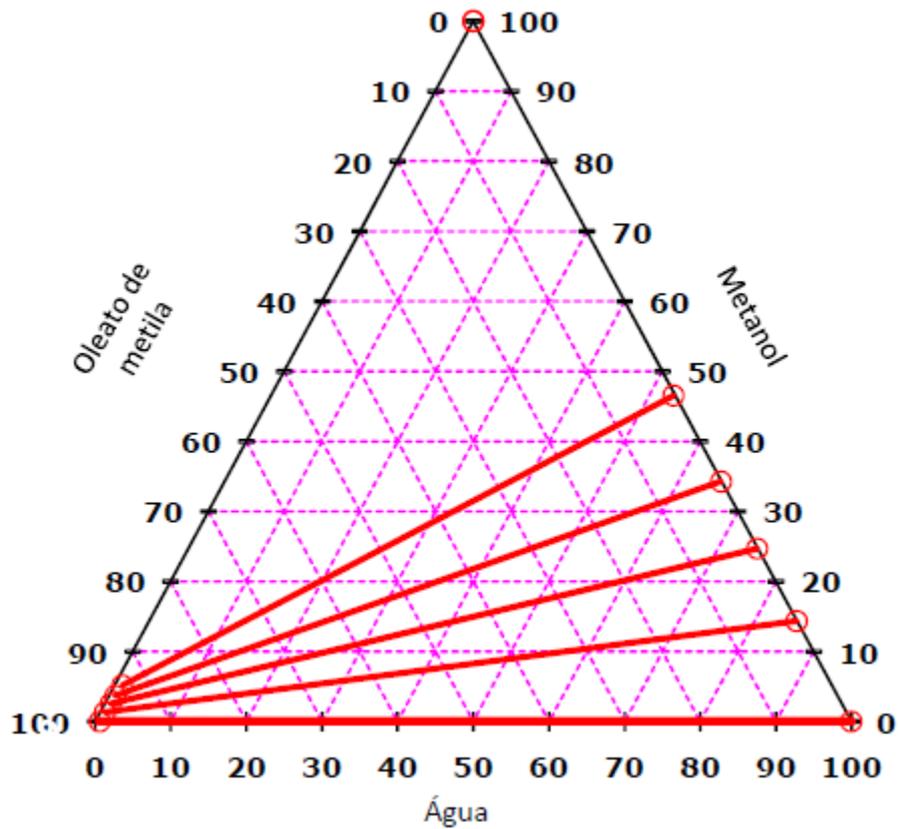


Figura 5.3 – Diagrama Ternário água/metanol/oleato de etila a 298,2K (Lee, 2010).

Conclui-se que o metanol se distribui favoravelmente na fase aquosa, deixando o biodiesel com apenas uma pequena quantidade de metanol residual. Além disto, a análise do ternário água/metanol/oleato de metila (Figura 5.3) sugere que a água é uma boa escolha de solvente capaz de realizar a separação inicial do metanol do biodiesel, já que o metanol se distribui de maneira muito mais pronunciada na água do que no biodiesel.

## 6 SIMULAÇÃO DA PLANTA

As simulações foram realizadas no Aspen HYSYS®, que possui uma excelente base termodinâmica e amplo banco de dados. Para a planta foi adotada uma capacidade produtiva de, aproximadamente, 998 kg/h de biodiesel utilizando uma vazão mássica de óleo de soja e de metanol, respectivamente, de 1100 kg/h e 171,9 kg/h. A vazão de óleo utilizada foi baseada no valor sugerido pelo projeto conceitual.

### 6.1 Matéria-Prima e Catalisador

O óleo de soja precisou ser inserido no programa, como componente do sistema por não constar no banco de dados do HYSYS®. Tal óleo é constituído por triglicerídeos provenientes de diversos ácidos graxos (Tabela 4.3). Logo, a sua inserção deveria ter sido dada por meio destes triglicerídeos. Porém, isto aumentaria, em muito, a dificuldade de simulação da planta. Então, como uma aproximação, foi considerado como óleo de soja o triglicerídeo de maior concentração, que seria a Trilinoleína. Porém, por falta de dados deste triglicerídeo, foi escolhida a de segunda maior concentração, a Trioleína.

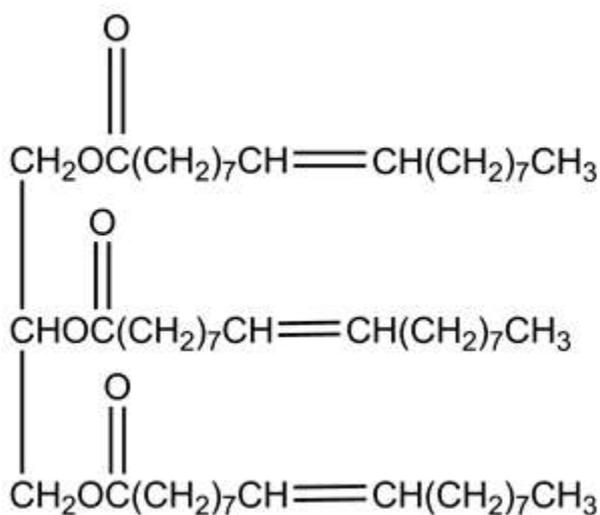


Figura 6.1 – Estrutura molecular da trioleína.

A trioleína foi inserida no simulador pelo método de contribuição de grupos UNIFAC, tendo seus grupos funcionais sido distribuídos conforme a tabela abaixo.

| Trioleína           | Número de grupos |
|---------------------|------------------|
| CH <sub>3</sub>     | 3                |
| CH <sub>2</sub>     | 41               |
| CH                  | 1                |
| CH <sub>2</sub> COO | 3                |
| CH=CH               | 3                |

**Tabela 6.1 – Distribuição de grupos da trioleína pelo método UNIFAC.**

Os dados de propriedades físicas da trioleína foram inseridos no programa, tendo sido obtidos de Lim et al. (2003).

| T <sub>b</sub> (K) | T <sub>c</sub> (K) | P <sub>c</sub> (kPa) | ω      |
|--------------------|--------------------|----------------------|--------|
| 879,92             | 954,10             | 360,15               | 1,8004 |

**Tabela 6.2 – Propriedades físicas estimadas da trioleína (Lim, 2003).**

O catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não foi inserido nas simulações por não alterar, de maneira significativa, o equilíbrio de fases do sistema.

## **6.2 A simulação**

No fluxograma preliminar, devido a dificuldades na simulação das colunas reativas, estas foram substituídas por reatores CSTR seguidos de vasos separadores. Tal modificação também tornou necessária a introdução de uma etapa de lavagem do biodiesel, que não estava proposta no projeto preliminar.

A configuração da planta simulada de produção do biodiesel encontra-se no final do trabalho, no Apêndice A2. Nos trocadores de calor utiliza-se óleo térmico como fonte quente, e água como fonte fria. Tais correntes foram nomeadas por letras.

Abaixo, são descritas as diversas etapas da planta de produção do biodiesel.

### ***6.2.1 Hidrólise***

A corrente 1 (óleo de soja), nas condições ambientes de temperatura e pressão, passa pela bomba P-100 e atinge a pressão de 55 bar. Depois, é aquecida até 209°C no trocador E-100 seguindo para o misturador MIX-100 onde é misturado à corrente de reciclo 24 que contém água e glicerina. Esta corrente foi mantida, pois no projeto original era previsto o uso de dois reatores de hidrólise, e a reação que ocorria no primeiro reator utilizava uma corrente de água glicerínica advinda do segundo reator. Essa corrente de água glicerínica contém proporção água/glicerol 1:1 em massa.

A corrente de saída do misturador segue para o reator de hidrólise CSTR-100. Durante a reação a temperatura do meio se eleva para 264,2°C. Portanto, é necessário que a reação ocorra sob alta pressão (P=55 bar) para impedir a vaporização da água. A conversão do óleo de soja em ácido graxo no reator atinge o valor de 99,98%. Por isso, não se fez necessária uma introdução de um segundo reator de hidrólise. Em seguida, a corrente de saída do reator de hidrólise passa pela válvula VLV-100 onde sofre uma queda de pressão de 45 bar com o intuito de vaporizar a água presente na corrente. A corrente 6 segue para o vaso de separação V-100, de onde saem a corrente 8 (por cima), pobre em ácido graxo, e a corrente 7 (por baixo), rica em ácido graxo.

A corrente 8 sofre uma redução de pressão seguida de redução da temperatura para que a glicerina, nela presente, possa ser separada no vaso V-102. Assim, é obtida a corrente 26, na parte inferior do vaso, com concentração mássica de glicerina 50%. A corrente

27, saída superior do vaso V-102, que é rica em água, é resfriada (E-113) para voltar ao estado líquido e, em seguida, bombeada para voltar à pressão ambiente e, posteriormente, aquecida em E-114 até 90°C para ser reciclada ao processo (corrente 53).

O projeto preliminar previa que a corrente 7 se juntasse a uma corrente com água e seguisse para um segundo reator de hidrólise para que fosse terminada a conversão do óleo em ácido graxo. Porém, como a conversão atinge valores muito elevados no primeiro reator, o segundo foi abolido. Ainda assim, a sequência lógica do processo antigo foi mantida, em que a corrente 7 é lavada no MIX-102 a temperaturas entre (70 – 90 °C) com a corrente 15, proveniente da mistura das correntes: 53 (corrente de reciclo da água em excesso que não foi reagida na reação de hidrólise no reator CSTR-100), da corrente 11 (corrente de reciclo de água proveniente da coluna de destilação T-100 da mistura metanol/água) e da corrente 10 (corrente contendo água pura).

A corrente que sai do misturador MIX-102 vai para o vaso separador V-101. A corrente 20, composta por água e glicerina, em igual proporção, é reciclada ao processo se ligando à corrente 3 pelo misturador MIX-100. A corrente 19, agora concentrada em 90% (base mássica), de ácido graxo segue para o processo de esterificação.

### **6.2.2 Esterificação**

A corrente 19 segue para o misturador MIX-103, ao final é também adicionada a corrente 30 que contém o metanol para a reação de esterificação. Esse metanol é proveniente do misturador MIX-104, que promove a mistura das correntes 49 (metanol puro) e 48 (metanol que é reciclado ao processo). A corrente de saída do MIX-103 vai para o reator de esterificação CSTR-101. A temperatura do meio reacional é 151,4°C e, portanto, a reação deve ocorrer sob alta pressão (P=20 bar) para que os reagentes não vaporizem. A conversão da reação do ácido graxo com metanol é de 99,89%.

A corrente 34 de saída do reator CSTR-101 segue para o vaso separador V-103. A corrente 37 de saída deste vaso, contendo água e metanol, é direcionada a uma etapa de recuperação do álcool não reagido, enquanto a corrente 36, contendo biodiesel, é levada a um outro vaso de “flash” (V-104) para ser ainda mais concentrada. Foi constatado que a composição da corrente 38 deste último vaso (V-104) não atendia às normas da ANP

(Apêndice A1), sendo suas concentrações de glicerina, água e metanol acima das permitidas. Sendo assim tornou-se necessária uma etapa de lavagem.

### ***6.2.3 Recuperação de Metanol***

A corrente 37, que sai do vaso separador V-103, contém uma grande quantidade de metanol não reagido. Tal corrente é enviada a uma coluna de destilação (T-100) com 14 pratos, dotada de condensador e refeedor operando a uma pressão de cerca de 10 bar. A corrente 43, de saída do condensador da coluna, segue para o misturador MIX-105 onde a ela é adicionada à corrente 47 que, por sua vez, provém do vaso V-104 e contém uma quantidade significativa de metanol não reagido. A corrente 48 possuindo metanol reciclado é enviada ao misturador MIX-104.

### ***6.2.4 Lavagem do Biodiesel***

Como a corrente 38 encontra-se com a concentração de glicerina muito elevada, ela segue para a etapa de lavagem. Esta lavagem é feita no separador trifásico V-105 (tanque de lavagem e decantação) com água.

A corrente 54, contendo a água de lavagem, é misturada à corrente 45 contendo o biodiesel bruto no MIX-108. A corrente de saída desse misturador segue para o tanque de lavagem e decantação onde o processo ocorre a uma temperatura de aproximadamente 80°C. Após a etapa de purificação do biodiesel, a corrente 56 que sai do fundo do tanque contém a água de lavagem juntamente com a glicerina e o metanol removidos do biodiesel bruto. A corrente 57 de biodiesel lavado ainda passa por dois vasos de flash consecutivos onde ela é secada, chegando a um teor final de 99,6% de éster. A corrente final de biodiesel (64) vai para tanque de estocagem de produto final.

## **6.3 Especificação das Variáveis de Processo**

Para a simulação da planta, foram especificadas as seguintes variáveis:

- para a reação de hidrólise: os efeitos da razão molar água/óleo, temperatura e dimensionamento do reator sobre a conversão da reação;
- para a reação de esterificação: os efeitos da razão molar metanol/ácido graxo, temperatura e dimensionamento do reator sobre a conversão da reação;
- para a recuperação do metanol não reagido: o dimensionamento da coluna de destilação;
- para a composição final do biodiesel purificado: a vazão de água de lavagem.

### ***6.3.1 Razão Molar na Entrada dos Reatores***

#### ***6.3.1.1 Hidrólise***

A reação deve ocorrer com excesso de água para que o equilíbrio seja deslocado para a formação do ácido graxo. A razão molar adotada para água/óleo foi de aproximadamente 5:1, embasado em estudos feitos por Lima (2007), na qual a conversão para a hidrólise do óleo se mostrava bem satisfatória.

#### ***6.3.1.2 Esterificação***

A reação deve ocorrer com excesso de metanol para que o equilíbrio seja deslocado para a formação do éster. A razão molar adotada para metanol/ácido graxo foi de aproximadamente 3:1, embasado em estudos feitos por Lima (2007), na qual a conversão para a esterificação do ácido graxo, nesta proporção, se mostrava bem satisfatória.

### ***6.3.2 Temperatura de Reação***

#### ***6.3.2.1 Hidrólise***

Com base ainda em Lima (2007), foi possível afirmar que a temperatura na qual seriam obtidas as melhores conversões estaria entre 250°C e 270°C. Portanto, foi adotada uma temperatura de operação nessa faixa, dentro do reator de hidrólise. Para tanto, era

necessário também que os reagentes estivessem sobre alta pressão, cerca de 55 bar, para que as fases permanecessem no estado líquido.

### 6.3.2.2 Esterificação

O mesmo raciocínio foi aplicado ao reator de esterificação, que também segundo estudos feitos por Lima (2007), devia operar a temperaturas próximas de 200°C. Porém, foi obtida alta conversão a uma temperatura mais baixa, 150°C, com os reagentes sobre alta pressão, cerca de 20 bar, para permanecerem no estado líquido.

### 6.3.3 Dimensionamento dos Reatores

#### 6.3.3.1 Hidrólise

Para verificar o efeito do dimensionamento do reator de hidrólise sobre a conversão do óleo, o seu volume foi alterado no programa HYSYS® e observada a variação da conversão. (Figura 6.2)

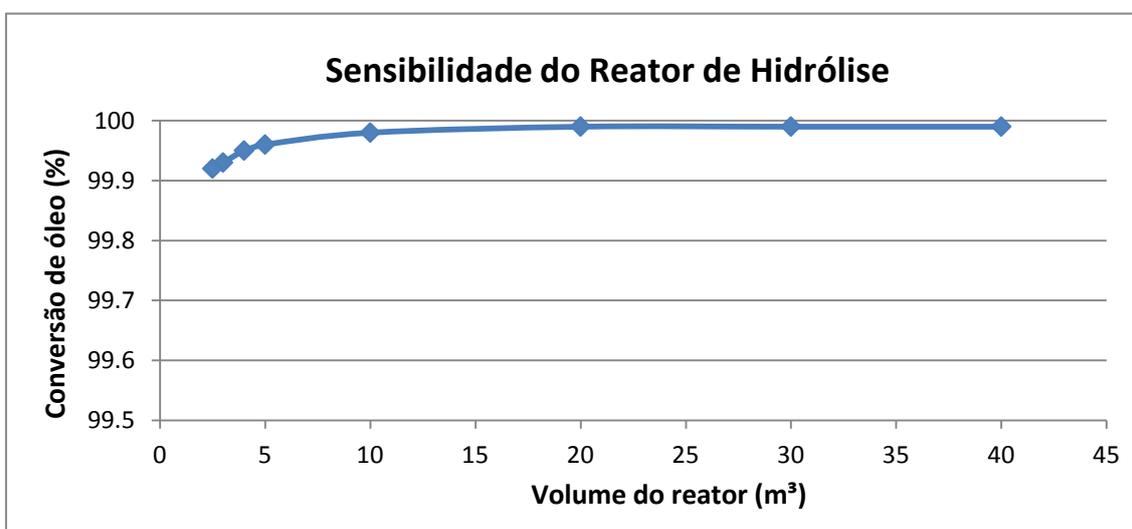


Figura 6.2 – Conversão do óleo em função do volume do reator de hidrólise.

A conversão de equilíbrio da reação encontra-se muito próxima de 100 %. O valor obtido pelo programa foi 99,99 % para um volume de 20 m³. Porém, como a conversão se mantém constante a partir de determinada faixa, foi considerado um volume de 10 m³ para o reator de hidrólise, o que nos dá uma conversão de 99,98 %.

### 6.3.3.2 Esterificação

O mesmo procedimento foi adotado para o reator de esterificação. (Figura 6.3)

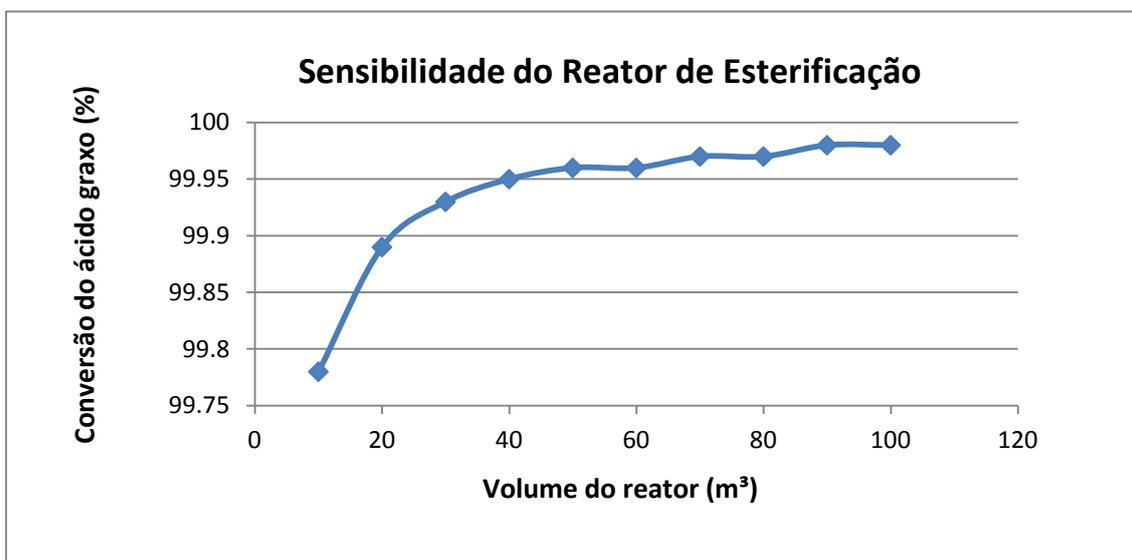


Figura 6.3 – Conversão do ácido graxo em função do volume do reator de esterificação.

A conversão de equilíbrio encontra-se próxima de 99,95 %. Porém, para uma conversão a nesse patamar, seria necessário um reator de 40 m<sup>3</sup>. No entanto, para uma conversão de aproximadamente 99,9 %, um reator de 20 m<sup>3</sup> é suficiente. E como para conversões maiores o tamanho do reator deve ser muito superior, considerou-se o reator de 20 m<sup>3</sup> suficiente para atender às necessidades da planta.

### 6.3.4 Dimensionamento da Coluna de Destilação

Baseando-se nos resultados encontrados no estudo feito por BESSA *et al.* (2011) para uma coluna de destilação da mistura água/metanol, foi dado um valor inicial de 13 pratos teóricos e razão de refluxo igual a 10. Após sucessivas tentativas, a partir de 14 pratos, o valor de recuperação de metanol ficava praticamente constante. Então decidiu-se escolher uma coluna com 14 pratos. Para esta coluna, observou-se que a recuperação não aumentava significativamente para valores da razão de refluxo superiores a 19. A recuperação de metanol obtida com uma razão de refluxo igual a 19 e 14 pratos, foi de aproximadamente 0,998, tendo sido considerada satisfatória.

### 6.3.5 Vazão de Água de Lavagem

A vazão da água de lavagem no separador trifásico (tanque de lavagem e decantação) foi determinada de modo que a composição do biodiesel purificado atendessem às normas da ANP (Apêndice A1). A maior dificuldade estava em permanecer abaixo do teor máximo de glicerina permitida pela Agência: 0,25% em massa.

Para tanto, foram realizados testes variando a vazão da água de lavagem até que se atingisse os teores desejados para a composição do biodiesel.

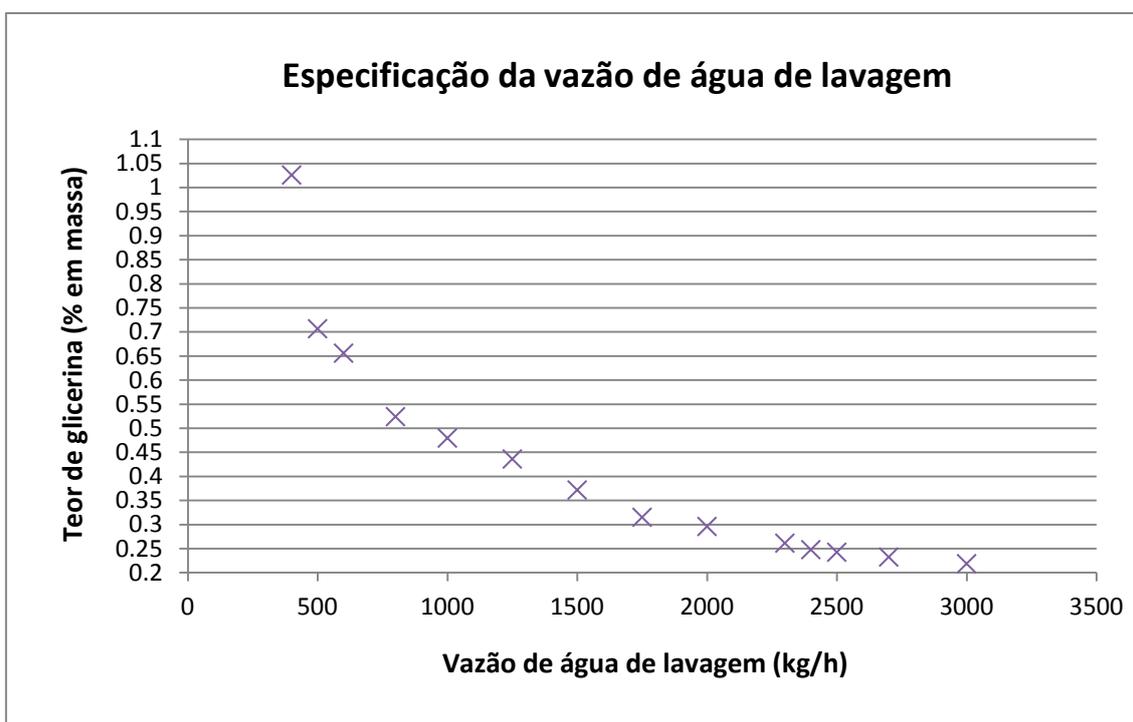


Figura 6.4 – Análise da vazão de água de lavagem.

Analisando a distribuição dos pontos na figura 6.4 pode-se observar que, a partir de uma vazão de água para lavagem de 2400 kg/h, o teor de glicerina já se encontra abaixo de 0,25 % em massa. Portanto tal valor foi adotado no trabalho.

Abaixo são apresentadas as tabelas 6.3 a 6.13 listando as correntes do processo.

Tabela 6.3 – Propriedades correntes do processo (parte 1).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        |
| T(°C)                | 25,0     | 29,7     | 209,2    | 206,0    | 264,2    | 250,5    |
| P(kPa)               | 100,0    | 5500,0   | 5500,0   | 5500,0   | 5500,0   | 1000,0   |
| Vazão Mássica (kg/h) | 1100,0   | 1100,0   | 1100,0   | 1396,0   | 1396,0   | 1396,0   |
| Vazão Molar (kmol/h) | 1,242    | 1,242    | 1,242    | 9,658    | 9,658    | 9,658    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | -        | -        | -        | 0,000003 | 0,000003 | 0,000003 |
| Trioleína            | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,128636 | 0,000013 | 0,000013 |
| Água                 | -        | -        | -        | 0,713929 | 0,328060 | 0,328060 |
| Metanol              | -        | -        | -        | 0,000054 | 0,000054 | 0,000054 |
| Glicerol             | -        | -        | -        | 0,139915 | 0,268538 | 0,268538 |
| Ácido Graxo          | -        | -        | -        | 0,017463 | 0,403332 | 0,403332 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | -        | -        | -        | 0,000007 | 0,000007 | 0,000007 |
| Trioleína            | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,787775 | 0,000079 | 0,000079 |
| Água                 | -        | -        | -        | 0,088956 | 0,040877 | 0,040877 |
| Metanol              | -        | -        | -        | 0,000012 | 0,000012 | 0,000012 |
| Glicerol             | -        | -        | -        | 0,089122 | 0,171050 | 0,171050 |
| Ácido Graxo          | -        | -        | -        | 0,034118 | 0,787975 | 0,787975 |

Tabela 6.4 – Propriedades correntes do processo (parte 2).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       | 12       |
| T(°C)                | 259,2    | 259,2    | 250,1    | 90,0     | 90,1     | 90,1     |
| P(kPa)               | 1000,0   | 1000,0   | 5500,0   | 100,0    | 100,0    | 100,0    |
| Vazão Mássica (kg/h) | 1356,0   | 40,61    | 40,61    | 8,707    | 65,2     | 103,1    |
| Vazão Molar (kmol/h) | 7,758    | 1,900    | 1,900    | 0,4833   | 3,597    | 5,702    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000004 | *        | *        | -        | 0,000114 | 0,000072 |
| Trioleína            | 0,000016 | *        | *        | -        | *        | *        |
| Água                 | 0,172474 | 0,963465 | 0,963465 | 1,000000 | 0,998724 | 0,999130 |
| Metanol              | 0,000027 | 0,000161 | 0,000161 | -        | 0,000165 | 0,000156 |
| Glicerol             | 0,326240 | 0,032886 | 0,032886 | -        | 0,000997 | 0,000642 |
| Ácido Graxo          | 0,501239 | 0,003488 | 0,003488 | -        | *        | 0,000001 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000007 | *        | *        | -        | 0,001867 | 0,001180 |
| Trioleína            | 0,000082 | *        | *        | -        | *        | *        |
| Água                 | 0,017780 | 0,811981 | 0,811981 | 1,000000 | 0,992776 | 0,995263 |
| Metanol              | 0,000005 | 0,000241 | 0,000241 | -        | 0,000293 | 0,000276 |
| Glicerol             | 0,171930 | 0,141682 | 0,141682 | -        | 0,005064 | 0,003269 |
| Ácido Graxo          | 0,810196 | 0,046096 | 0,046096 | -        | *        | 0,000011 |

Tabela 6.5 – Propriedades das correntes do processo (parte 3).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       |
| T(°C)                | 90       | 90,81    | 273,5    | 261,9    | 259,1    | 200,2    |
| P(kPa)               | 100,0    | 5500,0   | 5500,0   | 5500,0   | 5500,0   | 172,5    |
| Vazão Mássica (kg/h) | 103,1    | 103,1    | 103,1    | 1356,0   | 1459,0   | 1459,0   |
| Vazão Molar (kmol/h) | 5,7      | 5,7      | 5,7      | 7,758    | 13,46    | 13,46    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000072 | 0,000072 | 0,000072 | 0,000004 | 0,000033 | 0,000033 |
| Trioleína            | *        | *        | *        | 0,000016 | 0,000009 | 0,000009 |
| Água                 | 0,999190 | 0,999190 | 0,999190 | 0,172474 | 0,522622 | 0,522622 |
| Metanol              | 0,000093 | 0,000093 | 0,000093 | 0,000027 | 0,000055 | 0,000055 |
| Glicerol             | 0,000644 | 0,000644 | 0,000644 | 0,326240 | 0,188337 | 0,188337 |
| Ácido Graxo          | 0,000001 | 0,000001 | 0,000001 | 0,501239 | 0,288944 | 0,288944 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,001180 | 0,001180 | 0,001180 | 0,000007 | 0,000090 | 0,000090 |
| Trioleína            | *        | *        | *        | 0,000082 | 0,000076 | 0,000076 |
| Água                 | 0,995360 | 0,995360 | 0,995360 | 0,017780 | 0,086858 | 0,086858 |
| Metanol              | 0,000165 | 0,000165 | 0,000165 | 0,000005 | 0,000016 | 0,000016 |
| Glicerol             | 0,003280 | 0,003280 | 0,003280 | 0,171930 | 0,160013 | 0,160013 |
| Ácido Graxo          | 0,000015 | 0,000015 | 0,000015 | 0,810196 | 0,752947 | 0,752947 |

Tabela 6.6 – Propriedades das correntes do processo (parte 4).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 19       | 20       | 21       | 22       | 23       | 24       |
| T(°C)                | 253,1    | 253,1    | 42,03    | 43,89    | 198,3    | 198,3    |
| P(kPa)               | 172,5    | 172,5    | 172,5    | 5573,0   | 5573,0   | 5573,0   |
| Vazão Mássica (kg/h) | 1162,0   | 296,3    | 296,3    | 296,3    | 296,3    | 296,3    |
| Vazão Molar (kmol/h) | 5,043    | 8,415    | 8,415    | 8,415    | 8,415    | 8,415    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000081 | 0,000004 | 0,000004 | 0,000004 | 0,000004 | 0,000004 |
| Trioleína            | 0,000025 | *        | *        | *        | *        | *        |
| Água                 | 0,027475 | 0,819318 | 0,819318 | 0,819318 | 0,819318 | 0,819318 |
| Metanol              | *        | 0,000086 | 0,000086 | 0,000086 | 0,000086 | 0,000086 |
| Glicerol             | 0,234699 | 0,160556 | 0,160556 | 0,160556 | 0,160556 | 0,160556 |
| Ácido Graxo          | 0,737720 | 0,020036 | 0,020036 | 0,020036 | 0,020036 | 0,020036 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000104 | 0,000036 | 0,000036 | 0,000036 | 0,000036 | 0,000036 |
| Trioleína            | 0,000095 | *        | *        | *        | *        | *        |
| Água                 | 0,002147 | 0,419202 | 0,419202 | 0,419202 | 0,419202 | 0,419202 |
| Metanol              | *        | 0,000079 | 0,000079 | 0,000079 | 0,000079 | 0,000079 |
| Glicerol             | 0,093758 | 0,419950 | 0,419950 | 0,419950 | 0,419950 | 0,419950 |
| Ácido Graxo          | 0,903896 | 0,160733 | 0,160733 | 0,160733 | 0,160733 | 0,160733 |

Tabela 6.7 – Propriedades das correntes do processo (parte 5).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 25       | 26       | 27       | 28       | 29       | 30       |
| T(°C)                | 89,9     | 89,9     | 89,9     | 251,80   | 200,0    | 50,03    |
| P(kPa)               | 55,0     | 55,0     | 55,0     | 100,0    | 100,0    | 100,0    |
| Vazão Mássica (kg/h) | 40,61    | 11,38    | 29,23    | 1162,0   | 1162,0   | 345,5    |
| Vazão Molar (kmol/h) | 1,900    | 0,2778   | 1,622    | 5,043    | 5,043    | 11,18    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | *        | *        | *        | 0,000081 | 0,000081 | 0,000931 |
| Trioleína            | *        | *        | *        | 0,000025 | 0,000025 | *        |
| Água                 | 0,963465 | 0,751546 | 0,999769 | 0,027475 | 0,027475 | 0,120553 |
| Metanol              | 0,000161 | 0,000041 | 0,000182 | *        | *        | 0,873666 |
| Glicerol             | 0,032886 | 0,224576 | 0,000047 | 0,234699 | 0,234699 | 0,004849 |
| Ácido Graxo          | 0,003488 | 0,023837 | 0,000002 | 0,737720 | 0,737720 | 0,000001 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | *        | *        | *        | 0,000104 | 0,000104 | 0,008935 |
| Trioleína            | *        | *        | *        | 0,000095 | 0,000095 | *        |
| Água                 | 0,811981 | 0,330579 | 0,999400 | 0,002147 | 0,002147 | 0,070311 |
| Metanol              | 0,000241 | 0,000033 | 0,000323 | *        | *        | 0,906292 |
| Glicerol             | 0,141682 | 0,504988 | 0,000239 | 0,093758 | 0,093758 | 0,014458 |
| Ácido Graxo          | 0,046096 | 0,164400 | 0,000038 | 0,903896 | 0,903896 | 0,000004 |

Tabela 6.8 – Propriedades das correntes do processo (parte 6).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 31       | 32       | 33       | 34       | 35       | 36       |
| T(°C)                | 95,38    | 52,65    | 53,73    | 151,4    | 105,2    | 120,0    |
| P(kPa)               | 100,0    | 100,0    | 2000,0   | 2000,0   | 100,0    | 100,0    |
| Vazão Mássica (kg/h) | 1508,0   | 1508,0   | 1508,0   | 1508,0   | 1508,0   | 1304,0   |
| Vazão Molar (kmol/h) | 16,23    | 16,23    | 16,23    | 16,23    | 16,23    | 8,271    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000667 | 0,000667 | 0,000667 | 0,229657 | 0,229657 | 0,450549 |
| Trioleína            | 0,000008 | 0,000008 | 0,000008 | 0,000008 | 0,000008 | 0,000015 |
| Água                 | 0,091629 | 0,091629 | 0,091629 | 0,320619 | 0,320619 | 0,189484 |
| Metanol              | 0,602183 | 0,602183 | 0,602183 | 0,373193 | 0,373193 | 0,210244 |
| Glicerol             | 0,076273 | 0,076273 | 0,076273 | 0,076273 | 0,076273 | 0,149218 |
| Ácido Graxo          | 0,229240 | 0,229240 | 0,229240 | 0,000250 | 0,000250 | 0,000490 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,002127 | 0,002127 | 0,002127 | 0,732746 | 0,732746 | 0,847466 |
| Trioleína            | 0,000074 | 0,000074 | 0,000074 | 0,000074 | 0,000074 | 0,000085 |
| Água                 | 0,017763 | 0,017763 | 0,017763 | 0,062155 | 0,062155 | 0,021655 |
| Metanol              | 0,207636 | 0,207636 | 0,207636 | 0,128677 | 0,128677 | 0,042736 |
| Glicerol             | 0,075590 | 0,075590 | 0,075590 | 0,075588 | 0,075588 | 0,087180 |
| Ácido Graxo          | 0,686910 | 0,686910 | 0,686910 | 0,000760 | 0,000760 | 0,000878 |

Tabela 6.9 – Propriedades das correntes do processo (parte 7).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 37       | 38       | 39       | 40       | 41       | 42       |
| T(°C)                | 120,0    | 184,4    | 184,4    | 33,0     | 33,65    | 124,3    |
| P(kPa)               | 100,0    | 100,0    | 100,0    | 100,0    | 2000,0   | 2000,0   |
| Vazão Mássica (kg/h) | 204,3    | 1225,0   | 78,49    | 204,3    | 204,3    | 204,3    |
| Vazão Molar (kmol/h) | 7,957    | 5,435    | 2,836    | 7,957    | 7,957    | 7,957    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000052 | 0,683653 | 0,003839 | 0,000052 | 0,000052 | 0,000052 |
| Trioleína            | *        | 0,000023 | *        | *        | *        | *        |
| Água                 | 0,456927 | 0,043678 | 0,468901 | 0,456927 | 0,456927 | 0,456927 |
| Metanol              | 0,542571 | 0,055203 | 0,507356 | 0,542571 | 0,542571 | 0,542571 |
| Glicerol             | 0,000450 | 0,216698 | 0,019902 | 0,000450 | 0,000450 | 0,000450 |
| Ácido Graxo          | *        | 0,000745 | 0,000002 | *        | *        | *        |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,000596 | 0,899119 | 0,041133 | 0,000596 | 0,000596 | 0,000596 |
| Trioleína            | *        | 0,000091 | *        | *        | *        | *        |
| Água                 | 0,320628 | 0,003490 | 0,305224 | 0,320628 | 0,320628 | 0,320628 |
| Metanol              | 0,677160 | 0,007846 | 0,587396 | 0,677160 | 0,677160 | 0,677160 |
| Glicerol             | 0,001616 | 0,088521 | 0,066227 | 0,001616 | 0,001616 | 0,001616 |
| Ácido Graxo          | *        | 0,000933 | 0,000020 | *        | *        | *        |

Tabela 6.10 – Propriedades das correntes do processo (parte 8).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 43       | 44       | 45       | 46       | 47       | 48       |
| T(°C)                | 136,90   | 170,4    | 119,7    | 50,1     | 50,1     | 50,12    |
| P(kPa)               | 1000,0   | 1015,0   | 100,0    | 100,0    | 100,0    | 100,0    |
| Vazão Mássica (kg/h) | 95,79    | 65,18    | 1225,0   | 95,79    | 78,49    | 174,3    |
| Vazão Molar (kmol/h) | 3,0      | 3,597    | 5,435    | 3,0      | 2,836    | 5,836    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | *        | 0,000114 | 0,683653 | *        | 0,003839 | 0,001866 |
| Trioleína            | *        | *        | 0,000023 | *        | *        | *        |
| Água                 | 0,008034 | 0,998724 | 0,043678 | 0,008034 | 0,468901 | 0,231989 |
| Metanol              | 0,991966 | 0,000165 | 0,055203 | 0,991966 | 0,507356 | 0,756473 |
| Glicerol             | *        | 0,000997 | 0,216698 | *        | 0,019902 | 0,009671 |
| Ácido Graxo          | *        | *        | 0,000745 | *        | 0,000002 | 0,000001 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | *        | 0,001867 | 0,899119 | *        | 0,041133 | 0,018525 |
| Trioleína            | *        | *        | 0,000091 | *        | *        | *        |
| Água                 | 0,004533 | 0,992776 | 0,003490 | 0,004533 | 0,305224 | 0,139953 |
| Metanol              | 0,995467 | 0,000293 | 0,007846 | 0,995467 | 0,587396 | 0,811687 |
| Glicerol             | *        | 0,005064 | 0,088521 | *        | 0,066227 | 0,029826 |
| Ácido Graxo          | *        | *        | 0,000933 | *        | 0,000020 | 0,000009 |

Tabela 6.11 – Propriedades das correntes do processo (parte 9).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 49       | 50       | 51       | 52       | 53       | 54       |
| T(°C)                | 50,0     | 50,0     | 23,29    | 23,29    | 90,0     | 20,0     |
| P(kPa)               | 100,0    | 100,0    | 55,0     | 100,0    | 100,0    | 100,0    |
| Vazão Mássica (kg/h) | 171,9    | 346,1    | 29,23    | 29,23    | 29,23    | 2400,0   |
| Vazão Molar (kmol/h) | 5,364    | 11,2     | 1,622    | 1,622    | 1,622    | 133,2    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | -        | 0,000972 | *        | *        | *        | -        |
| Trioleína            | -        | *        | *        | *        | *        | -        |
| Água                 | -        | 0,120883 | 0,999769 | 0,999769 | 0,999769 | 1,000000 |
| Metanol              | 1,000000 | 0,873105 | 0,000182 | 0,000182 | 0,000182 | -        |
| Glicerol             | -        | 0,005039 | 0,000047 | 0,000047 | 0,000047 | -        |
| Ácido Graxo          | -        | 0,000001 | 0,000002 | 0,000002 | 0,000002 | -        |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | -        | 0,009327 | *        | *        | *        | -        |
| Trioleína            | -        | *        | *        | *        | *        | -        |
| Água                 | -        | 0,070462 | 0,999400 | 0,999400 | 0,999400 | 1,000000 |
| Metanol              | 1,000000 | 0,905190 | 0,000323 | 0,000323 | 0,000323 | -        |
| Glicerol             | -        | 0,015016 | 0,000239 | 0,000239 | 0,000239 | -        |
| Ácido Graxo          | -        | 0,000005 | 0,000038 | 0,000038 | 0,000038 | -        |

Tabela 6.12 – Propriedades das correntes do processo (parte 10).

| Corrente             |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | 55       | 56       | 57       | 58       | 59       | 60       |
| T(°C)                | 40,92    | 40,92    | 40,92    | 40,93    | 177,9    | 177,9    |
| P(kPa)               | 100,0    | 100,0    | 100,0    | 26,0     | 26,0     | 26,0     |
| Vazão Mássica (kg/h) | 3625,0   | 2357,0   | 1268,0   | 1268,0   | 199,2    | 1069,0   |
| Vazão Molar (kmol/h) | 138,7    | 126,1    | 12,58    | 12,58    | 8,844    | 3,738    |
| Fração Molar         |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,026796 | *        | 0,295302 | 0,295302 | 0,014991 | 0,958529 |
| Trioleína            | 0,000001 | *        | 0,000010 | 0,000010 | *        | 0,000034 |
| Água                 | 0,962516 | 0,989420 | 0,692939 | 0,692939 | 0,972957 | 0,030405 |
| Metanol              | 0,002164 | 0,001718 | 0,006626 | 0,006626 | 0,009284 | 0,000339 |
| Glicerol             | 0,008494 | 0,008862 | 0,004801 | 0,004801 | 0,002759 | 0,009630 |
| Ácido Graxo          | 0,000029 | *        | 0,000322 | 0,000322 | 0,000009 | 0,001063 |
| Fração Mássica       |          |          |          |          |          |          |
| Oleato de Metila     | 0,303879 | *        | 0,868669 | 0,868669 | 0,197317 | 0,993792 |
| Trioleína            | 0,000031 | *        | 0,000087 | 0,000087 | *        | 0,000104 |
| Água                 | 0,663205 | 0,953400 | 0,123849 | 0,123849 | 0,778090 | 0,001915 |
| Metanol              | 0,002652 | 0,002945 | 0,002107 | 0,002107 | 0,013205 | 0,000038 |
| Glicerol             | 0,029918 | 0,043655 | 0,004386 | 0,004386 | 0,011280 | 0,003101 |
| Ácido Graxo          | 0,000315 | *        | 0,000902 | 0,000902 | 0,000108 | 0,001050 |

**Tabela 6.13 – Propriedades das correntes do processo (parte 11).**

| <b>Corrente</b>       |          |          |          |          |  |  |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|--|--|
|                       | 61       | 62       | 63       | 64       |  |  |
| T(°C)                 | 53,67    | 307,1    | 307,1    | 25,0     |  |  |
| P(kPa)                | 100,0    | 100,0    | 100,0    | 100,0    |  |  |
| Vazão Mássica (kg/h)  | 1069,0   | 22,84    | 1046,0   | 1046,0   |  |  |
| Vazão Molar (kmol/h)  | 3,738    | 0,1676   | 3,57     | 3,57     |  |  |
| <b>Fração Molar</b>   |          |          |          |          |  |  |
| Oleato de Metila      | 0,958529 | 0,411535 | 0,984214 | 0,984214 |  |  |
| Trioleína             | 0,000034 | *        | 0,000035 | 0,000035 |  |  |
| Água                  | 0,030405 | 0,535724 | 0,006677 | 0,006677 |  |  |
| Metanol               | 0,000339 | 0,005503 | 0,000097 | 0,000097 |  |  |
| Glicerol              | 0,009630 | 0,046854 | 0,007883 | 0,007883 |  |  |
| Ácido Graxo           | 0,001063 | 0,000384 | 0,001094 | 0,001094 |  |  |
| <b>Fração Mássica</b> |          |          |          |          |  |  |
| Oleato de Metila      | 0,993792 | 0,895422 | 0,995940 | 0,995940 |  |  |
| Trioleína             | 0,000104 | *        | 0,000106 | 0,000106 |  |  |
| Água                  | 0,001915 | 0,070823 | 0,000410 | 0,000410 |  |  |
| Metanol               | 0,000038 | 0,001294 | 0,000011 | 0,000011 |  |  |
| Glicerol              | 0,003101 | 0,031665 | 0,002478 | 0,002478 |  |  |
| Ácido Graxo           | 0,001050 | 0,000796 | 0,001055 | 0,001055 |  |  |

\*quantidade desprezível

## 7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são resumidos os tópicos que se revelaram relevantes na simulação do processo de produção de biodiesel: conversões, operação de lavagem, flashes, destilação e as aproximações feitas.

Para o sistema reacional foram adotados dois reatores de mistura perfeita, um para hidrólise e outro para esterificação, cujas dimensões foram adotadas a partir de uma simplificação do modelo cinético apresentado por Lima (2007). O dimensionamento adotado resultou em um reator de 10 m<sup>3</sup> com uma conversão de 99,98 % para a hidrólise e um reator de 20 m<sup>3</sup> com uma conversão de 99,90 % para a esterificação. Dado que o escopo do trabalho não contempla a análise de viabilidade econômica da planta simulada, o dimensionamento não considerou o arranjo de reatores em série, que poderia levar a uma redução de custos totais do processo.

O reaproveitamento do metanol foi conseguido mediante uma operação de destilação, após a corrente de saída do reator de esterificação ter passado por um vaso de flash no qual a fase aquosa contendo água e metanol foi removida. Na coluna de destilação foi observado que não havia aumento considerável na recuperação de metanol utilizando-se mais de 14 pratos teóricos, e para tal valor, a razão de refluxo foi de 19. A composição molar alcançada de metanol no produto de topo foi de 99,5 %, com recuperação de cerca de 99 %.

Para a etapa de lavagem foi escolhida a água devido à mesma possuir grande afinidade pelo metanol que por sua vez se distribui preferencialmente na fase glicerínica, conseguindo assim obter bons resultados na remoção das impurezas presentes no biodiesel. Na etapa posterior à de lavagem o biodiesel foi seco, passando assim por vasos de flash onde ele foi concentrado e a glicerina restante removida. A concentração molar na corrente final chega a 98,4 %.

Foi observado ao final da simulação que o modelo termodinâmico adotado, ao contrário do que se esperava, não atendeu às necessidades do sistema. O modelo UNIQUAC, não conseguiu prever a presença das duas fases no ELL do sistema água/oleato de metila/metanol. O que introduziu um erro nos resultados gerados pelo simulador.

Uma aproximação feita que também gerou erro, foi a consideração do óleo de soja como sendo exclusivamente composto pela trioleína. Sendo que a trioleína é apenas o segundo componente em maior concentração no óleo de soja, o triglicérido presente em maior quantidade no óleo é a trilinoleína.

Outro aspecto negativo da simulação foi a desconsideração das reações reversas para a hidrólise e esterificação. Isso fez com que as conversões calculadas para essas reações fossem por demais elevadas, não condizendo com a realidade.

## 8 CONCLUSÕES

Num primeiro momento foi feita a análise do projeto conceitual apresentado pelos orientadores, sendo então determinadas as etapas que se seguiriam durante o decorrer do projeto.

Dados cinéticos e de equilíbrio de fases foram obtidos por pesquisa bibliográfica, sendo que o modelo cinético foi simplificado, de modo a facilitar a análise. Além desta simplificação, o trabalho assume outras, como a representação do óleo de soja pela trioleína, a não-inserção do catalisador e a estimativa de alguns parâmetros binários do modelo termodinâmico pelo método UNIFAC-LLE.

O fluxograma preliminar proposto não pode ser assumido em sua totalidade, pois foram encontradas dificuldades para a simulação de alguns de seus equipamentos. Tal problema esteve relacionado às colunas de destilação reativas, as quais haviam sido propostas inicialmente. Nos seus lugares foram utilizados reatores CSTR seguidos por vasos separadores.

Após as modificações no fluxograma preliminar, o mesmo foi simulado no software HYSYS® para a validação técnica, o que consistia em atender às normas da ANP, Apêndice A1, quanto à composição da corrente de biodiesel. Tais normas foram atendidas com sucesso, a corrente final de biodiesel que segue para a estocagem chegou a possuir concentração de 98,4% de éster em base molar.

Por último foi feita a análise das principais variáveis de processo, tais como: a razão molar na entrada dos reatores, com excesso de água (hidrólise) e excesso de metanol (esterificação) para que o equilíbrio reacional fosse deslocado para a formação dos produtos da reação; as temperaturas das reações foram mantidas altas, pois assim favoreciam a cinética e as pressões elevadas para que as fases presentes nos reatores permanecessem no estado líquido. Os volumes encontrados para os reatores do processo, bem como a quantidade de pratos teóricos da coluna de destilação nos permitiram ter noção da dimensão dos principais equipamentos da planta.

As muitas aproximações feitas, principalmente no tocante aos dados cinéticos, tornaram os resultados imprecisos. Ainda que os cálculos no simulador tenham convergido, os números obtidos por ele não podem ser considerados para a implementação de uma

planta de biodiesel, havendo então a necessidade de mudanças na simulação para que a mesma possa ser validada.

## **9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros, poderia ser realizada uma análise mais minuciosa das condições operacionais dos equipamentos considerados na planta, de modo a otimizar parâmetros como consumo de utilidades, consumo de matérias-primas, conversão global do processo, pureza dos produtos, entre outros.

Vale ressaltar que não foi realizada uma análise de viabilidade econômica da planta simulada, que consideraria o comprometimento entre custos operacionais e de investimento, a fim de se obter um dimensionamento ótimo.

## 10 FONTES BIBLIOGRÁFICAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em fevereiro de 2012.

ARANDA, D.A.G.; REYES, Y. Tecnologias consagradas na Produção de biodiesel. Biocombustíveis de segunda geração. Relatório técnico para a empresa Finlandesa Jaakko Poyry Tecnologia Ltda. 2009.

BESSA, R. C.; DE PÁDUA, F. F. S.; GOMES, L. C. Projeto Preliminar de Planta de Produção de Biodiesel. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

BIODIESELBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acessado em março de 2012.

BRAGA, V. S. Preparação e caracterização de catalisadores de pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina. 2003.

CARVALHO, C.E.G.; PASTURA, A.M.; SCOFIELD, N.M.R.; BORGES, C.F., PIZARRO, L.E.; GONZALEZ, W.A. Transesterificação do óleo de soja através de catalisadores sólidos básicos suportados em nióbia. Biodiesel. 2004.

ENCARNAÇÃO, A.P.G.; ARANDA, D.A.G. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica. Dissertação de Mestrado 2008. Programa de Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ.

EUROPEAN BIODIESEL BOARD – EBB. Disponível em: <http://www.ebbeu.org>.

FOGLER, H. S. Elements of chemical reaction engineering. 2ª Ed. 1992.

GOES, T., ARAUJO, M., MARRA, R. Biodiesel e a sustentabilidade. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa. Disponível em: [http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho\\_biodiesel\\_11\\_de\\_janeiro\\_de\\_2010-versao\\_final.pdf](http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf).

GONÇALVES, R. G.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; ARAÚJO, P. M.; ARANDA, D. A. G. Estudo de catalisadores homogêneos na produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos. 13 ° Congresso Brasileiro de Catálise. 2005.

GONÇALVES, J.A.; ROCHA, L. L.L.; DOMINGOS, A. K .; JORDÃO, R.G.; JORDÃO, A.P.G.; ARANDA, D.A.G. Influência do tamanho da cadeia carbônica e do grau de insaturação dos ácidos graxos na esterificação sobre ácido nióbbico para a produção de biodiesel. Tese de Mestrado da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ. 2007.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC. Disponível em: <http://www.ipcc.ch>. Acessado em fevereiro de 2012.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. Disponível em: <http://www.iea.org>. Acessado em janeiro de 2012.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press. P. 12 – 18. 2005.

KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. Industrial Oils. v.12. p. 1103 – 1107. 2001.

LEE, M., LO, Y., LIN, H. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. Fluid Phase Equilibria 299, p. 180-190. 2010.

LIMA, L. L. Produção de Biodiesel a Partir da Hidroesterificação dos Óleos de Mamona e Soja. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

MA, F.; HANNA, M.A., Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. v.70.p.1-15. Lincoln - USA. 1999.

MENDES, A. P. A., COSTA, R. C. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. BNDES Setorial. n° 31, p. 253 – 280. Rio de Janeiro, Brasil. 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. Disponível em: [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br). Acessado em abril de 2012.

NATIONAL BIODIESEL BOARD – NBB. Disponível em: [www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org). Acessado em fevereiro de 2012.

OLIVEIRA, L. B. Biodiesel - combustível limpo para o transporte sustentável. COPPE/UFRJ. v.3, p.77-110. Rio de Janeiro - Brasil. 2001.

PERLINGEIRO, C. A. G., Engenharia de Processos. Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. São Paulo, Brasil. Editora Blucher. 2005.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL – PNPB. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br>. Acessado em março de 2012.

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: an overview. J. Braz. Chem. Soc. v.16, p. 1313-1330. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 2005.

SEBRAE. Cartilha do Biodiesel. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/Documentos.html>. Acessado em fevereiro de 2012.

SILVA, M.J; AUGUSTI, R.; SILVA, K. A.; ROBLES-DUTNHEFNER, P. Esterificação de ácidos graxos em fase líquida catalisada pelo heteropoliácido H3PW12O40 em sistemas homogêneos. Biodiesel. 2005.

SMITH, J. M., VAN NESS, H.C., ABBOTT M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. LTC, 5ª ed. 2000.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION – EIA. Disponível em: <http://www.eia.doe.gov>. Acessado em fevereiro de 2012.

## APÊNDICE A1

### Especificações do Biodiesel

| Características                             | Unidade            | Limite  |
|---|--------------------|---------|
| Massa específica a 20°C                     | kg/m <sup>3</sup>  | 850-900 |
| Viscosidade cinemática a 40°C               | Mm <sup>2</sup> /s | 3,0-6,0 |
| Teor de água, máx.                          | mg/kg              | 500     |
| Contaminação total, máx.                    | mg/kg              | 24      |
| Ponto de fulgor, mín.                       | °C                 | 100     |
| Teor de éster, mín.                         | % massa            | 96,5    |
| Resíduo de carbono                          | % massa            | 0,05    |
| Cinzas sulfatadas, máx.                     | % massa            | 0,02    |
| Enxofre total, máx.                         | mg/kg              | 50      |
| Sódio + potássio, máx.                      | mg/kg              | 5       |
| Cálcio + magnésio, máx.                     | mg/kg              | 5       |
| Fósforo, máx.                               | mg/kg              | 10      |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.     | -                  | 1       |
| Número de cetano                            | -                  | Anotar  |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C                 | 19      |
| Índice de acidez                            | mg KOH/g           | 0,5     |
| Glicerol livre, máx.                        | % massa            | 0,02    |
| Glicerol total, máx.                        | % massa            | 0,25    |
| Mono, di e triacilglicerol                  | % massa            | Anotar  |
| Metanol ou etanol, máx.                     | % massa            | 0,2     |
| Índice de iodo                              | g/100g             | Anotar  |
| Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.       | H                  | 6       |

